

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Дериглазова Мария Александровна

**«МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА
ОРГАНИЗМА ЖИТЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ ГОРОДОВ РОССИИ КАК ИНДИКАТОР
ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ»**

Специальность – 25.00.36 Геоэкология (науки о Земле)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор Рихванов Л. П.

Томск – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. КРАТКИЙ ОБЗОР РАБОТ В ОБЛАСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА	11
ГЛАВА 2. КРАТКИЙ ОБЗОР РАБОТ В ОБЛАСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА	17
ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНАЯ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....	25
3.1 Норильск.....	26
3.2 Новокузнецк	28
3.3 Новосибирск.....	31
3.4 Екатеринбург.....	33
3.5 Санкт-Петербург	35
3.6 Ростов-на-Дону	37
ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
4.1 Фактический материал исследования.....	43
4.2. Экспериментальные исследования	43
4.3 Лабораторно-аналитические исследования	45
4.3.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).....	46
4.3.2. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).....	48
4.3.3. Рентгенофазовая дифрактометрия.....	49
4.3.4 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	50
4.4. Обработка результатов исследований	50
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОЗОЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ.....	53
5.1 Геохимические особенности поведения элементов в процессе озоления костной ткани	53
5.2 Исследование возможности пересчета концентраций элементов из золы на сухое вещество	63
5.3 Изменение формы нахождения элементов в костной ткани при озолении	67

ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....	81
6.1. Геохимические особенности зольного остатка организма человека.....	81
6.2. Региональные геохимические особенности зольного остатка организма человека жителей различных городов России.....	98
6.2.1. Геохимические особенности ЗООЧ жителей городов с высоким уровнем промышленной (металлургической) нагрузки.....	106
6.2.2. Геохимические особенности ЗООЧ жителей городов с высоким уровнем смешанной (транспортной и промышленной) нагрузки.....	114
ГЛАВА 7. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....	125
7.1 Минеральный состав зольного остатка организма человека.....	125
7.2 Микроминеральный состав зольного остатка организма человека.....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	160

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) установлено, что здоровье человека на 20-25% зависит от состояния окружающей среды. Неблагоприятная экологическая обстановка и природные условия относятся к факторам, напрямую влияющим на ухудшение здоровья населения и увеличение сердечно-сосудистой и респираторной заболеваемости. По оценкам ВОЗ более 4 миллионов случаев преждевременной смерти в 2012 году связано с загрязнением атмосферного воздуха (ВОЗ, 2018). Кроме того, неблагоприятная окружающая среда рассматривается в качестве одной из причин возникновения мочекаменной болезни (Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, Полиенко, 2004; Голованова и др., 2007), кариеса и зубного камня (Кораго, 1992; Голованова и др., 2007; Берикашвили, 2010; Резниченко и др., 2015; Бельская, 2009 и др), патологий щитовидной железы (Денисова и др., 2011), органов дыхания (Денисова и др., 2016), онкологических (Бадман и др., 1988; Pawlikowski, 2011; Оганесян, 2014; Манжуров, Лежанин, 2015) и множества других заболеваний. Учитывая ежегодное увеличение темпов урбанизации и развития промышленности, ведущие к возрастанию загрязнения атмосферного воздуха, почв, поверхностных и подземных вод, фактор окружающей среды с каждым годом вносит всё больший вклад в заболеваемость населения.

Наряду с антропогенными, природные факторы могут стать причинами возникновения эндемических заболеваний, которые характерны для определенной местности. К числу таких заболеваний относится Уровская болезнь (Кашина-Бека), эндемический зоб, флюороз, мочекаменная болезнь и другие. Важность природного фактора в возникновении множественных патологий была отмечена В. И. Вернадским, его учениками и последователями (Вернадский, 1922, 1978; Виноградов, 1939, 1963; Ковальский, 1980; Ермаков, 2017 и др.). Развивая идеи биогеохимических провинций А. П. Виноградов, В. В. Ковальский и другие доказали, что для костной ткани людей и животных, проживающих в определённых биогеохимических провинциях характерно пониженное или повышенное накопление ряда элементов в организме, отражающее их содержание в окружающей среде. Таким образом, уже не вызывает сомнения тот факт, что житель конкретной территории является носителем определённого геохимического статуса или портрета, характеризующего территорию его проживания (Скальный и др, 2010; Афтанас и др., 2010, 2012, 2013, 2014; Крымова, 2008; Игнатова, 2010; Рихванов и др., 2017; Дериглазова и др., 2017 и др.). При этом данный статус зачастую является уникальным для жителей различных территорий, так как отражает воздействие на человека одновременно природных и антропогенных факторов. Изучение геохимического статуса населения является, на данный момент, одним из самых распространенных, доступных и эффективных индикаторов и позволяет оценить комплексное влияние множества факторов напрямую, чем и объясняется его выбор. В настоящее время

геохимический портрет (статус) населения определяется исходя из элементного анализа крови, волос, костной ткани, а также других биосубстратов местных жителей (Жук, Кист, 1990; Афтанас и др., 2010-2015, Барановская, 2011; Наркович, 2012; Скальный, 2018, и др.).

Исследования показывают, что костная ткань человека является долговременной депонирующей средой, чутко реагирующей на отклонения в составе среды обитания (Ковальский, 1980; Кораго, 1993; Крымова, Колкутин, 2007; Крымова, 2008, и др.). Все более очевидной становится связь между процессом физиологического и патогенного минералообразования в организме человека и геоэкологическими факторами окружающей среды (Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, Полиенко, 2004; Голованова, 2007, Бельская, 2009 и другие). Значительный интерес вызывает исследование отражения профессиональной деятельности в геохимических особенностях минеральных образований человеческого организма (Сокол, 2004). Учитывая тот факт, что на жителей крупных городов оказывает влияние синергетическое действие большого количества факторов, исследования подобного рода подчеркивают исключительную индикаторную роль органо-минеральных агрегатов организма человека для оценки комплексного влияния окружающей среды на неё.

Объектом исследования является зольный остаток организма человека (ЗООЧ) жителей 6 городов России (Норильск, Новокузнецк, Новосибирск, Екатеринбург, Санкт-Петербург, Ростов-на-Дону). В качестве предмета исследования рассматриваются региональные геохимические и минералогические особенности исследуемого материала.

Цель исследования состоит в изучении возможности использования зольного остатка организма человека в качестве индикатора геохимической обстановки среды обитания на примере некоторых городов России.

Задачи исследования:

1. Установить особенности поведения химических элементов в процессе высокотемпературного озоления костной ткани и оценить возможность пересчета концентраций элементов в золе на сухое вещество;
2. Изучить возможность использования зольного остатка для изучения геохимических особенностей исходного объекта;
3. Оценить среднее содержание и особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека жителей некоторых городов России;
4. Изучить минеральный состав зольного остатка организма человека и выявить формы нахождения элементов в нем;
5. Выявить региональные особенности накопления химических элементов и минерального состава ЗООЧ и установить их индикаторное значение для исследуемых городов.

Основные защищаемые положения:

Положение 1. При озолении костной ткани при температуре 1000-1100°C в ней происходит концентрирование Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, W, Au, Bi, U и улетучивание Br, Hg, Sn. Для некоторых элементов (Mg, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Cd, Sb, Ce, Pr, W, Pb и U) имеется возможность пересчета концентраций в золе костной ткани на сухое вещество. Микроминеральные фазы, найденные в составе озолённого материала, могут иметь первичный и вторичный генезис, однако и те, и другие отражают геохимическую специфику исходного материала.

Положение 2. Элементный состав зольного остатка организма человека отражает геохимические особенности окружающей среды и может быть использован в качестве индикатора геоэкологической обстановки изученных территорий. Геохимическая специфика зольного остатка организма человека в целом, а также жителей впервые изученных городов заключается в повышенных концентрациях следующих элементов:

ЗООЧ в целом: Au, P, Sb, Bi, Ag, Zn, Ca, Se, Ba, Cr, Cu, Zr, Ni;

Норильск: Er, Tm, Cs, Sm, Be, Zr, Y, Tb, Ho, Lu, Al, Pr, Dy, Gd, Ni;

Санкт-Петербург: Zn, Lu, Ag;

Екатеринбург: Br, Rb, Ni, Sr, Cd, Pb, Ba, Hf.

Положение 3. Главной минеральной фазой зольного остатка организма человека является гидроксилapatит, среди которого выделяются микроминеральные фазы 30 химических элементов, отражающие эколого-геохимическую специфику изучаемых территорий, в том числе

оксиды (Fe, Cu, Zn, Pb);

хлориды (K);

сульфиды и сульфаты (Ba, Fe, Zn);

фосфаты (Ce-La-Nd-Th (Норильск, Новосибирск));

силикаты (Zr (Норильск));

самородные металлы (Au (Новосибирск, Норильск), Pt (Норильск));

интерметаллические соединения (Fe-Ce (Новосибирск), Fe-As-Ni-Cu (Новокузнецк.), Nb-Ti-Sr (Санкт-Петербург), Pb-Sb-Ti (Санкт-Петербург), Th-Ag (Ростов-на-Дону), Bi-Zn (Екатеринбург)).

Фактический материал и методы исследования. В качестве фактического материала, использовавшегося при проведении исследования, выступают пробы зольного остатка организма человека, отобранные сотрудниками Томского политехнического университета (к.г.-м.н. Рыбина (Игнатова) Т.Н., профессор, д.б.н. Барановская Н. В.), а также автором лично. Всего было отобрано и изучено 127 проб ЗООЧ из 6 городов России (Новосибирск, Новокузнецк, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Санкт-Петербург, Норильск), а также 7 образцов

костной ткани животных (Свинья Домашняя (*Sus scrofa domestica*)) и человека из Томского района и Забайкальского края для проведения экспериментов по озолению.

В процессе исследования пробы ЗООЧ и костной ткани были проанализированы следующими аналитическими методами: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) для определения элементного состава исследуемого материала; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгенофазовая дифрактометрия для определения минерального состава и элементного состава микроминеральных фаз. Все исследования элементного состава образцов проведены в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам (МКХА НСАМ № 510-ЯФ «Определение микроэлементов в горных породах, рудах, почвах, донных отложениях, золах растений, углях и в твердых биологических материалах растительного и животного происхождения нейтронно-активационным методом», МУК 4.1.1483-03 «Определение содержания химических элементов в диагностических биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»).

Методом ИНАА, выполненным на базе Томского политехнического университета (Аттестат аккредитации RA.RU.21AB27 от 08.04.2015 Аналитики - с.н.с. Судыко А. Ф., Богутская Л. Ф), было проанализировано содержание 28 элементов в 170 пробах исследуемого материала. Данный метод анализа был выбран в качестве основного, так как является высокоточным, не требующим специфичной пробоподготовки и перевода образца в раствор. В дальнейшем полученные данные были дополнены результатами ИСП-МС. Определение массовых концентраций элементов методом ИСП-МС было проведено в Институте геохимии им. А. П. Виноградова, г. Иркутск (Аттестат аккредитации RA.RU.21ГП12 от 17.11.2015, аналитики Сандимирова Г.П., Пахомова Н.Н., Смирнова Е.В.), а также в ХАЦ «Плазма», г. Томск (Аттестат аккредитации RA.RU.516895 от 24.03.2016, аналитик Филипас Т.А.). Всего данным методом проанализировано 96 проб. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучено 70 проб, рентгенофазовой дифрактометрии – 16. Оба метода выполнены в лаборатории Отделения Геологии Томского политехнического университета под руководством к.г.-м.н. Ильенка С. С., к.г.-м.н. Соктоева Б. Р.

Степень достоверности представленных данных обеспечивается значительным количеством фактического материала, проанализированного точными и высокочувствительными методами анализа в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам. Правильность полученных результатов проверялась внешним и внутренним контролем, а также исследованием сходимости результатов, полученных с помощью различных

методов. Достоверность представленных в работе данных подкреплена глубиной проработки литературы по исследуемой теме.

Научная новизна.

1. Впервые установлена тенденция поведения химических элементов в процессе высокотемпературного (1000-1100°C) озоления костной ткани;

2. Изучена геохимическая специфика зольного остатка организма человека жителей следующих городов: Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Норильска. Уточнен спектр накапливающихся элементов в организме жителей Новокузнецка, Новосибирска, Ростова-на-Дону по сравнению с ранее проведенными исследованиями;

3. Выявлен минералогический состав исследуемого материала. Для ЗООЧ каждого изученного города найдены микроминеральные фазы различных элементов, которые не только подтверждают геохимические особенности изучаемого материала, но и отражают геоэкологические и геохимические особенности исследуемой территории.

4. Изучено изменение форм нахождения элементов в процессе озоления костной ткани, выявлен генезис ряда микроминеральных фаз, обнаруживающихся в озолённых пробах;

5. Показана индикаторная роль геохимической и минералогической специфики ЗООЧ для определения геоэкологической и ландшафтно-геохимической обстановки исследуемых территорий.

Практическая значимость. Полученные данные по геохимическому портрету жителей изученных городов могут быть включены в систему мониторинга состояния окружающей среды исследуемых территорий для создания благоприятной экологической обстановки.

В рамках развития идеи о биогеохимических провинциях и элементном статусе населения, полученные результаты могут быть использованы для создания базы данных, которая будет пополняться информацией об элементном составе различных биосубстратов местных жителей: крови, волос, ногтей, мочи и прочих.

Результаты исследования могут быть рекомендованы медицинским и исследовательским организациям для анализа региональной заболеваемости, прогнозирования её уровня, а также принятия мер для минимизации негативного воздействия окружающей среды на организм местных жителей.

Данные об элементном и минеральном составе зольного остатка организма человека, представленные в работе, могут использоваться в судебно-медицинской экспертизе для идентификации обнаруженных останков;

Материалы представленной работы были использованы для написания монографии «Очерки геохимии человека», которая на данный момент является наиболее современным и комплексным изданием по геохимическому исследованию организма человека;

Материалы, представленные в данной работе, частично используются для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Экология и природопользование» при проведении лекционных и практических занятий по курсам «Медицинская геология» и «Биогеология» в Томском политехническом университете.

Апробация работы и публикации. Результаты, полученные в рамках исследования и озвученные в диссертационной работе, были представлены на научных мероприятиях различных уровней – Международных, Всероссийских и региональных симпозиумах, конференциях, совещаниях, в том числе: «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2011-2019 гг.), «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2013-2015 гг.), «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (г. Абакан, 2015 гг.), «Проблемы минерального обмена в организме человека на территориях Арктической зоны» (г. Апатиты, 2017 г.), «MedGeo-2017» (г. Москва, 2017 г.), «Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании» (г. Москва, 2018), и других.

Основное содержание защищаемых в диссертации положений изложено в 27 публикациях, 4 из которых опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 3 – в журналах, индексируемых базами данных Scopus, Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 177 страницах, дополнена 85 рисунками и 31 таблицей. Представленная работа содержит 7 глав, а также введение и заключение, список литературы содержит 201 источник. Краткое содержание глав представлено ниже.

Глава 1 представляет собой краткий литературный обзор по имеющимся работам в области элементного состава организма человека, а также его зольного остатка.

В Главе 2 приводится описание имеющихся исследований в области биогеологии органо-минеральных агрегатов человеческого организма.

В главе 3 изложена краткая эколого-геохимическая характеристика исследуемых территорий (Норильска, Новокузнецка, Новосибирска, Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Ростова-на-Дону).

Глава 4 описывает материал и аналитические методы, использовавшиеся в ходе проведения исследования. В главе также представлена методика проведения эксперимента и обработки полученных данных.

В Главе 5 приводятся результаты экспериментального исследования по анализу поведения элементов при озолении костной ткани. В главе также представлены данные минералогических исследований, описывающие изменения, происходящие с материалом и микроминеральными фазами при озолении.

В Главе 6 приводятся данные исследований элементного состава проб зольного остатка организма человека. Выявлены основные геохимические особенности ЗООЧ жителей различных городов, а также показана их индикаторная роль.

В Главе 7 представлены данные рентгенофазовой дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Кроме основных минералогических характеристик исследуемого материала в главе также представлены региональные минералогические особенности ЗООЧ жителей каждого города, заключающиеся в наличии микроминеральных фаз различных элементов.

В заключении представлены основные выводы по работе.

Личный вклад автора заключается в отборе проб зольного остатка организма человека г. Норильска, пробоподготовке исследуемого материала, а также исследовании минералогических особенностей материала с помощью порошкового дифрактометра Bruker D2 PHASER и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S -3400N. Непосредственно автором проводилась работа по статистической обработке полученных данных с использованием программ Excel, Statistica, Eva и других. Формулировка защищаемых положений и подготовка текста диссертационной работы также выполнена лично автором под руководством научного руководителя.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю – Рихванову Л. П. за вовлеченность, а также ценные советы и наставления, полученные во время совместной работы на протяжении 8 лет. Особую признательность автор выражает научному консультанту, а также первому научному руководителю – Барановской Н.В. – за первые шаги в освоении выбранной области исследования. Отдельная благодарность выражается членам научного коллектива Отделения геологии ТПУ, а также других научных школ за содействие в проведении исследований – С.С. Ильенку, Б.Р. Соктоеву, Е.Г. Язикову, И.А. Матвеевко, Д.В. Юсупову, А. Изатулиной, С. Н. Путилину, В. М. Погребенкову, А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской, а также всем преподавателям за формирование научного подхода автора.

ГЛАВА 1. КРАТКИЙ ОБЗОР РАБОТ В ОБЛАСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

Человек с древних времен познает окружающую его среду: атмосферу, гидросферу, литосферу и биосферу. Осознавая связь компонентов геосфер, он постепенно приходит к выводу о своей тесной взаимосвязи с почвами, горными породами, водами и живым веществом планеты на всех структурных уровнях организации материи. Но несмотря на понимание того факта, что элементы и минералы играют огромную роль в жизни и здоровье людей, первые знания об элементном и минеральном составе организма человека и его взаимосвязи с окружающей средой стали появляться в науке сравнительно недавно (в конце XIX века).

В. И. Вернадский одним из первых заключил, что элементный состав живого вещества находится в тесной взаимосвязи с составом земной коры. На основе имеющихся исследований и своих данных он оценил содержание в живом веществе и организме человека около 40 элементов, предполагая, что более 70 входят в состав человеческого тела (Вернадский, 1992).

Активно поддерживая идеи учителя, А. П. Виноградов и В. В. Ковальский развивали теорию биогеохимических провинций. Работая в этом направлении, Биогеохимическая лаборатория СССР провела районирование территории по содержанию некоторых элементов в почвах, горных породах, растениях, воздухе, природных водах, организмах млекопитающих и человека (Рисунок 1.1). В ходе исследований было показано, что заболеваемость животных и человека некоторыми видами болезней напрямую зависит от состава окружающей среды (Ковальский, 1980).

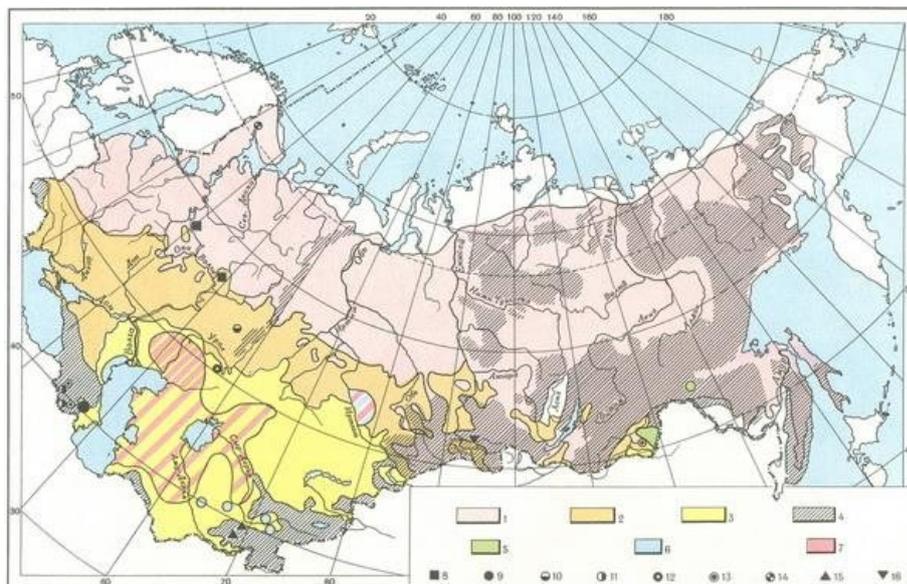


Рисунок 1.1 – Схематическая карта биогеохимического районирования СССР. (Составил В. В. Ковальский.) Зоны: 1 - таежно-лесная нечерноземная; 2 – лесостепная и степная черноземные; 3 – сухостепная, пустынная и полупустынная; 4 – горные; зональные биогеохимические провинции: 5 – обогащенные Sr, бедные Ca; 6 – бедные Cu, богатые Mo и сульфитами; 7 – богатые B; 8 – бедные J и Co; аazonальные биогеохимические и (некоторые

горные) провинции: 9 — богатые Co; 10 — богатые Cu; 11 — богатые Mo; 12 — богатые Ni; 13 — богатые Pb; 14 — богатые F; 15 — богатые Ca и Sr; 16 — богатые Se

Постепенно увеличивался интерес к изучению влияния окружающей среды непосредственно на организм человека. Однако средний состав человеческого тела до сих пор оставался неизвестным. В связи с этим вторая половина XX века была посвящена поиску идеального материала для исследования элементного состава организма человека. Используемый объект должен не только отражать состав человеческого тела, но и быть индикатором региональной геохимической обстановки, отражать возможное влияние среды обитания. Таким объектом стала зола человеческого тела, которая активно использовалась для оценки естественного содержания радиоактивных изотопов в организме человека (Sievert, 1951, Krebs, 1954, Hursh, Gates, 1950, Hursh, 1957, Palmer, Queen, 1956). С помощью данного материала была установлена концентрация Ra^{226} в человеческом теле, а также оценена его естественная радиоактивность. Зола активно использовалась для выявления воздействия радиационных факторов на организм человека. Однако недостатки используемых методов и методик привели к значительным отличиям в полученных результатах. Вследствие этого данный материал не использовался для эколого-геохимических исследований в течение многих лет.

В связи с зарождением биоминералогии во второй половине XX века стали появляться работы по изучению микроэлементного состава человеческой кости. Многочисленными исследованиями различных образцов костной ткани было установлено содержание основных компонентов, которое оказалось практически неизменным и мало отличалось по данным различных авторов (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Содержание основных компонентов в костной ткани человека.

Элемент	Содержание в сухой обезжиренной кости, % (Betts et al., 1981)	Содержание в сухой, обезжиренной кости, % (Zipkin, 1970)	Содержание в золе кости, % (Zipkin, 1970)	Содержание в сухой кости, % (Герк и др., 2015)
Ca	24	22,5	39,4	-
P	11,2	10,3	18,0	-
Ca/P	2,1	2,2	2,2	0,9
CO ₂	3,9	3,5	6,1	-
Na	0,5	0,52	0,91	0,44
Mg	0,3	0,26	0,46	0,19
Cl	0,01	0,11	0,19	-
K	0,2	0,09	0,16	0,06
F	0,5	0,05	0,09	-

Несмотря на то, что первые работы по составу костной ткани ограничивались узким перечнем основных определяемых элементов (Ca, P, Na, Mg, K, Cl, F), дальнейшие исследования значительно расширили этот список, дополнив его тяжелыми металлами,

редкоземельными и радиоактивными элементами. В 1972 году А. В. Авакян установил в межпозвоночном диске наличие 15 элементов (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Mn, Ti, Cu, Sr, Li, P, Cr, Zn) и еще 5 элементов (Ni, Pb, Ag, B, Zr) были установлены в единичных пробах, отражая индивидуальные особенности исследуемых лиц (Кораго, 1992). Понимание того факта, что костная ткань является долговременным депонирующим объектом в организме человека, только усилило интерес к микроэлементному составу изучаемой ткани. В свете развития ядерной энергетики значительно увеличились исследования в области накопления радиоактивных элементов в кости. Показано, что такие элементы и изотопы как U^{6+} , Pu^{6+} , Sr^{90} , Sr^{89} , Ba^{131} , Ca^{45} , Ca^{47} , Ra^{226} , Y^{90} полностью откладываются в костной ткани (Скоблин и др., 1968). Содержание микроэлементов по отношению к основным компонентам костной ткани используется на современном этапе для индикации патологических процессов, происходящих в кости, в также выявления других воздействующих факторов (Лемешева, 2009, Darrah et al, 2013). Особенно активно для этого используют Ca/P, Ca/Sr, Ba/Ca отношения и другие.

Со временем список изученных микроэлементов в костной ткани расширился с 15 до 50 и продолжает увеличиваться (Кораго, 1992, Крымова, Колкутин, 2007; Крымова, 2008; Harkness et al, 2019). Вопреки незначительной вариабельности содержания основных компонентов, диапазоны концентрации микропримесей значительно отличаются по данным различных авторов. Исследования установили, что основными факторами, воздействующими на изменчивость содержаний микрокомпонентов, являются возраст, наличие патологий, образ жизни, диета, а также регион проживания исследуемых лиц (Кораго, 1992, Крымова, 2008).

Элементный состав костной ткани человека стал использоваться не только для выявления индивидуальной патологии развития, но и для прогнозирования региональной заболеваемости с учетом воздействия геохимических и экологических факторов окружающей среды. Воздействие факторов среды обитания на элементный состав костной ткани настолько велико, что появляются работы по изучению возможности идентификации места проживания человека на основании элементного состава костной ткани (Крымова, Колкутин, 2007; Крымова, 2008.). Данная методика, разработанная совместно с криминалистами, основывалась на изучении останков людей, проживающих в различных регионах. Исследование показало, что содержание легких элементов (H+C+O+N), а также Na, Si, P и Ca в костной ткани человеческих останков позволяет идентифицировать пол, возраст и длину тела индивида, Sr, Zn, Cu, Mn, Pb – природную зону проживания, тогда как Zn, Cu, Pb, Mn, Sr, Ba, Cr, Cd, Ce, Co, Ni, Mg, Ra, U и некоторые другие – экологические и локальные условия среды обитания (Крымова и др., 2007, Крымова, 2008).

Доступность и простота отбора проб способствовали активному изучению элементного состава крови (Iyengar et al, 1978, Nakahara et al, 1979, Zhuk et al, 1988), волос (Kist, 1991, Zhuk,

1990, 1999), мочи (Katzenberg, Krouse, 1989, Schierl et al, 1998) детей и взрослых. Данные субстраты зарекомендовали себя в качестве индикаторов геохимической обстановки окружающей среды, а также патологических состояний, однако не всегда точно отражали элементный состав всего человеческого организма. Так, содержание элементов и их производных в крови (плазма, сыворотка, эритроциты, лейкоциты) признано хорошим индикатором содержания F, K, Mg, Fe, Cu, Mn, Mo в организме человека. Выделение с мочой F, J, Ca и Mg достаточно точно определяет содержание данных элементов в органах и тканях, а содержание Cr, Mo, Se и Zn в волосах достоверно контролирует особенности их накопления или дефицита у индивида в целом (Авцын, 1991, Циммерманн, 2006.). Данные объекты активно используются для современных исследований в геохимии, экологии и медицине. На основе имеющихся данных по содержанию элементов волосах взрослых и детей группой авторов проведена большая работа по составлению Атласа элементного статуса населения России (Афтанас и др, 2010).

В конце XX века динамично нарастали исследования элементного состава почечных (Юргенсон, 1979), мочевых (Флеровский, 1965, Полиенко, 1986 и др.), слюнных (Грохальский, Файзуллаев, 1982, Голованова, 2008, Бельская, 2009 и др.) камней и других патогенных органо-минеральных агрегатов человеческого тела. Несмотря на то, что основной целью подобных работ было установление причин образования патологии и снижение заболеваемости, полученные результаты показали способность данных объектов быть маркером состава среды обитания человека (Голованова и др., 2007, Севостьянова, 2004, Сокол и др., 2007), а также его профессиональной деятельности (Сокол и др., 2004). Уже в конце прошлого века было установлено, что мочевые камни жителей различных регионов близки по составу, но отличаются по микроэлементным примесям (Кораго, 1991). Кроме того, отчетливо прослеживалось различие микроэлементного состава уrolитов сельских и городских жителей в сторону увеличения содержаний у последних (Полиенко, 1986). Позднее группой ученых отмечено повышенное накопление в почечных камнях Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni у жителей металлургических районов, Ga – в районах распространения предприятий угледобычи и энергетики, использующих челябинские угли (Сокол и др., 2007).

В связи с появлением новых аналитических методов анализа резко увеличивается число исследований в области микроэлементного состава отдельных органов и тканей организма человека (Кудряшов, Серебряков, 2003; Фронтасьева, 2011). В данном направлении значительны работы по оценке содержания одного или нескольких элементов в ряде биосубстратов человеческого тела, что позволяет проследить возможные пути поступления и выведения, а также органы-концентраторы, в которых происходит накопление элемента (Рихванов и др., 2008). Имеются труды по определению содержания Cs и Rb практически в

каждом органе и ткани человеческого организма (Yamagata, 1962). Известны исследования по изучению содержаний целого ряда элементов в отдельных органах и тканях организма человека: почка, печень, желудок, легкие и других (Yoshinaga et al, 1989; Gerhardsson et al, 2002; Лузанова и др., 2014 и другие). Исследования подобного рода продолжают и в настоящее время: Игнатовой Т. Н, Рихвановым Л. П., Барановской Н. В. получены уникальные результаты по содержанию широкого перечня элементов в золе органов и тканей человека (Игнатова, 2009, Рихванов и др., 2011, Барановская и др., 2015). Изучение элементного состава отдельных биосубстратов показало, что каждый орган в организме человека и животных избирательно накапливает определенные элементы (Игнатова, 2010, Скальный и др., 2016 и другие).

Однако, несмотря на то, что содержание элементов во многих органах и тканях активно изучалось, практически отсутствовали данные о содержании этих элементов во всем организме человека. На данный момент наиболее полными остаются данные по содержанию элементов в организме условно здорового человека, представленные в докладе рабочей группы комитета МКРЗ («Человек...», 1977). Доклад представляет информацию о содержании широкого перечня элементов во всем организме человека, а также его отдельных органах и тканях. Позднее также предпринимались попытки оценки содержаний элементов во всем человеческом теле. Одной из значимых работ в этой области, объединившей многолетние исследования микроэлементного состава органов и тканей человека различных авторов, стала монография «Микроэлементозы человека» (Авцын и др., 1991). Совокупные данные по содержанию элементов в организме человека по данным различных авторов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Содержание некоторых элементов в организме человека

Элемент	Количество, во всем теле, г («Человек...», 1977)	Количество в костной ткани, % («Человек...», 1977)	Количество во всем теле человека по другим данным, г: ^a - (Aggett, 1985) ^b -(Авцын и др., 1991)
Кислород	43000	28,5	
Углерод	16000	36	
Водород	7000	-	
Азот	1800	4,3	
Кальций	1000	17	
Фосфор	780	6,7-7,1	
Сера	140	-	
Калий	140	0,21	
Натрий	100	1	
Хлор	95	0,09	
Магний	19	$(7-17) \cdot 10^{-2}$	
Кремний	18	$17 \cdot 10^{-4}$	
Железо	4,2	$(0,03-3,8) \cdot 10^{-2}$	4-5 ^a
Фтор	2,6	0,2-1,2	
Цинк	2,3	$(0,75-1,7) \cdot 10^{-2}$	1-2 ^a 1,5-2 ^b

Окончание Таблицы 1.2

Рубидий	0,32	$(0,1-5)*10^{-4}$	
Стронций	0,32	$(0,36-1,4)*10^{-2}$	
Бром	0,2	$6,7*10^{-4}$	
Свинец	0,12	$(3,6-30)*10^{-4}$	
Медь	0,072	$(1-26)*10^{-4}$	0,08-0,12 ^a 0,1-0,2 ^b
Алюминий	0,061	$(4-27)*10^{-4}$	<0,05 ^b
Кадмий	0,050	$1,8*10^{-4}$	
Бор	<0,048	$(1,1-3,3)10^{-4}$	0,02 ^b
Барий	0,022	$(3-70)*10^{-4}$	
Олово	0,017	-	
Марганец	0,012	$(0,2-100)*10^{-4}$	0,012-0,02 ^a 0,01-0,02 ^b
Йод	0,013	$2,7*10^{-5}$	0,01-0,02 ^a 0,02-0,03 ^b
Никель	0,010	$<0,7*10^{-4}$	
Золото	<0,010	$0,016*10^{-4}$	
Молибден	<0,0093	$<7*10^{-5}$	<0,01 ^a
Хром	<0,0018	$(0,1-33)*10^{-4}$	<0,006 ^a
Цезий	0,0015	$(13-52)*10^{-7}$	
Кобальт	0,0015	$(0,01-0,04)*10^{-4}$	
Уран	0,00009	-	
Бериллий	0,000036	$3*10^{-7}$	0,000011 ^b
Радий	$3,1*10^{-11}$	$4*10^{-13}$	
Селен			0,014 ^a

В настоящее время исследование элементного состава золы всего организма человека было возобновлено. Диссертация Игнатовой Т. Н. (Игнатова, 2010) положила начало новому этапу исследований зольного остатка организма человека.

Приведенный выше обзор работ в области элементного состава организма человека не охватывает абсолютно все труды, представленные в данной сфере, но демонстрирует возросший интерес исследователей к данной проблеме. Тем не менее, остается ряд вопросов, решение которых требует участия специалистов из различных сфер. Например, до сих пор не оценено содержание в теле человека многих редких, редкоземельных и радиоактивных элементов, а также не установлена их физиологическая и патологическая роль в процессе онтогенеза. Кроме того, мало исследована степень влияния техногенных факторов на элементный состав организма человека и последствия данного влияния.

Обширный список нерешенных вопросов не ограничивается приведёнными, однако их решение поможет значительно пополнить знания в области геоэкологии, биогеохимии, медицины и многих других наук.

ГЛАВА 2. КРАТКИЙ ОБЗОР РАБОТ В ОБЛАСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

В отличие от элементного, минеральный состав организма человека стал предметом исследований во второй половине XX века, в связи с появлением и развитием нового направления в науке – биоминералогии. Впервые вопросами биоминерализации занялась группа ученых из ФРГ под руководством Г. Эрбена. Со временем исследования подобного рода появились во многих странах: в Японии (К. Вада, Н. Ватабе, Ю. Ямада, Е. Ербер и др.), США (Д. Мак-Коннел, М. Креншоу и др), Швеции (Х. Мутвеи) и многих других. Новое направление минералогии уделяло особенное внимание взаимодействию органического и минерального вещества в процессе образования и роста минералов. Исследователи, работающие в области биоминералогии, особенно подчеркивают тот факт, что формирование минеральных агрегатов в живом веществе происходит при условиях, приближенных к атмосферным, в отличие от процесса формирования минерала в абиогенной среде, требующего зачастую высокой температуры и давления. А. А. Кораго отмечает, что магнетит, образующийся в метаморфических и магматических глубинных породах, гидротермальных месторождениях и скарнах, также широко распространен в живых организмах, где создание условий, подобных абиогенным, невозможно. Ученый утверждает, что особую роль в процессе формирования биоминералов в живом веществе играет клетка, позволяющая, благодаря свойству полупроницаемости, накапливать элемент в количествах необходимых для образования собственных минералов (Кораго, 1992).

Исследование минералов в организме человека началось с физиогенных (естественно образованных) минеральных агрегатов, таких как кости и зубы.

Костная ткань представляет собой наиболее крупный органо-минеральный агрегат в организме человека, составляющий около 7,2 % от всей массы тела человека («Человек...», 1977). Многочисленные исследования показывают, что наиболее приближенным к минеральному составу костной ткани является гидроксилapatит (Ньюман, Ньюман, 1961, Zipkin, 1970, Betts et al, 1981, Прохончуков, Жижина, Тигранян, 1984, Кораго, 1992, Boskey, 2007 и другие). Наряду с кристаллической формой в костной ткани присутствует некоторое количество аморфного фосфата кальция. Изучение морфологии основного костного минерала показывает, что гидроксилapatит представлен пластинчатыми или палочковидными кристаллами размером от единиц до 20-36 нм по разным измерениям (Ньюман, Ньюман, 1961, Betts et al, 1981), однако их форма и размеры значительно меняются в зависимости от влияния различных факторов. Тем не менее, общая площадь поверхности кристаллов гидроксилapatита в организме человека оценивается примерно в 2000 км², что позволяет поддерживать тесную

взаимосвязь между костной тканью, биологическими жидкостями и органической составляющей (Кораго, 1992).

Несмотря на то, что костная ткань приближена к формуле идеального гидроксилapatита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), в организме человека она никогда не достигает её за счет включения в состав различных изоморфных примесей. При этом минералы в организме человека представляют собой подвижные системы, изменяющие свой состав в зависимости от различных факторов (Кораго, 1992). В качестве основных примесей в составе гидроксилapatита костной ткани рассматриваются карбонат-ион, который замещает гидроксил- или фосфат-ион, а также ионы фтора, хлора, магния, калия, натрия, которые в ряде случаев могут замещать кальций. Учитывая химические свойства элементов, такие ионы как Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , As^{5+} , Si^{4+} , V^{5+} , S^{6+} , Sb^{5+} , Al^{3+} , U^{3+} , Ce^{3+} также могут входить в состав гидроксилapatита (Ньюман, Ньюман, 1961, Кораго, 1992, Skinner, 2013). Наиболее частые модификации костного минерала представлены в синтезированной формуле биоapatита: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}[\dots])_{10}(\text{PO}_4, \text{HPO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{CO}_3, \text{O}, [\dots])_2$, где квадратные скобки указывают на возможное наличие других ионов, замещающих представленные (Skinner, 2013). Общеизвестными факторами, влияющими на изменения состава, строения и свойств костного минерала, являются возраст, наличие патологий, диета, а также геохимические особенности окружающей среды. Известно, что совершенство формы кристаллов, а также количество кристаллического фосфата кальция повышается с возрастом (Smith, Smith, 1976, Betts et al, 1981), тогда как Ca/P отношение в костной ткани снижается, начиная с возраста 46 лет. При этом содержание Si, Mg и S практически не меняются с возрастом (Pawlikowski, 1994). Рядом авторов также установлено изменение характеристик гидроксилapatита при ухудшении условий жизни человека (Кораго, 1993, Крымова, 2008 и др.).

Особое внимание в биоминералогии было уделено механизму роста кости в организме человека. Исследователями показано, что данный процесс начинается с постепенного перемещения ионов фосфора из раствора, находящегося в системе проводящих каналов костной ткани (гаверсовых каналов) в тонкую водную пленку на поверхности кристалла апатита. Затем ионы перемещаются из гидратного слоя на поверхность кристалла, со временем полностью переходя внутрь кристаллической решетки. При этом отмечается тесная взаимосвязь минеральной части кости с раствором (Ньюман, Ньюман, 1961,). Установлено, что на полное обновление всех клеток костной ткани и смены ее состава, как органического, так и минерального, потребуется от 10 до 50 лет, в зависимости от типа кости («Человек...», 1977, Кораго, 1992).

Кроме костной ткани значительное внимание уделяется и другим физиогенным минеральным образованиям в организме человека – зубной эмали и дентину. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что минеральная часть зубной эмали человека

также представлена гидроксилapatитом. Однако, в эмали этот минерал, в отличие от кости хорошо окристаллизован. В зубной эмали выявлены и другие кристаллические фазы: витлокит, брушит, октокальций фосфат (Голованова, 2008). Отмечены и фазовые превращения в эмали с возрастом человека в следующей последовательности: β -трикальцийфосфатдигидрат – октокальцийфосфат - β -трикальцийфосфат – гидроксилapatит, последний фиксируется в зубной эмали взрослого человека (Грохальский, Файзуллаев, 1982, Кораго, 1992).

Наряду с физиогенными, внимание ученых привлекли и патогенные минеральные образования, находящиеся в кровеносной системе и сердце (кардиолиты), легких (пульмолиты), мышцах (остеолиты), злокачественных образованиях соединительной ткани, кожи и лимфатических узлов (туморолиты), хрящах (остеохондролиты), мозге (мозговой песок), на коже (минеральные выцветы), в носу (ринолиты) и другие (Рисунок 2.1). Исследования показали, что данные минеральные агрегаты в основной массе сложены апатитом и гидроксилapatитом с некоторым количеством органического вещества (Pawlikowski, 1994, 1998, 2011 и другие). При дальнейших исследованиях список найденных минералов был значительно расширен (таблица 2.1).



Рисунок 2.1 – Физиогенные и патогенные органо-минеральные агрегаты в организме человека

Данные М. Павликовского о минералообразовании в тканях сердечно-сосудистой системы дополнили исследования Л. М. Ламановой. При изучении тканей кровеносной системы (клапаны, коронарные сосуды, ткани миокарда, перикарда, эпикарда и др.) людей с сердечно-сосудистыми заболеваниями были обнаружены следующие минеральные образования: зерна

оксидов железа (магнетит, гематит), хрома, титана, гидроксилapatит (с примесями ионов Mg^{2+} , Na^+ , Sr^{2+} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} в кристаллической решетке), а также кварц, опал и кальцит (Ламанова, Борозновская, 2010).

Минеральные зерна, найденные в легких человека (пульмолиты), крайне распространены в местах, отличающихся повышенной запыленностью. Кроме общераспространенного апатита с примесью группы CO_3^{2-} , а также кальцита, в составе данных патологий зачастую обнаруживаются минеральные частицы кварца, асбеста, угля, талька, каолинита, барита а также оксиды железа и другие, попавшие в легкие при вдыхании загрязненного данными частицами воздуха (Мак-Коннел, 1985; Кораго, 1992; Fibini, Fenoglio, 2007). Нами также установлено ингаляционное поступление в организм человека минеральных зерен циркона и монацита, обнаруженных в зольном остатке организма жителей г. Норильска (Рихванов и др, 2017; Дериглазова, Рихванов, 2017; Дериглазова и др., 2019)

В современной биоминералогии распространено изучение патогенных органо-минеральных агрегатов (ОМА) ротовой полости – зубных и слюнных камней. Минералогические исследования показывают, что наряду с основным минералом (апатит) в составе патогенных агрегатов ротовой полости встречается также брушит, октакальций фосфат, витлокит, реже оксалаты и карбонаты кальция. Сравнение ОМА ротовой полости патогенного и физиогенного генезиса – эмаль, дентин с зубными и слюнными камнями – показывает, что камни имеют более разнообразный состав (Грохальский, Файзуллаев, 1982; Голованова, 2008; Бельская, 2009).

Изучение желчных камней, образующихся в желчных протоках, показывает большое количество органической составляющей в их составе. Из неорганических соединений в желчных камнях встречались такие минералы, как фатерит, арагонит, кальцит, карбонатапатит, гидроксилapatит, хлорит натрия (галит), витлокит и аморфное вещество (Юргенсон, Мироненко, 1979; Голованова, 2008).

Из всех патогенных минеральных агрегатов особое внимание уделялось исследованию минералогии мочевых и почечных камней – уролитов и нефролитов, в составе которых обнаруживаются самые различные минералы. Среди наиболее часто встречающихся – уэвеллит, уэдделит, струвит, апатит, витлокит, брушит и ньюберит (Флеровский, 1965; Единый и др., 1976, Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, 2004; Голованова, 2008).

Среди наименее изученные минеральных образований человеческого организма – мозговой песок и минеральные выцветы на коже. Исследования мозгового песка показывают, что он представляет собой микроскопические зерна апатита в эпифизе мозга человека и животных и, вероятно, является физиогенным ОМА, хотя его функция до сих пор неизвестна. Неизвестен и генезис минеральных выцветов на коже, описанных М. Павликовским. Однако

известно, что данные минеральные образования характеризовались выделением металлов – Ag, Zn и прочих (Кораго, 1992).

В 80-х годах прошлого века Д. Мак-Коннелом была опубликована обзорная статья, включающая 35 минералов, обнаруженных в организме человека. Кроме вышеописанных минералов, встречающихся часто в органо-минеральных агрегатах, автор выделяет такие как асбест, барит (обнаружен в легких литейщика), галит, гипс, коалинит, кварц, киноварь (обнаружена в опухоли кожи над татуировкой), опаловидный кремнезем, тальк, торинит (обнаружен в селезенке и печени после введения торийсодержащего препарата) и некоторые другие (Мак-Коннел, 1985). Полный список найденных минералов в организме человека, дополненный данными современных исследователей, представлен ниже (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Сводная таблица минералов и некоторых веществ, найденных в организме человека, по данным различных исследователей.

Система, орган или ОМА содержащий минерал	Название минерала	Источник	Формула
Кости	Гидроксилапатит с примесью ионов CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , F^- , Cl^- и других. Аморфный фосфат кальция	Ньюман, Ньюман, 1961; Прохончуков, Жижина, Тигранян, 1984; Кораго, 1992; Boskey, 2007; Skinner, 2013;	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Зубы, эмаль, дентин	Гидроксилапатит с примесью ионов CO_3^{2-} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- Витлокит Брушит Октокальцийфосфат β -трикальцийфосфат	Грохальский, Файзуллаев, 1982; Кораго, 1992;	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{4.5}\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Зубные, слюнные камни	Апатит Брушит Октокальцийфосфат Витлокит Оксолат кальция Карбонат кальция	Грохальский, Файзуллаев, 1982; Мак-Коннел, 1985; Голованова, 2008; Бельская, 2009;	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{4.5}\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH})(\text{PO}_4)_6$ CaC_2O_4 CaCO_3

продолжение таблицы 2.1

Желчные камни	Фатерит Арагонит Кальцит Карбонатапатит Гидроксилапатит Галит, Витлокит	Юргенсон, Мироненко, 1979; Голованова, 2008;	CaCO ₃ CaCO ₃ CaCO ₃ Ca ₅ (PO ₄ , CO ₃) ₃ Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) NaCl Ca ₉ Mg(PO ₃ OH)(PO ₄) ₆
Кровеносная система	Гидроксилапатит Апатит с примесью иона CO ₃ ²⁻ Оксиды титана Оксиды хрома Магнетит Гематит Кварц Опал Кальцит Тальк	Pawlikowski, 1994, 1998; Ламанова, 2010;	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) Ca ₅ (PO ₄) ₃ TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂ CrO, Cr ₂ O ₃ , CrO ₂ , CrO ₃ Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃ SiO ₂ SiO ₂ ·nH ₂ O CaCO ₃ Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Легкие	Апатит с примесью иона CO ₃ ²⁻ Кальцит Барит* Тремолит* Актинолит* Антигорит* Коалинит* Кварц* Тальк* Оксиды железа* Асбест* Уголь*	Мак-Коннел, 1985; Кораго, 1992; Fibini, Fenoglio, 2007;	Ca ₅ (PO ₄) ₃ CaCO ₃ BaSO ₄ Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ (OH) ₂ Mg ₆ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈ Al ₄ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₈ SiO ₂ Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₄ O ₅
Мышцы	Апатит (с примесью иона CO ₃ ²⁻)	Кораго, 1992;	Ca ₅ (PO ₄) ₃
Злокачественные образования	Кальцит Апатит Киноварь	Кораго, 1992; Pawlikowski, 2011; Мак-Коннел, 1985;	CaCO ₃ Ca ₅ (PO ₄) ₃ HgS
Мозг	Апатит	Кораго, 1992;	Ca ₅ (PO ₄) ₃
Печень, селезенка	Торианит	Мак-Коннел, 1985;	ThO ₂

окончание таблицы 2.1

Мочевые и почечные камни	Уэвеллит Уэдделлит Струвит Гидроксилapatит Карбонат-апатит Ньюберит Брушит Витлокит Фатерит Магнетит Гематит Гётит Лепидокрокит Гипс Металлическая стружка Сферулы металлического Cr Si-Fe частицы Cr ₂ O ₃ Пластмасса	Флеровский, 1965; Единый и др., 1976; Мак-Коннел, 1985; Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, 2004; Сокол, 2004; Голованова, 2008;	CaC ₂ O ₄ * H ₂ O CaC ₂ O ₄ * 2H ₂ O (NH ₄)MgPO ₄ * 6H ₂ O Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) Ca ₅ (PO ₄) ₃ (CO ₂) Mg(PO ₃ OH) * 3H ₂ O Ca(PO ₃ OH) * 2H ₂ O Ca ₉ Mg(PO ₃ OH)(PO ₄) ₆ CaCO ₃ FeO·Fe ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ FeO(OH) FeO(OH)
--------------------------	--	---	--

*Примечание: * - обнаружение данных минералов в легких показывает их экзогенное поступление в организм человека из окружающей среды с пылью при вдыхании*

Для современного этапа развития биоминералогии, как и для всей науки, характерна её интеграция с медициной, геологией, геоэкологией. Все более очевидной становится связь между процессом физиологического и патогенного минералообразования и геоэкологическими факторами окружающей среды (Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, Полиенко, 2004; Сокол, 2004, Голованова, 2007, Бельская, 2009, Дериглазова, 2019). Данный факт подчеркивает индикаторную роль органо-минеральных агрегатов для оценки влияния окружающей среды на организм человека. Исследованиями показана индикаторная роль почечных камней, отражающих не только состав окружающей среды, но и влияние профессиональной деятельности. Так, в составе нефролитов, обнаруженных в организме токаря, найдены металлическая стружка, сферулы металлического хрома, частицы Si-Fe сплавов, абразивного материала (Cr₂O₃), а также пластмасс (Сокол, 2004) .

Приведенный литературный обзор в области биоминералогии показывает возрастающий интерес к исследованию процесса физиологического и патологического минералообразования в теле человека. За 50 лет биоминералогических исследований было изучено большое количество минералов, формирующихся в самых разных системах и органах. Учитывая уникальность процесса минералообразования в живом организме, а также тесную взаимосвязь ОМА с факторами окружающей среды, можно сделать вывод об индикаторной

роли минеральных образований в организме человека. Таким образом, элементный и минеральный состав данных органо-минеральных агрегатов может стать источником информации о состоянии окружающей человека среды и её влиянии на организм человека.

ГЛАВА 3. КОМПЛЕКСНАЯ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Выбор территорий для изучения определялся, в первую очередь, наличием в исследуемых городах функционирующих специализированных учреждений по сжиганию человеческих тел – крематориев. Кроме того, были приняты во внимание и другие факторы, обосновывающие выбор данных территорий: природно-климатические, геологические и геоэкологические особенности, промышленная специализация, а также количество жителей, проживающих в данном городе. Таким образом, для выполнения исследований было выбрано 6 различных городов России: Норильск, Новокузнецк, Новосибирск, Санкт-Петербург, Екатеринбург и Ростов-на-Дону (рисунок 3.1).



Рисунок 2.1 – Положение исследуемых территорий на карте России

Все исследуемые территории могут быть сгруппированы по следующим признакам:

1. по численности населения: до 1 млн. человек (Норильск, Новокузнецк), более 1 млн. человек (Ростов-на-Дону, Екатеринбург, Новосибирск, Санкт-Петербург);
2. по основным источникам загрязнения атмосферы: выбросами автомобильного транспорта (Ростов-на-Дону, Екатеринбург, Санкт-Петербург), промышленными выбросами (Новосибирск, Новокузнецк, Норильск);
3. по специализации промышленности: металлургическая (Новокузнецк, Норильск), многопрофильная (Ростов-на-Дону, Новосибирск, Екатеринбург, Санкт-Петербург).

Несмотря на имеющиеся различия, для всех исследуемых городов характерно наличие металлургических предприятий на территории города, а также значительный вклад

предприятий теплоэнергетики в загрязнение атмосферного воздуха. Краткое сравнение исследуемых территорий представлено в таблице 3.1.

3.1. Норильск

Город Норильск, расположенный на полуострове Таймыр, является крупным экономическим центром Красноярского края. Совместно с городами-спутниками Талнах и Кайеркан, а также поселками Оганер и Снежногорск образует единое муниципальное образование, город Норильск. По данным на 1 января 2018 года в городском округе г. Норильск постоянно проживает 180239 человек. Количество прибывших в Красноярский край мигрантов в 2016 году оценивается на уровне 4,3% от общего количества населения, тогда как для Норильска характерна миграционная убыль населения, связанная с оттоком жителей из города и малым количеством мигрантов («Красноярский краевой...», 2017).

Норильск расположен в зоне субарктического климатического пояса, со среднегодовой температурой воздуха $-9,8$ °С. Для долгого и холодного зимнего периода характерно частое проявление морозной погоды с сильными ветрами, преимущественно юго-восточного направления.

Город расположен в пределах Норильского рудного района, приуроченного к северо-западной окраине Сибирской платформы. Данная территория, сложенная осадочно-эффузивными породами мощностью свыше 6000 м, отличается наличием брахисинклиналей и глубинных разломов, по которым внедрялся магматический расплав, образуя траппы. Вся серия пород прорвана интрузиями долеритов и габбро-долеритов различного возраста и состава. Основные промышленные месторождения Норильского и Талнахского рудного узла представляют собой ликвационные месторождения сульфидных медно-никелевых руд. Они локализуются в придонных частях стратиформных пологозалегающих интрузий габбро-долеритов или в подстилающих их породах от верхов силура до низов триаса. Главные рудные минералы – пентландит, пирротин, халькопирит и кубанит (Криволицкая, 2013). Руды Норильского рудного района характеризуются повышенным содержанием ценных компонентов, промышленным содержанием 16 элементов: Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Se, Te, Ir, Os, Ru, S, Fe, Ti, 14 из которых извлекаются в настоящий момент (Падерин и др., 2014).

Основным промышленным предприятием г. Норильска является Заполярный филиал ОАО ГКМ «Норильский Никель», занимающийся поиском, разведкой, разработкой, обогащением медно-никелевых руд и реализацией цветных и драгоценных металлов. На его территории расположены подземные и открытые рудники, агломерационная и обогатительные фабрики, а также Никелевый, Медный и Надеждинский металлургические заводы. Основными товарными продуктами предприятия являются гранулированный и электролитный никель, металлический кобальт и соединения на его основе, медный и никелевый фэйнштейн, медные

аноды, сера, технический селен, теллур, аффинированное серебро в гранулах и платиновые концентраты. При этом «Норильский Никель» является российским и мировым лидером по производству платины, палладия, никеля и кобальта («Годовой отчет...», 2015).

Норильск входит в десятку самых загрязненных городов мира, а также занимает первое место среди российских городов по объему выбросов в атмосферный воздух загрязняющих веществ («Основные показатели охраны...», 2013). В качестве основных загрязняющих компонентов атмосферного воздуха рассматриваются диоксид серы (выбросы до 1965 тыс. т. в год), серная кислота (22458 т.), оксиды углерода (12390 т.) и азота (9280 т.), хлор (19 т.), сероводород (6,6 т.), гидроаэрозоль никеля (2,7 т.), фтористый водород (0,6 т.), фенол (0,05 т.), а также никель (677 т.), медь (629 т.), кобальт (57 т.), свинец (22 т.), соединения марганца (19 т.) и железа (16 т.) («О состоянии и охране...», 2017). Исследование пыли, отобранной в различных источниках на предприятии, показывает, что в составе выбросов преобладают такие компоненты как Fe, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, S, Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Sn. По подсчетам исследователей в виде пыли в атмосферный воздух г. Норильска выбрасывается 117 т. никеля, 276 т. меди, 4,24 т. кобальта, 299 т. железа, 180 т. оксида кремния, 20,62 т. оксида алюминия, 10,9 т. оксида кальция, 9,8 т. оксида магния ежегодно. При этом исследование содержания редкоземельных и радиоактивных элементов не проводилось (Велюжинец, 2014). Масса выбросов в атмосферный воздух в 2012 году составила 1959,5 тыс. тонн, что в 4-7 раз превышает выбросы других крупных металлургических центров России. Исследования элементного состава снеговых вод и аэрозолей данной местности показали возможность воздушного переноса тяжелых металлов и загрязняющих веществ на расстояние до 30 км и более, с превышением ПДК для большинства проб по меди и никелю (Гурский, 2013). Немногочисленная растительность района активно накапливает медь, никель, кобальт, а также цинк, хром, свинец, кадмий, селен и мышьяк. Мхи, произрастающие около промплощадок, содержат чрезвычайно высокие содержания меди (700-35500 мг/кг) и никеля (250-12000 мг/кг), свинца (30 мг/кг), цинка (35-45 мг/кг) и кадмия (3-5 мг/кг), содержание никеля в бруснике достигает 1000мг/кг, в морошке и голубике – 300 мг/кг (Голубчиков, 2001, Пучков, Воробьев, 2000).

Чрезвычайно загрязнены поверхностные воды региона, в которые сбрасывается около 36 млн. м³ сточных вод (25,4 млн. м³ без очистки). Среди основных загрязняющих веществ выделяются взвешенные вещества (до 604,2 т), железо (до 4,4 т.), СПАВ (до 1,95 т.), нефтепродукты (до 0,98 т.), медь (до 0,13 т.) и другие. Наиболее загрязненное озеро Пясино характеризуется многократным превышением ПДК р.х. по следующим элементам: Zn до 510 раз, Mn до 520, Fe до 280, Cr до 240, Cu до 150, Ni до 20, Cd и Co до 8 и Pb до 3 раз, значительны концентрации растворенного в воде мышьяка (до 20 мкг/л). Общая геохимическая

специфика выбросов района, вероятно, оказывает глобальное влияние на соседние территории: повышенные концентрации меди, никеля, кобальта и некоторых других металлов установлены в акваториях северных морей (Гурский, 2013).

Исследователями отмечается, что в структуре общей заболеваемости населения г. Норильска первое место уверенно занимают заболевания органов дыхания, затем по мере убывания следуют болезни глаз и его придатков, заболевания костно-мышечной, кровообращения и мочеполовой систем. В структуре общей смертности населения города преобладают смерти от болезней системы кровообращения, на втором месте следуют травмы и отравления, связанные с профессиональной деятельностью, на третьем – новообразования, тогда как смертность от болезней органов дыхания занимает лишь пятое место («Муниципальная программа ...», 2011). В структуре онкозаболеваемости г. Норильска первые места занимают: у мужчин - рак легкого, почки, прямой кишки, предстательной железы, у женщин - рак молочной железы, матки (гормонозависимые опухоли), кожи (Ананина и др., 2013).

Установлено, что риск возникновения канцерогенеза для населения муниципального образования город Норильск, по данным о среднегодовых концентрациях канцерогенных веществ в атмосферном воздухе, самый высокий в мире («Муниципальная программа ...», 2011). Кроме того в связи с загрязнением атмосферного воздуха наблюдаются риски развития патологий органов дыхания, крови, центральной нервной системы, сердечно-сосудистой и репродуктивной систем, пороков развития, а также преждевременной смертности (Куркатов и др., 2015).

Исследования элементного состава биосубстратов жителей Норильска показывают достоверно повышенное содержание меди в эритроцитах и плазме крови, никеля в плазме крови местных жителей, а также пониженное содержание цинка в эритроцитах и плазме крови по сравнению с контрольной группой (Колпакова, 1999).

Обобщая вышесказанное, выбор данного города для исследования неслучаен и обоснован теми факторами, что Норильск признан одним из самых загрязненных городов России и мира, кроме того, промышленность изучаемого города представлена монопроизводством, что позволяет сократить количество источников влияния на организм человека. Таким образом, исследуемая территория представляет собой локальную природно-техногенную систему, изолированную благодаря своему местоположению и особым географическим и климатическим условиям

3.2. Новокузнецк

Город Новокузнецк является крупнейшим экономическим центром Кемеровской области. По данным на 1 января 2018 года численность населения составляет 553638 человек.

Количество вновь прибывших мигрантов оценивается на уровне 2,8% от общего количества населения в 2017 году.

Климат исследуемого города характеризуется как резко континентальный, с преобладанием юго-западного и южного ветров. Однако из-за расположения Новокузнецка на краю Кузнецкой котловины в окружении отрогов горных массивов в городе часто наблюдается безветренная погода, приводящая к установлению смога и формированию зоны высокого пылеаэрозольного загрязнения («Ежегодник...», 2015).

Геологическое строение Кузнецкой котловины представляет собой комплекс осадочных и метаморфических пород, к которым приурочены крупнейшие месторождения каменного угля, а также рудных полезных ископаемых (Шаров и др., 1998). Несмотря на то, что Новокузнецк располагается в зоне проявления слабоугленосных и неугленосных отложений, Новокузнецкий район окружен многочисленными угольными разрезами и шахтами (24 угледобывающих предприятия), среди которых разрезы Талдинский, Ерунаковский, Бунгурский-Северный, шахты Юбилейная, Полосухинская, Есаульская и другие. Кроме того, рядом с Новокузнецком имеется Усинское месторождение марганцевых руд.

К числу крупнейших промышленных объектов г. Новокузнецка относятся предприятия черной и цветной металлургии: Объединенный Сибирский металлургический комбинат, Новокузнецкий Аллюминиевый завод, Завод Кузнецких ферросплавов; машиностроительные заводы: Кузнецкий машиностроительный завод, Завод «Гидромаш», «Кузнецкие металлоконструкции» и другие. За пределами города широко распространена угледобывающая промышленность. В целом металлургическое производство и добыча полезных ископаемых являются основными отраслями в структуре промышленного производства г. Новокузнецка.

Несмотря на промышленную специализацию данного города, работ по изучению эколого-геохимических особенностей накопления элементов в природных средах Новокузнецкой городской агломерации мало, за исключением некоторых исследований В.Л. и С.А. Некипеловых, О.О. Медведской и некоторых других. На территории города отмечен высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха, масса выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников в атмосферный воздух составляла 321 тысяч т. в 2012 году («Основные показатели охраны...», 2013). На протяжении многих лет основными загрязняющими веществами являются оксид углерода, диоксид серы, оксид азота, углеводороды, твердые вещества (сажа, пыль неорганическая) метан. При этом наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха вносят металлургические комбинаты (Объединенный Сибирский металлургический комбинат, Аллюминиевый завод, Завод Кузнецких ферросплавов), а также шахты и разрезы. Основными источниками загрязнения городской территории являются предприятия, расположенные в центре города - Завод

Универсал, Новокузнецкий алюминиевый завод, Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций им. Н. Е. Крюкова, Кузнецкие ферросплавы и другие («О состоянии...» 2014). По данным Росстата в 2012 году Новокузнецк занял 7 место в рейтинге Российских городов по объему выбросов в атмосферный воздух загрязняющих веществ от стационарных и передвижных источников. Доля автомобильных выбросов в общей структуре составила всего 9,2% («Основные показатели охраны...», 2013). Промышленные предприятия производят сброс сточных вод, содержащих алюминий, сульфаты, хлориды, взвешенные вещества, а также железо, марганец и другие компоненты («О состоянии...» 2014). Имеются данные по многолетнему загрязнению питьевой воды централизованного водоснабжения железом, марганцем, магнием, также превышению ПДК по жесткости («Карта...», 2000). Для почвогрунтов г. Новокузнецка характерно превышение ПДК по содержанию валовых и подвижных форм мышьяка (до 20 ПДК), молибдена (до 120 ПДК), свинца (до 35 ПДК). В целом предприятия черной металлургии являются источником загрязнения почвы Co, Mo, Bi, W, Zn, Pb, Ag, As, Sb, Ca, Ba, Lu, Au, La, Sm, предприятия цветной металлургии – Pb, Zn, Cu, Ag, цементный завод – Hg, Sr, Zn (Язиков, 2006, Медведская, 2009). Геохимическая специализация углей Кузнецкого бассейна заключается в повышенных концентрациях следующих элементов: As, Sr, Mo, Be, Co, Au, Sb, P, Ni, Nb, Y, Ge, Sn, Zn, Zr, Ag, Mn, La, Ba, Pb, Cu, Br, Yb, Li, Hf, Cr, Sm, U, Cd, Fe, Th, Ce, Ta, Te, Ti, Na, Cs, Eu, Rb, V, Ga, B, Sc (Арбузов, Ершов, 2007). При сжигании угля Кузнецкого бассейна установлена наибольшая подвижность As, Mg, Na, Cr, Zn, Cu, что говорит об их высокой миграционной способности (Девятова, 2013).

Исследователями установлено, что элементный статус населения Кемеровской области заключается в повышенной концентрации Al и Mn, дефиците Cr, Cu, Mg и Se в волосах местных жителей (Афтанас и др., 2014). В структуре заболеваемости детей и подростков в г. Новокузнецке преобладают болезни органов дыхания, нервной системы, травмы и отравления, болезни кожи и подкожной клетчатки, эндокринной системы; у взрослых – травмы и отравления, болезни нервной, мочеполовой, костно-мышечной систем, кожи и подкожной клетчатки. Уровень заболеваемости всех групп населения в исследуемом городе превосходит российский по следующим показателям: злокачественные новообразования, болезни эндокринной системы, нервной системы, травмы, врожденные аномалии и пороки развития; дополнительно у взрослого населения превышены показатели по заболеваниям систем кровообращения, мочеполовой системы, кожи и подкожной клетчатки, а также костно-мышечной системы. В структуре смертности населения г. Новокузнецка преобладают болезни системы кровообращения, травмы и отравления, а также новообразования (Жилина и др., 2009).

Выбор города Новокузнецк для исследования обусловлен четко выраженной металлургической спецификой, высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха от

стационарных источников, а также неблагоприятной санитарно-эпидемиологической обстановкой на территории города.

3.3. Новосибирск

Новосибирск является административным центром Новосибирской области, а также крупнейшим городом по количеству жителей за Уралом. Численность населения оценивается в 1612833 человек по данным на 1 января 2018 года. Количество вновь прибывших мигрантов в 2016 году составляет не более 3,3% от общего числа населения города.

Новосибирск расположен в юго-восточной части Западно-Сибирской равнины, в зоне резко континентального климата, с преобладанием в большей степени южного и юго-западного ветров. Атмосферные, климатические и ландшафтные условия формируют на территории Новосибирска зону повышенного пылеаэрозольного загрязнения («Ежегодник...», 2015)

Исследуемый город находится в зоне распространения осадочных горных пород, с выходом местами фрагментов фундамента (Томь-Колыванской складчатой зоны) представленных гранитоидным комплексом (Калинин и др., 1999). В непосредственной близости от Новосибирска имеются месторождения оловянных руд, строительного, керамического, кварцевого сырья, антрацитового и каменного угля, золота и титан-циркониевых руд («О состоянии...», 2014)

Структура промышленности города характеризуется многопрофильностью, а также отсутствием градообразующих предприятий. Промышленный сектор экономики Новосибирска представлен более 600 промышленными предприятиями, среди которых энергетика, металлургия, металлообработка, машиностроение, и оборонная отрасли являются основными. Крупнейшими предприятиями Новосибирска являются теплоэнергетические компании, а также Новосибирский завод химконцентратов (производство ядерного топлива для исследовательских и энергетических реакторов, лития, его соединений и пр.), металлургические предприятия: Новосибирский металлургический завод им. Кузьмина, Стрелочный завод, Элсиб, Новосибирский инструментальный завод, Новосибирский аффинажный завод, Оптико-механический завод, Оловянный комбинат и другие.

Новосибирск занимает 22 место в рейтинге городов России по загрязнению атмосферы в 2012 году. Масса валовых выбросов в атмосферный воздух в 2012 году составила 128,5 тысяч т. При этом, доля автомобильных в общем объеме выбросов составляет 9,3% («Основные показатели охраны...», 2013). В течение последних лет уровень загрязнения атмосферного воздуха в городе Новосибирск характеризуется как высокий за счет выбросов бенз(а)пирена, взвешенных веществ, формальдегида, аммиака, диоксида азота и фенола. Основной вклад в загрязнение атмосферы в целом вносят предприятия, занимающиеся производством тепло- и электроэнергии (ТЭЦ-2, 3, 4, 5, ОАО «СИБЭКО»), а также муниципальное предприятие

«Спецавтохозяйство». По отдельным компонентам максимальный вклад в загрязнение воздуха вносят следующие предприятия: Новосибирский механический завод «Искра» (формальдегид), ТЭЦ-3, 4 (бенз(а)пирен), ТЭЦ-5 (диоксид азота), «Новосибирскхолод» (аммиак), Новосибирский завод химконцентратов (фтористые газообразные соединения), Новосибирский оловянный комбинат (сероводород). Класс качества рек в пределах г. Новосибирска (Обь, Иня, Плющиха, Камышенка, Тула, Ельцовка) оценивается от «грязная» до «экстремально грязная» («О состоянии...», 2014). Во всех реках отмечается превышение ПДК по Fe, Mn, в некоторых по Pb, Ti, Ni, As. Отмечается высокий уровень содержания V, Cr, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Br, I, имеются участки с аномальными концентрациями As, Cu, Zn, Ni, Mo (Девятова, 2006). Акватория Новосибирского водохранилища загрязнена азотом аммонийным, фенолом, нефтепродуктами, железом, марганцем, медью («О состоянии...», 2014). В донных осадках отмечен высокий уровень Zn, Cu, Pb, Cd. По данным снеговой съемки специфичными элементами предприятий теплоэнергетики (ТЭЦ-2, 3, 5) являются: Br, Sr, ISe, Mo, Cd, V, Sb, Sn, Ge, Nb, Th, Новосибирского оловянного комбината – Sn, As, Cd, Co, Se, U, Zn, Ge, Sb. Почвогрунты в районе предприятий теплоэнергетики загрязнены Zn, Cu, Mo, Zr, в районе нахождения НОК - Sn, As, Bi, Cu, Zn, Cd (Девятова, 2009; Ильин, Сысо, 2001). В зоне влияния ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 значительно превышено содержание элементов в снеговом покрове, относительно фона для Sb, Ge, Sn, U, Nb и некоторых других (Девятова, 2013). Геохимическая специализация углей Горловского месторождения, расположенного в 100 км от Новосибирска представлена следующим набором элементов: As, Au, Br, Co, Sr (Арбузов, Ершов, 2007).

По данным исследователей в волосах взрослых и детей жителей г. Новосибирска наблюдаются высокие концентрации As, Cr, K, Na, Ni, Pb, Se, Co. Для жителей Новосибирской области характерен дефицит железа, калия, марганца, фосфора, избыток мышьяка и олова (Афтанас и др, 2014). Зубные камни жителей г. Новосибирска отличаются повышенной концентрацией Fe, Sr относительно жителей Москвы, Владивостока и Омска (Бельская, 2009), желчные содержат повышенные концентрации Cu, Ti, Zn, Cr, Br, Sr, Se по сравнению с Омском и Забайкальским краем (Голованова и др., 2007). Почечные камни жителей Новосибирской области содержат повышенное количество Ti, Ni, Zn, Fe, V, Mo, Sr по сравнению с Омской областью (Голованова и др., 2007).

В структуре заболеваемости взрослого населения исследуемого города преобладают болезни органов дыхания, травмы и отравления, а также болезни мочеполовой системы. В структуре смертности населения г. Новосибирска преобладает смерть от заболеваний сердечно-сосудистой системы, новообразований (рак кожи, органов дыхания, желудка), внешних причин, а также болезней органов пищеварения и дыхания («О санитарно-эпидемиологическом...», 2013).

Город Новосибирск представляет собой густонаселенную многопрофильную городскую агломерацию, где имеется многообразие промышленных предприятий, расположенных в черте города, однако, отсутствует единая направленность промышленности. При этом в городе функционируют уникальные предприятия, аналогов которых нет среди исследуемых городов (Новосибирский завод химконцентратов, Новосибирский оловянный завод). Все это делает Новосибирск интересным с точки зрения геохимических исследований.

3.4. Екатеринбург

Город Екатеринбург является административным центром Свердловской области, а также одним из крупнейших городов России по количеству жителей. Согласно данным на 1 января 2018 года численность населения города составила 1468833 человек. При этом количество вновь прибывших мигрантов в год в города Свердловской области по данным на 2017 составляет 2,7% от общей численности городского населения.

Екатеринбург расположен в зоне умеренно-континентального климата. На формирование климата оказывает значительное влияние Уральские горы, преобладающие направления ветра – северо-западное и западное. На исследуемой территории формируется зона высокого пылеаэрозольного загрязнения, которая формируется за счет сочетания климатических и ландшафтных условий. Особенный вклад в данный процесс вносит формирование над городом «острова тепла», который заключается в перемещении более холодного и загрязненного воздуха с окраин в центр Екатеринбурга («Ежегодник...», 2015).

Расположение Екатеринбурга на стыке восточных предгорий Среднего Урала и Зауральской складчатой возвышенности обуславливает сложное геологическое строение. На территории города распространены четвертичные отложения увеличенной плотности, граниты, диориты, габбро, перидотиты, серпентиниты, вулканогенно-осадочные породы, а также встречаются дайки гранит-аплитов. В непосредственной близости от города находится Берёзовское золоторудное месторождение, имеются отработанные месторождения меди, цинка, железа (Дегтярское, Пышминско-Ключевское, Елизаветинское и другие), талька и талькового камня (Шабровское месторождение), гранита и прочие (Грязнов и др., 2015).

Промышленность г. Екатеринбурга представлена широким спектром разнопрофильных промышленных предприятий, среди которых энергетика, машиностроение, металлургическое производство, химическое производство, производство резиновых и пластмассовых изделий, лекарственных средств, добыча полезных ископаемых и другие. Крупнейшими предприятиями на территории города являются машиностроительные (Уральский завод тяжелого машиностроения, Уральский завод химического машиностроения и многие другие) металлургические (Верх-Исетский металлургический завод, Вторчермет НЛМК), приборостроительные (Уральский оптико-механический завод им. Э.С. Яламова и другие),

химические (Уралтехгаз, Уралбиофарм и другие), предприятия по производству металлоизделий (Уралкабель, Уралподшипник, Завод по обработке цветных металлов и другие), стройматериалов (Екатеринбургский завод крупнопанельного домостроения и другие), резиновых и пластмассовых изделий (Завод резиновых технических изделий, завод Каучук, Шинный завод и другие). Кроме собственных производств, расположенных в пределах города, Екатеринбург окружен крупными центрами промышленного производства – Ревда, Первоуральск, в которых расположены крупнейшие промышленные предприятия (Среднеуральский медеплавильный завод, Ревдинский кирпичный завод, Завод по обработке цветных металлов и другие.)

По данным ежегодного мониторинга состояния окружающей среды степень загрязнения атмосферного воздуха в г. Екатеринбурге характеризуется от «очень высокая» до «повышенная». Основными загрязняющими веществами являются взвешенные вещества, диоксид азота, формальдегид, бенз(а)пирен, аммиак, этилбензол, имеется тенденция увеличения концентраций железа, никеля и хрома в атмосферном воздухе, снижение концентраций цинка и свинца. Максимальные объемы выбросов в атмосферный воздух осуществляют автотранспорт, предприятия машиностроительного комплекса, предприятия по производству и распределению тепло- и электроэнергии («О состоянии...», 2017; «О санитарно-эпидемиологическом...», 2017). По объему выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в 2012 году Екатеринбург занимает 14 место в рейтинге российских городов (203,5 тысяч т. выбросов в год), при этом доля автомобильных выбросов в общем объеме составляет 83,9%. («Основные показатели охраны...», 2013). В водопроводной воде, а также водозаборах содержатся Fe, Si, Mn в количествах, превышающих ПДК («Карта воды...»). Приоритетными загрязнителями питьевой воды являются Si, хлороформ, четыреххлористый углерод, Al («О санитарно-эпидемиологическом...», 2017). Промышленное загрязнение почв г. Екатеринбурга отмечается по данным многолетнего мониторинга: установлено превышение фоновых концентраций по никелю, свинцу, хрому, меди, цинку (Селезнев, 2015; «О состоянии...», 2017). По данным исследователей основными загрязнителями на территории г. Екатеринбурга являются Pb, Zn, Cu, Cd, As, Hg, Ag, Sn, Cr, Ni, W, а также углеводороды (Грязнов и др., 2015).

Установлены повышенные концентрации в волосах детского и взрослого населения Екатеринбурга следующих элементов: Al, Cd, Mn, Ni, V, Pb, Co, Fe, Li, Sn. У жителей Свердловской области в целом отмечают дефицит K, Na, Se, Zn, избыток Al, Cd, Mn, Ni, V (Афтанас, 2013). Содержание свинца в крови жителей Екатеринбурга и беременных женщин выше, чем среднее по области, город находится в лидирующей тройке по данному показателю в Свердловской области. Концентрация тяжелых металлов в моче детей дошкольного возраста

превышает фоновые значения по никелю, ванадию, меди, мышьяку и алюминию («О санитарно-эпидемиологическом...», 2017).

Санитарно-эпидемиологическая обстановка на территории г. Екатеринбурга оценивается как «крайне неблагоприятная», с высоким уровнем химической нагрузки на население. К региональным приоритетным загрязнителям среды обитания Свердловской области относятся: взвешенные частицы PM10 и PM2,5, бенз(а)пирен, мышьяк, кадмий, асбестосодержащая пыль, марганец, медь, никель, свинец, фтор, шестивалентный хром, цинк, бензол, формальдегид, диоксид серы, диоксид азота, хлороформ («О санитарно-эпидемиологическом...», 2017).

В структуре заболеваемости населения Свердловской области лидируют болезни органов дыхания, системы кровообращения, костно-мышечной системы. Основными причинами смертности являются болезни органов сердечно-сосудистой системы, новообразования, травмы и отравления, болезни органов дыхания и пищеварения («О санитарно-эпидемиологическом...», 2017).

Город Екатеринбург является крупнейшим российским городом, с развитой экономикой. Несмотря на активное промышленное развитие, наибольшее загрязнение атмосферного воздуха наблюдается со стороны автомобильного транспорта, что и предопределило выбор данного города для исследований.

3.5. Санкт-Петербург

Санкт-Петербург один из двух городов Федерального значения и второй по количеству жителей среди всех городов России. По данным на 1 января 2018 года численность населения составляет 5351935 человек, при этом количество вновь прибывших мигрантов максимально из всех исследуемых городов и составляет 5 % от общего количества населения в 2017 году («Численность и миграция...», 2018).

Город расположен в зоне умеренного климата, по мере удаления от морской акватории умеренно-морской климат сменяется умеренно-континентальным. Преобладающими направления ветров являются западное и юго-западное. Преобладание морского типа климата создает благоприятные условия для рассеивания загрязнений, поступивших в атмосферный воздух, в связи с чем город Санкт-Петербург является зоной низкого пылеаэрозольного загрязнения («Ежегодник...», 2015). Расположенный в зоне сочленения Балтийского щита и Русской платформы, Санкт-Петербург стоит на кристаллическом фундаменте, представленном гранитоидным комплексом, который перекрывают осадочные породы, представленные в основном песчаниками и алевролитами. В зонах складчато-разрывных деформаций в районе исследуемой территории и окрестностей имеются метасоматиты с уран-ванадиевым и благороднометальным оруденением (Константинов и др., 2010). На территории города имеются месторождения песков, глины и торфа, а также скопление фосфоритов с повышенным

содержанием урана. За пределами города имеются малые месторождения марганца и алюминия («Доклад...», 2018).

Промышленность города представлена разноплановыми предприятиями, в числе которых крупнейшие машиностроительные заводы (Кировский завод, Электросила, Вагонмаш и прочие), предприятия судостроения и судоремонта (Северная верфь, Балтийский завод и прочие), приборостроения и оптики, кроме того, имеются заводы черной (Ижорский трубный завод) и цветной металлургии (Красный выборжец), а также химической промышленности (Спецпластина и другие.).

По количеству валовых выбросов в атмосферный воздух в 2012 году Санкт-Петербург занимает 3 место среди всех городов России. Из 488,2 тысяч тонн загрязняющих веществ, выброшенных в атмосферный воздух в 2012 году, около 85,9 % приходятся на автомобильный транспорт («Основные показатели охраны...», 2013). Основными загрязняющими веществами на протяжении многих лет являются оксиды углерода, азота, углеводороды, летучие органические соединения, а также твердые вещества («Доклад...», 2018). Установлено, что ежегодно в атмосферный воздух исследуемого города в составе отработавших газов автотранспорта поступает более 49 тонн высокотоксичных полиароматических углеводородов, а также 11000 тонн тяжелых металлов, в том числе Zn - 10338 т., Pb - 227 т., Cu - 167 т., Cr-123 т., Ni - 58 т., Cd - 52 т., Hg- 37 т., As- 1 т., Se - 0,8 т. (Рахманин, Леванчук, 2016). Наряду с автомобильными выбросами значительный вклад в загрязнение атмосферы вносят предприятия теплоэнергетики. Качество рек, протекающих в г. Санкт-Петербурге характеризуется от «слабо загрязненные» до «грязные». В створах некоторых рек наблюдается значительные концентрации марганца, цинка и азота аммонийного, превышающие ПДК до 100 и более раз. В водах Невской губы отмечаются повышенные концентрации меди, иногда цинка, марганца кадмия. Загрязнение данной акватории медью наблюдается в течение многих лет («Доклад...», 2018). В подземных водах Санкт-Петербурга обнаружено превышение ПДК по содержанию железа и марганца («Карта воды»,). Приоритетными загрязнителями почвенного покрова являются бенз(а)пирен, свинец, цинк, полихлорированные бифенилы, медь и мышьяк («О состоянии...», 2018). По данным исследователей почвы городской территории загрязнены цинком, свинцом, кадмием, барием, хромом, кобальтом, мышьяком имеются участки с повышенным содержанием ртути, железа, марганца, никеля, стронция. Повышенные концентрации Cr, Ni, Cu, Zn, Pb в почвах Невского района, определяют основной источник поступления данных элементов – автотранспорт (Уфимцева, Терехина, 2014; Нестеров и др., 2009). Исследования элементного состава снеготалой воды показывают, что концентрация свинца, цинка, меди и никеля до 10 раз превышает фоновые значения и снижается по мере удаления от города (Zarina et al, 2011.). В центральном районе превышено содержание Bi, Zn,

Cu, Fe, Mn, Cr, V в снеготалой воде относительно других районов, что может говорить об их поступлении с автомобильными выбросами (Воронцова, Нестеров, 2012).

По данным исследователей волосы детей и взрослых жителей г. Санкт-Петербурга отличаются повышенными концентрациями следующих элементов: Al, As, Hg, Sn, Fe, Co, Si, Na, Cu, K, Rb. В целом у жителей данного города наблюдается дефицит Ca, K, Mg, Zn, Mn (Афтанас и др., 2012). Зубные камни детей, постоянно проживающих в Санкт-Петербурге, отличаются значительной концентрацией Zn, Fe, Mn, Pb, Cr (Резниченко и др., 2015).

Структура заболеваемости взрослого населения Санкт-Петербурга представлена болезнями органов дыхания, травмами и отравлениями, болезнями мочеполовой, костно-мышечной систем, кожи и подкожной клетчатки. В структуре смертности населения преобладают следующие причины: болезни системы кровообращения, новообразования, внешние причины, болезни органов пищеварения и дыхания («О состоянии...», 2018).

Санкт-Петербург – один из самых крупных городов России, отличающийся высоким уровнем развития промышленности. Наряду с Екатеринбург, город отличается значительным преобладанием уровня автомобильных выбросов над промышленными, что обуславливает иную структуру загрязнения атмосферного воздуха. Несмотря на это, данные об эколого-геохимических исследованиях, проведенных на данной территории, немногочисленны и ограничиваются узким перечнем элементов-загрязнителей в почвах и поверхностных водах города. Учитывая данные факторы, город Санкт-Петербург был выбран для эколого-геохимических исследований зольного остатка организма человека.

3.6. Ростов-на-Дону

Ростов-на-Дону – административный центр Ростовской области и крупнейший город юга России. По данным на 1 января 2018 года численность населения оценивается в 1130305 человек, количество вновь прибывших мигрантов в Ростовской области в 2016 году составляет 2,7%.

Исследуемый город расположен в зоне умеренно-континентального климата, преобладающим направлением ветра является восточное. Климатические и ландшафтные условия создают в Ростове-на-Дону зону повышенного пылеаэрозольного загрязнения («Ежегодник...», 2015).

Территория города расположена в юго-восточной части Восточно-Европейской равнины и сложена осадочными породами, представленными в основном суглинками, супесями и глинами, которые залегают на скальном основании. В окрестностях Ростова-на-Дону имеются месторождения силикатных песков, газа, известняков и строительного сырья (Чернявский, Шамрай, 1972).

Сельскохозяйственная ориентация экономики области определила основные отрасли промышленности, развитые в городе: машиностроение, пищевая промышленность, кроме того в Ростове-на-Дону имеются предприятия химической промышленности, точного приборостроения и другие. На данном этапе город является крупным центром сельскохозяйственного и транспортного машиностроения, перерабатывающей промышленности, а также значительным транспортным узлом. Крупнейшими предприятиями, расположенными в городе являются завод «Ростсельмаш» (сельскохозяйственное машиностроение), «Роствертол» (производство вертолетов), «Эмпилс» (производство лакокрасочных материалов), «Юг Руси», «Донской табак», «Астон» (пищевая промышленность) и другие. Недалеко от исследуемого города (в 50-километровой зоне) расположена крупнейшая теплоэлектростанция Ростовской области – Новочеркасская ГРЭС, вносящая значительный вклад в загрязнение атмосферы прибрежных территорий.

По данным на 2012 год г. Ростов-на-Дону занимает 32 место в рейтинге городов России по объему выбросов в атмосферу (89,4 тысяч тонн). Как для большинства крупных городов, основу выбросов в атмосферный воздух составляют автомобильные выбросы - 87% («Основные показатели охраны...», 2013). Среди промышленных предприятий основной вклад в загрязнение атмосферы вносят топливно-энергетические компании, а также заводы «Ростсельмаш», «Ростовский литейный завод», «Роствертол», «Эмпилс», «Юг Руси» (пищевая промышленность), «КОМАТ» (производство изоляции из минеральной ваты), «Десятый подшипниковый завод». К основным загрязняющим веществам относятся бенз(а)пирен, фторид водорода, формальдегид, оксид углерода, взвешенные вещества, максимальные концентрации которых характерны для центрального района и автомобильных магистралей. Уровень загрязнения атмосферного воздуха характеризуется как «высокий». Качество реки Дон оценивается как «грязная» в подавляющем большинстве створов. Превышение ПДК наблюдается по железу, нефтепродуктам, магнию, меди, цинку, ртути, хлоридам и фенолу («Экологический вестник...», 2018). Почвогрунты г. Ростова-на-Дону загрязнены свинцом, цинком, ванадием и другими элементами. Для почвогрунтов селитебных районов города характерно превышение регионального фона по следующим компонентам (в порядке убывания): Pb, Cu, V, ZnAs, Ni; для промышленных почвогрунтов: Zn, Pb, Cu, As, V (Шишкина, Белая, 2016; Шишкина, 2017). В районе расположения предприятия по производству лакокрасочной промышленности «Эмпилс» отмечается превышения ПДК по содержанию в почвах Zn (в 37 раз), Pb (в 4 раза), Cu (в 2,7 раз), что во много раз превышает содержание данных металлов в почвогрунтах территорий с максимальной транспортной нагрузкой (Капралова, 2012). Исследование пылегазовых выпадений крупнейшей Новочеркасской ГРЭС, расположенной в окрестностях Ростова-на-Дону показывают, что содержание Cr, As, Br, Sr, и

Th в дымовых уносах выше по сравнению с другими продуктами сжигания. В целом, в атмосферный воздух при сжигании угля поступает значительное количество Sr, Mn, Ni, V, Cr, Co, Cu, As, Se, Mo, Pb, Br, Rb, Cs, Ce, La, Se, Th. В растениях, расположенных в зоне влияния ГРЭС, установлены высокие концентрации Cr, La, Ce, Sm. При этом радиус воздействия данного объекта составляет не менее 20 км. В целом в углях Донецкого бассейна, используемого при сжигании повышено содержание La, Ce, Th, U, Sr, Mo (Кизельштейн, 2002).

По данным исследования элементного состава волос у жителей Ростовской области наблюдается дефицит хрома и цинка, избыток мышьяка, кадмия и свинца (Афтанас, 2012). Мочевые и почечные камни жителей г. Ростова-на-Дону характеризуются высокими содержаниями Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Ag, Ba, La, Ce, Pb, U (Силаев и др., 2017).

В структуре общей заболеваемости населения Ростова-на-Дону первые места занимают болезни органов дыхания, системы кровообращения, а также мочеполовой, костно-мышечной систем, травмы и отравления. Основными причинами смерти населения в г. Ростове-на-Дону являются болезни системы кровообращения, новообразования, и внешние причины, среди которых отравления, травмы и неточно обозначенные диагнозы, а также болезни органов дыхания и пищеварения («О состоянии...», 2018).

В ряду исследуемых городов Ростов-на-Дону занимает последнее место по количеству выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Крупнейший город Юга России имеет многопрофильную структуру промышленности, сочетающуюся с большим объемом выбросов автотранспорт. Данные факторы вносят свой вклад в формирование уникальной геохимической обстановки на территории исследуемого города.

Отличаясь по уровню экономического, промышленного и социального развития, исследуемые города представляют собой системы, в которых формируется уникальная для каждой территории техногенная геохимическая обстановка. Несмотря на то, что во всех изученных городах присутствует автомобильный транспорт, теплоэлектростанции и металлургические предприятия, вносящие значительный вклад в загрязнения атмосферы, каждая территория отличается собственным спектром накапливающихся в природных средах и организме человека элементов. Особенно важно, что в список исследуемых территорий вошли крупнейшие города России, в которых проживает более 7 % всего населения России. Таким образом, указанные города представляют собой интерес для составления геохимического портрета местных жителей с различных точек зрения: геоэкологической, геохимической, социально-экономической и прочих.

Таблица 3.1 – Сравнительная эколого-геохимическая характеристика исследуемых территорий

Город	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону
Численность населения (на 1 января 2018 года)	180239	553638	1612833	1468833	5351935	1130305
Количество вновь прибывших мигрантов (% от общего количества населения в 2017 году)	4,3% (Красноярский край)	2,8%	3,3%	2,7% (Свердловская область)	5%	2,7% (Ростовская область)
Наличие месторождений	Сульфидные медно-никелевые руды с промышленным содержанием Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Se, Te, Ir, Os, Ru, S, Fe, Ti	Уголь, марганцевые руды	Оловянные руды, уголь, Строительное сырье, золото, Ti-Zr руды	Золоторудное, меди, цинка, железа	Песок, глина, торф, проявление фосфоритов с повышенным содержанием урана	Песок, известняки, газ, строительное сырье
Уровень пылеаэрозольного загрязнения исходя из благоприятности ландшафтно-климатических условий /	Высокий	Высокий	Повышенный	Высокий	Низкий	Повышенный

продолжение таблицы 3.1

Выбросы в атмосферный воздух в 2012 году, тыс. т.	1959,5	321	128,5	203,5	488,2	89,4
Место в рейтинге Российских городов по загрязнению атмосферного воздуха	1	7	22	14	3	32
Основной источник загрязнения атмосферы	Промышленность	Промышленность	Промышленность	Автомобильный транспорт	Автомобильный транспорт	Автомобильный транспорт
Промышленная специализация	Цветная металлургия	Металлургия (черная, цветная)	Многопрофильная	Многопрофильная	Многопрофильная	Многопрофильная
Предприятия, вносящие наибольший вклад в загрязнение воздуха	ОАО ГКМ «Норильский Никель»	«Объединённый западно-сибирский металлургический комбинат», «Новокузнецкий алюминиевый завод», «Кузнецкие ферросплавы»	Предприятия теплоэнергетики, Новосибирский завод химконцентратов, Оловянный завод, Афинажный завод	Предприятия машиностроения (Уральский завод тяжелого машиностроения, Уральский завод химического машиностроения и др.), теплоэнергетики	Предприятия теплоэнергетики, машиностроения (Кировский завод, Электросила, Вагонмаш и прочие), судостроения (Северная верфь, Балтийский завод и прочие), приборостроения и оптики, металлургии, химические и прочие.	Предприятия теплоэнергетики, «Ростсельмаш», «Ростовский литейный завод» «Эмпилс»

окончание таблицы 3.1

<p>Геохимическая специализация:</p>	<p>Поверхностные воды: Zn, Mn, Fe, Cr, Cu, Ni, Cd, Co, Pb, As; Растительность: Cu, Ni, Co, Zn, Cr, Pb, Cd, Se, As; Выбросы в атмосферный воздух ОАО ГKM Норильский Никель(включая данные о пыли плавильного цеха): Ni, Cu, Co, Pb, Mn, Fe, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO; Биосубстраты человека: Cu в эритроцитах, Ni в плазме крови, Sn, Hg в волосах жителей Красноярского края.</p>	<p>Поверхностные воды: Fe, Mn, Mg; Почвогрунты: As, Mo, Pb – по всем районам Co, Mo, Bi, W, Zn, Pb, Ag, As, Sb, Ca, Ba, Lu, Au, La, Sm – в районе предприятий черной металлургии Pb, Zn, Cu, Ag – в районе алюминиевого завода Hg, Sr, Zn – в районе цементного завода Уголь: As, Sr, Mo, Be, Co, Au, Sb, P, Ni, Nb, Y, Ge, Sn, Zn, Zr, Ag, Mn, La, Ba, Pb, Cu, Br, Yb, Li, Hf, Cr, Sm, U, Cd, Fe, Th, Ce, Ta, Te, Ti, Na, Cs, Eu, Rb, V, Ga, B, Sc Биосубстраты человека: Al, Mn в волосах жителей Кемеровской области</p>	<p>Поверхностные воды: Fe, Mn, Pb, Ti, Ni, As; Донные отложения: Zn, Cu, Pb, Cd; Снеговая съемка: Sr, Br, I, Sb, Ge, Ni, Nb, Mo, Fe, V, Cr, Ti, Se, U, Th (в районе ТЭЦ), Sn, Sb, As, Cd, Co, Se, Mg, Mn, Ni, Si, Zn (в районе НОК); Почвогрунты: Zn, Cu, Mo, Zr (ТЭЦ), Sn, As, Bi, Cu, Zn, Cd (НОК), Угли: As, Au, Br, Co, Sr Биосубстраты человека: As, Cr, K, Na, Ni, Pb, Se, Co - в волосах; Fe, Sr – в зубных камнях; Cu, Ti, Zn, Cr, Br, Sr, Se – в желчных камнях; Ti, Ni, Zn, Fe, V, Mo, Sr – в почечных камнях.</p>	<p>Поверхностные воды: Fe, Si, Mn, Al. Почвогрунты: Ni, Pb, Cr, Cu, Zn; Основные загрязнители ОС: Pb, Zn, Cu, Cd, As, Hg, Ag, Sn, Cr, Ni, W, а также углеводороды; Биосубстраты человека: Al, Cd, Mn, Ni, V, Pb, Co, Fe, Li, Sn в волосах, Pb в крови, Ni, V, Cu, As, Al в моче детей дошкольного возраста.</p>	<p>Поверхностные воды: Mn, Zn, Cu, Cd. Почвогрунты: Cu, Ni, Cr, Zn, As, Cd, Ba, CoPb, V, иногда Hg, Fe, Mn, Sr; Снеговая съемка: Fe, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb; Выбросы автотранспорта в атмосферный воздух: Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, Hg, Ni, As, Se Биосубстраты человека: Al, As, Hg, Sn, Fe, Co, Si, Na, Cu, K, Rb в волосах Zn, Fe, Mn, Pb, Cr – в зубных камнях</p>	<p>Поверхностные воды: Fe, Mg, Cu, Zn, Hg; Почвогрунты: Pb, Cu, V, ZnAs, Ni для селитебных территорий; Zn, Pb, Cu, As, V для промышленных территорий, Zn, Pb, Cu (в районе «Эмпилс») Растения в зоне влияния Новочеркасской ГРЭС: Cr, La, Ce, Sm Угли: La, Ce, Th, U, Sr, Mo Биосубстраты человека: As, Cd, Pb – волосы Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Ag, Ba, La, Ce, Pb, U- мочевые и почечные камни.</p>
-------------------------------------	--	---	--	--	--	--

ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. Фактический материал исследования

Зольный остаток организма человека зарекомендовал себя как материал, представляющий максимальную информацию о составе человеческого тела в целом, в отличие от отдельных органов, тканей и биосубстратов, которые, избирательно накапливая элементы, отражают определенные процессы в организме человека. Именно поэтому зольный остаток организма человека был выбран в качестве объекта для проведения исследований. Предметом исследования является элементный и минеральный состав изучаемого материала.

Зольный остаток организма человека (ЗООЧ) – материал, оставшийся после сжигания тела человека в крематорной печи. Пробы ЗООЧ отбирались в крематориях по официальному разрешению администрации учреждения из неостребованного материала. Всего было изучено 127 проб зольного остатка организма человека из 6 городов России (Новокузнецк- 37 проб, Новосибирск – 30 проб, Екатеринбург – 7 проб, Санкт-Петербург – 20 проб, Ростов-на-Дону – 11 проб, Норильск – 22 пробы). Материал отобран в период с 2005 по 2015 гг. Рыбиной (Игнатовой) Т. Н., Барановской Н. В, а также лично автором работы в г. Норильске.

Исследуемый материал представляет собой зольный остаток организма человека различных половых групп и возрастов (от младенчества до 86 лет). Средний возраст материала оценивается в 56 лет. Соотношение мужчин и женщин в выборке составляет 63:59 соответственно. Никакие другие данные о причинах смерти, образе жизни, заболеваемости исследуемых индивидов известны не были.

Процедура кремации человеческого тела осуществляется в соответствии с правилами ГОСТ Р 533999 - 2010, что предполагает идентичность условий сжигания во всех городах [ГОСТ Р 533999 - 2010]. Данные правила исключают возможность попадания посторонних металлических предметов в исследуемый материал: остатки фурнитуры гроба, протезы, украшения и прочие металлические предметы удаляются до или в процессе кремации. Гроб, в котором происходит сжигание, должен быть изготовлен из органических материалов (древесина, картон), без использования композиционных смол и полимерных клеевых составов, а также металлического вкладыша [ГОСТ Р 533999 - 2010]. Единый температурный режим сжигания – от 900 °С в начале процесса до 1100 °С в конце (Жуков и др., 2002) – обуславливает возможность сравнения исследуемых территорий между собой.

4.2. Экспериментальные исследования

Изучение зольного остатка организма человека кроме очевидных его достоинств (изучение элементного состава организма человека в целом, возможность исследования редких, редкоземельных, радиоактивных элементов и прочие) ставит перед исследователями вполне

обоснованные вопросы о том, насколько исследуемый зольный материал отражает реальный состав человеческого тела, что происходит с составом организма человека при озолении? Для ответа на эти вопросы нами был проведен эксперимент по изучению особенностей поведения элементов в процессе высокотемпературного сгорания вещества.

Для проведения эксперимента были отобраны образцы костной ткани свиньи домашней (5 образцов) и человека (2 образца). Каждая кость высушивалась при температуре до 100 °С в течение 3 часов и разделалась пополам (рисунок 4.1). Первая часть измельчалась и упаковывалась для проведения элементного анализа методами инструментального нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Вторая часть образца озолялась в муфельной печи, осуществляющей нагрев в воздушной среде до заданной температуры. Исследуемые образцы озолялись в течение 1,5 часов при температуре, соответствующей температуре сжигания тела в крематорной печи (до 1100 °С). После остывания пробы измельчались и упаковывались для определения элементного анализа вышеуказанными методами. Из 7 образцов кости было получено 43 пробы сухой и озоленной костной ткани. Количество исследуемых экспериментальных случаев составило 7 – для элементов, концентрация которых была определена с помощью метода ИСП-МС, 10 – для элементов, определённых с помощью метода ИНАА. Кроме того, сухие и озолённые пробы были исследованы на предмет минерального состава и элементного состава микроминеральных фаз с помощью фазовой рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Полученные результаты анализировались и сравнивались между собой. На основе полученных данных формировался вывод о тенденции поведения элементов в костной ткани при высокотемпературном озолении. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 4.2.



Рисунок 4.1 – Общий вид целой свиной кости (а) и разделенной (б), использованной для проведения эксперимента

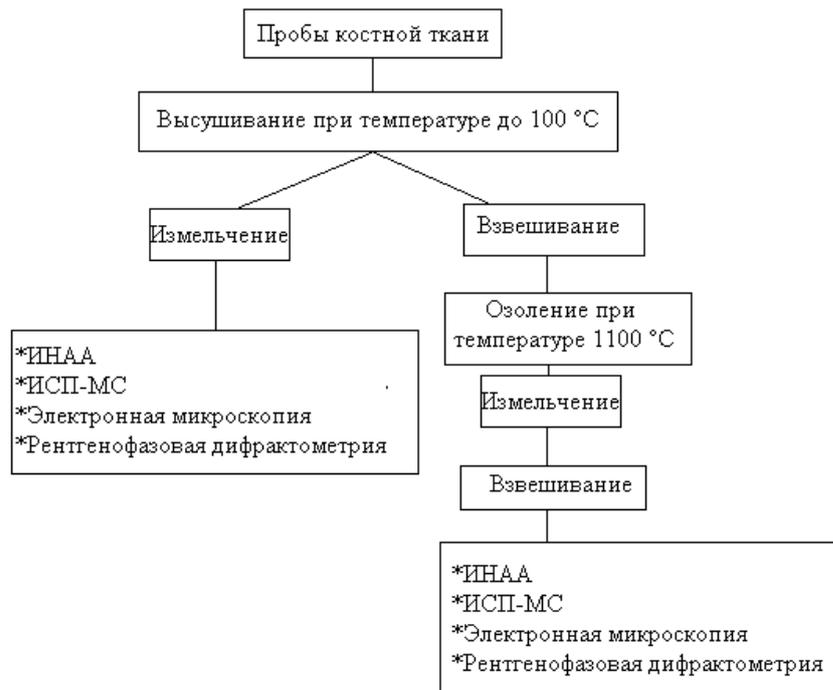


Рисунок 4.2 – Схема проведения эксперимента по изучению поведения элементов при высокотемпературном озолении костной ткани.

4.3. Лабораторно-аналитические исследования

Для исследования возможности использования зольного остатка организма человека как индикатора геохимической обстановки исследуемых городов были применены следующие аналитические методы: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) для определения элементного состава исследуемого материала; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгенофазовая дифрактометрия для определения минерального состава и элементного состава микроминеральных фаз.

Все измерения были проведены в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам. Правильность полученных измерений проверялась внутренним и внешним контролем. Сводные данные по использованным методам анализа и количеству проведенных испытаний представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Используемые методы и количество проведенных аналитических исследований

Метод	Количество проб		Место проведения	Контроль
	ЗООЧ	Костной ткани		
Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)	127	43	Научная лаборатория изотопного анализа и технологий Инженерной школы ядерных технологий ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", г. Томск (Аттестат аккредитации RA.RU.21AB27 от 08.04.2015, аналитики А. Ф. Судыко, Л. В. Богутская)	Внутренний (18 проб)
Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)	68	28	Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск (Аттестат аккредитации RA.RU.21ГП12 от 17.11.2015, аналитики Сандиминова Г.П., Пахомова Н.Н., Смирнова Е.В.) Общество с ограниченной ответственностью "Химико-аналитический центр "Плазма", г. Томск (Аттестат аккредитации RA.RU.516895 от 24.03.2016, аналитик Филипас Т.А.)	Внешний (6 проб)
Сканирующая электронная микроскопия	65	10	Отделение геологии, Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет"	Внутренний
Рентгенофазовая дифрактометрия	10	6	Отделение геологии, Инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет"	Внутренний

4.3.1. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)

Данный метод анализа является высокочувствительным, точным и неdestructивным способом определения элементного состава исследуемого материала, реализованным на базе исследовательского ядерного реактора Томского политехнического университета (Аттестат аккредитации RA.RU.21AB27 от 08.04.2015). ИНАА позволяет определять содержание 28 химических элементов в широких диапазонах концентрации (от $n \times 1\%$ до $n \times 10^{-7} \%$). Очевидным преимуществом данного метода является возможность определения концентраций редких, редкоземельных и радиоактивных элементов (La, Ce, Eu, Tb, Th, U и многих других), кроме того, ИНАА не требует специфической пробоподготовки материала (Фронтасьева, 2011).

Для определения элементного состава методом ИНАА каждая проба была подготовлена следующим способом: истиралась в агатовой ступке и упаковывалась в пакетики из алюминиевой фольги размером 3*3 см. Определение концентраций микроэлементов в ЗООЧ и костной ткани проводилось согласно аттестованной Росстандартом методике МКХА НСАМ №

510-ЯФ «Определение микроэлементов в горных породах, рудах, почвах, донных отложениях, золах растений, углях и в твердых биологических материалах растительного и животного происхождения нейтронно-активационным методом» аналитиками Судыко А. Ф., Богутской Л. Ф. Измерения потоков нейтронов проводились на многоканальном анализаторе импульсов фирмы «Canberra» с Ge-Li детектором.

Правильность измерений концентраций элементов в пробах костной ткани и зольном остатке организма человека подтверждается проведенным внутренним контролем (рисунок 4.3), а также результатами аттестации стандартных образцов состава (рисунок 4.4), подтверждающими удовлетворительную сходимость результатов.

Всего данным методом было проанализировано 127 проб зольного остатка организма человека и 43 пробы костной ткани. ИНАА использовался как основной метод для определения концентраций элементов в исследуемых объектах. Таким образом, инструментальным нейтронно-активационным анализом было исследовано содержание следующих элементов: Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th. Стоит отметить, что концентрация U также была определена с помощью описанного метода, однако в сводных таблицах по данному элементу предпочтение отдавалось результатам ИСП-МС, так как высокие концентрации фосфора в исследуемом материале мешают достоверному определению урана методом ИНАА.

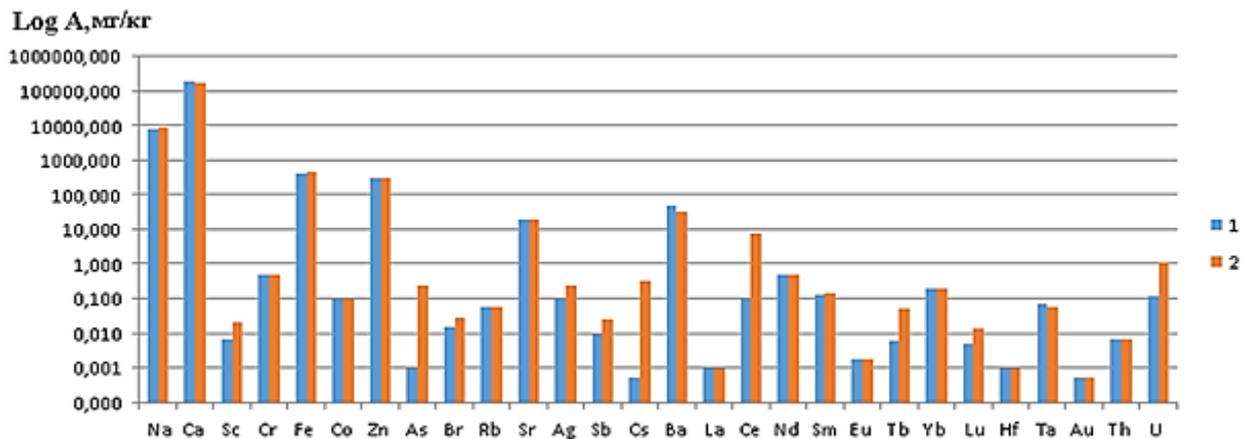


Рисунок 4.3 – Внутренний контроль результатов ИНАА по определению концентраций элементов в костной ткани, мг/кг

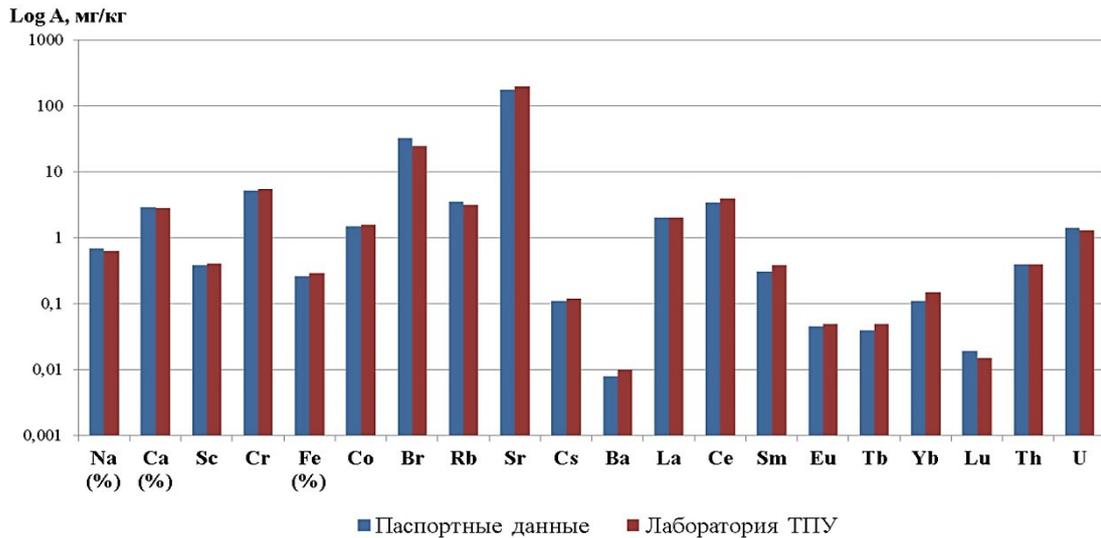


Рисунок 4.4 – Сравнительная оценка результатов элементного анализа образца Элодеи Канадской, полученного методом ИНАА (Лаборатория ТПУ), с паспортными данными национальных и международных стандартов, мг/кг (Na, Ca, Fe в %)

4.3.2. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Наряду с ИНАА, дополнительно проводилось изучение элементного состава исследуемого материала с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, который реализован в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск (Аттестат аккредитации RA.RU.21ГП12 от 17.11.2015, аналитики Сандимирова Г.П., Пахомова Н.Н., Смирнова Е.В.) и ООО «Химико-аналитическом центре «Плазма», г. Томск (Аттестат аккредитации RA.RU.516895 от 24.03.2016, аналитик Филипас Т.А.). Измерение концентраций элементов в пробах ЗООЧ проводилось согласно методике МУК 4.1.1483-03 «Определение содержания химических элементов в диагностических биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой».

Для проведения анализа методом ИСП-МС, в отличие от ИНАА, необходима длительная пробоподготовка, требующая перевод твердой фазы пробы в раствор. Пробы зольного остатка организма человека и костной ткани были подвергнуты разложению в автоклавном и микроволновом комплексе с использованием азотной и соляной кислот в соотношении 3:1 для полного

В связи с необходимостью тщательной пробоподготовки и перевода вещества в раствор, что увеличивает вероятность загрязнения образца и неполного извлечения компонентов, результаты ИСП-МС были использованы в дополнение к методу ИНАА, если элемент не определялся методом нейтронной активации или предел обнаружения элемента данным методом был недостаточен. Тем не менее, сопоставление данных по концентрации элементов в

пробах ЗООЧ методами ИНАА и ИСП-МС демонстрирует удовлетворительную сходимость по некоторым элементам (Рисунок 4.5), что подтверждает достоверность полученных результатов.

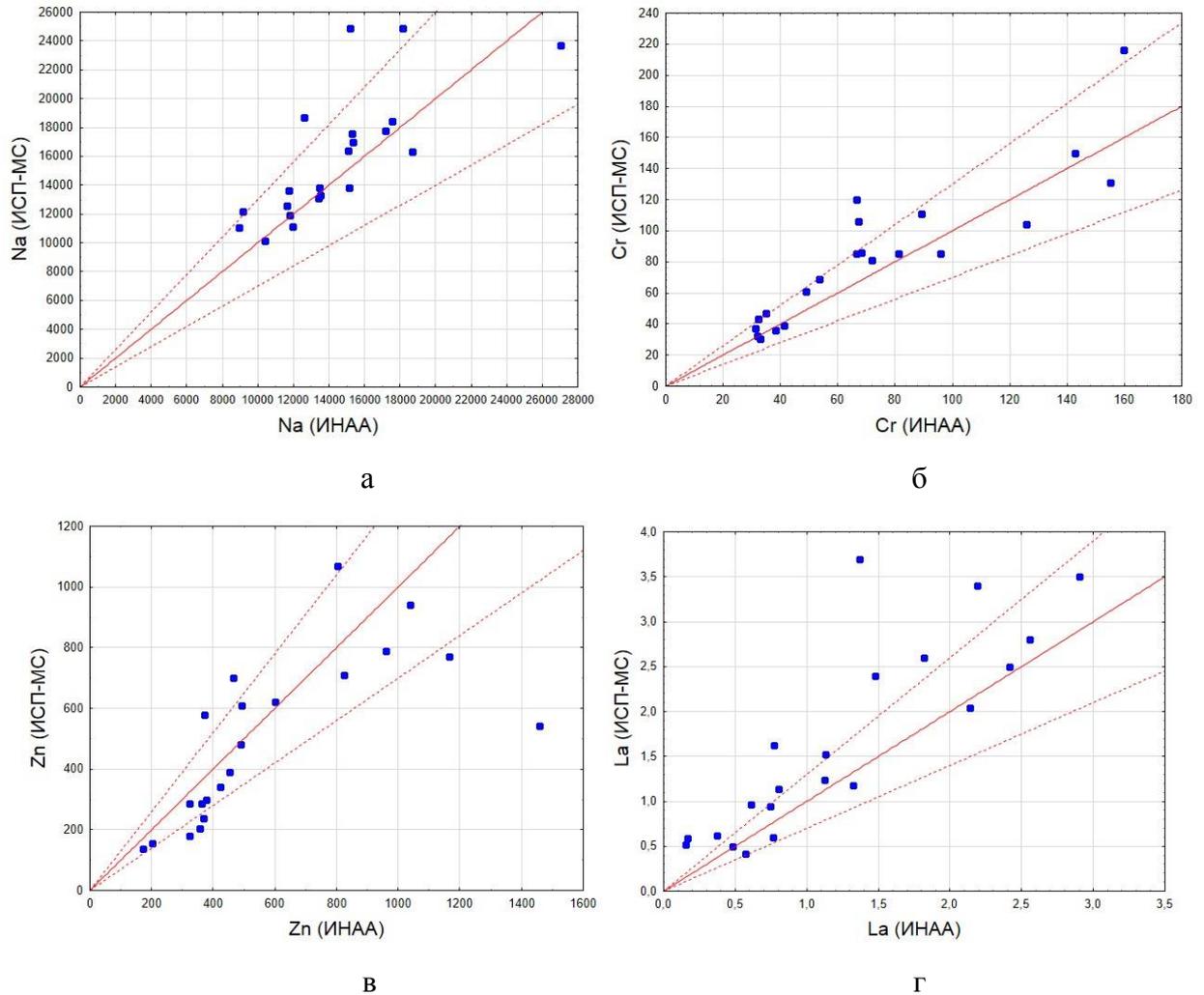


Рисунок 4.5 – Сходимость результатов определения концентраций элементов в ЗООЧ методами ИНАА и ИСП-МС (а–Na, б – Cr, в – Zn, г – La)

Всего данным методом были проанализированы 68 проб зольного остатка организма человека, 6 из которых являлись контрольными, а также 28 проб костной ткани. С помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в пробах ЗООЧ и костной ткани были определены концентрации следующих элементов: **Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Te, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Au, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U**. Так как при интерпретации данных преимущество отдавалось результатам, полученным с помощью метода ИНАА, то среди обширного списка элементов, определенных с помощью метода ИСП-МС, учитывались только те, которые выделены жирным шрифтом.

4.3.3. Рентгенофазовая дифрактометрия

Метод рентгенофазовой дифрактометрии, основанный на явлении дифракции, позволяет идентифицировать минеральные фазы в исследуемых образцах на основе анализа полученной

дифракционной картины (на уровне 0,5% и более). Данный метод был реализован на базе Томского политехнического университета (под руководством С. Н. Путилина, Б. Р. Соктоева, А. И. Изатулиной) с помощью порошкового дифрактометра BrukerD2 PHASER.

Для подготовки к анализу пробы были истерты в агатовой ступке до состояния пудры и помещены в кювету с последующим разравниванием поверхности. Для съемки были выбраны стандартные условия, где угол съемки составлял от 3° до 120°, выдержка 0,02 сек в точке, шаг 0,02°. Полученная дифрактограмма расшифровывалась с помощью программного пакета Eva, использующего базу PDF2 Международного центра дифракционных данных. Всего с помощью данного метода анализировались 10 проб зольного остатка организма человека и 6 проб костной ткани.

4.3.4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия – современный и точный метод исследования, позволяющий обнаружить в исследуемом веществе микроминеральные фазы размером до единиц микрометров. Метод СЭМ был использован в исследовании для идентификации элементного состава микроминеральных фаз, найденных в пробах ЗООЧ и костной ткани. Электронно-микроскопические исследования проведены на базе Томского политехнического университета (под руководством С. С. Ильенка) на сканирующем электронном микроскопе HitachiS -3400N с энергодисперсионной приставкой BrukerXFlash 4010, позволяющей определять содержания элементов от Li до U.

Пробоподготовка для проведения анализа данным методом включала в себя истирание материала в агатовой ступке (при необходимости), а также нанесение исследуемого материала на углеродную электропроводящую ленту. Для исключения загрязнения все инструменты были предварительно очищены и протерты спиртом. Пробы исследовались в режиме обратно-рассеянных электронов при низком вакууме (от 20 до 110 Па). Полученные изображения и результаты элементного анализа исследуемых микроминеральных фаз позволяли сделать вывод о наличии в материале высоких концентраций определенных элементов, а также предполагаемых формах их нахождения. Всего данным способом было исследовано 65 проб ЗООЧ и 10 проб костной ткани.

4.4. Обработка результатов исследований

Обработка результатов аналитических исследований проводилась с использованием программных пакетов MicrosoftExcel 2013 и Statistica 6.0.

Статистическая обработка данных включала в себя следующие операции: исключение из выборки аномальных значений, расчет основных статистических параметров (среднее арифметическое и геометрическое содержание, стандартная ошибка определения, максимальное и минимальное значение, медиана, мода и дисперсия выборки), оценка

нормальности распределения элементов в выборке с использованием тестов Колмагорова-Смирнова, Лилиефорса, визуально с помощью гистограмм, а также расчет коэффициентов парной корреляции Спирмана (Михальчук и др., 2006).

Выявление геохимической специализации исследуемого материала проводилась с помощью расчетов коэффициентов концентраций относительно среднего по выборке. Значимость полученных различий проверялась критерием Стьюдента (для Са), и Манна-Уитни (для всех остальных элементов). Различия считались значимыми при уровне достоверности $p < 0,05$ и выше. На основе полученных данных были построены геохимические ряды в порядке убывания коэффициентов концентраций. Сравнение исследуемых территорий по характеру накопления элементов выполнялось с помощью линейного дискриминантного анализа, осуществленного с помощью программного пакета Statistica 6.0., а также расчета коэффициента бинарной меры схожести Жаккара (Миркин, Розенберг, 1983). В качестве дополнительных методов статистической обработки материала в работе использовался факторный и кластерный анализ.

Расчет используемых характеристик был произведен по следующим формулам:

1. Отнесение значения к разряду «аномальное» проводилось по указанной формуле. Аномальное значение при этом было заменено на среднее значение по выборке данного города:

$$x_i > x_{\text{ср}} + S \times 3 \quad (1)$$

где x_i – проверяемое значение, $x_{\text{ср}}$ – среднее значение выборки, S – стандартное отклонение.

2. Расчет коэффициента концентрации:

$$K_k = \frac{C_i}{C_{\text{ср}}} \quad (2)$$

где K_k – коэффициент концентрации, C_i – среднее концентрация химического элемента в выборке исследуемого города, $C_{\text{ср}}$ – средняя концентрация элемента по всей совокупности проб ЗООЧ.

3. Расчет коэффициента Жаккара (Миркин, Розенберг, 1983)

$$K_{\text{ж}} = \frac{c}{a+b-c} * 100\% \quad (3)$$

где $K_{\text{ж}}$ – коэффициент Жаккара, c – количество элементов с $K_k > 1$ и $K_k < 1$, общих для двух городов, a – количество элементов изученных в первом городе, b – количество элементов, изученных во втором городе

Исследование зольного остатка организма человека и костной ткани проведено с использованием современных и точных методов анализа, а также разносторонних методик

статистической обработки данных. Результаты внутреннего и внешнего контроля, а также сравнение данных, полученных различными методами, позволяют говорить об удовлетворительной сходимости и воспроизводимости полученных данных, что обеспечивает достоверность приводимых результатов и защищаемых положений.

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОЗОЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ

5.1. Геохимические особенности поведения элементов в процессе озоления костной ткани

Озоление биологического материала под воздействием высокой температуры (сухое озоление) представляет собой сложный процесс трансформации живого вещества. В отличие от мокрого озоления, предполагающего использование кислот, сухое озоление осуществляется под действием единственного реагента – кислорода воздуха, который окисляет органическую составляющую исследуемого вещества.

Температурное озоление предполагает осуществление множества процессов и реакций, происходящих при различных температурах. В числе основных: окисление и выгорание органической матрицы, трансформация минерального вещества (кристаллизация и раскристаллизация, разрушение кристаллической решетки, полиморфная трансформация и прочее), преобразования, происходящие с выделением газовых фаз (декарбонатизация, дегидратация, десульфатизация, окисление и т.д.), плавление, возникновение новых реакций между минералами и фазами (карбонатизация, хлоритизация, гидратация, фосфатизация, сульфатирование и прочие), а также многие другие (Vassilev et al, 2013).

В связи с тем, что озолённое вещество подвергается значительной трансформации в результате осуществления вышеуказанных процессов, встает вопрос о возможности использования озолённого материала для восстановления первичного геохимического состава изучаемого живого вещества и исследования отражения в ЗООЧ геохимических особенностей среды обитания человека. К сожалению, в литературе недостаточно информации о поведении химических элементов при озолении биоматериала для ответа на поставленные вопросы.

В настоящее время вышеуказанный вопрос изучен слабо, а большая часть работ по данной тематике посвящена изучению поведения химических элементов при сжигании углей (Smith, 1980; Brink et al, 1987; Шпирт и др., 1994; Кизельштейн, 2002; Зайцев, Арбузов, 2015 и другие). В целом выделяются следующие факторы, влияющие на летучесть элементов при сгорании вещества: температура кипения элементов и их соединений, скорость образования новых соединений, а также склонность к образованию малолетучих соединений в ходе испарения (Зайдель и др., 1960). Изучение процессов испарения компонентов исследуемых образцов в угольной дуге постоянного тока и графитовой печи привело к появлению рядов летучести элементов и их соединений, которые показывают последовательность улетучивания элементов из проб руд и минералов. Среди имеющихся данных наиболее известны ряды летучести по А. К. Русанову, Тейлору и Аренсу (Русанов, 1948, Тёрёк и др., 1982) (Таблица 5.1). В целом исследование летучести элементов показывает 100% испарение ртути при сжигании

углей, а также полный переход F и Cl в газовую фазу. Значительную тенденцию к улутучиванию демонстрируют Re, As, Ge, Sb, Mo, W, Ga, Be, переход которых в газовую фазу достигает 99-50% при сжигании угля. С другой стороны, Zr, Sr, Mn, Ba, Ce, Y и La признаны нелетучими, так как их испарение в процессе горения угля не превышает 15% (Кизельштейн, 2002).

В более современных исследованиях изучалась летучесть элементов в процессе сгорания биомассы. Установлено, что наибольшая летучесть характерна для Hg, Cd, Sb, Se и V (99-95 % улутучивается в процессе сгорания), Br (85%), Cr, Pb, Zn, Cl, As, S (75-57%), тогда как для K и Na установлена низкая летучесть – 36 и 13 % соответственно. При этом количество исследованных случаев невелико и составляет от 1 до 15 для различных элементов (Vassilev et al, 2013).

Таблица 5.1 – Ряды летучести элементов и их соединений по Русанову А. К (Русанов, 1948)

Форма нахождения элементов	Последовательность испарения элементов
Элементарная форма	Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W, B
Оксиды	Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, Pb, Tl, Sn, Mn, Mg, Cu, Ge, In, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Al, V, Be, Cr, Ti, U, Sc, Mo, Re, Zr, Hf, редкиеземли, Th, Nb, Ta, W, B
Фосфаты металлов	(Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na), (Mn, Mg, Cu), (Fe, Co, Ni), Ca, Al, Cr, (La, Y, Th, Zr)
Карбонаты металлов	[Cd, Zn (K, Na, Li), Pb, Tl], [Mn, Mg, Cu], [Fe, Co, Ni], [Ba, Sr, Ca]
Сульфиды металлов	Hg, As, Ge, Sn, Cd, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo, Re, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe,
Хлориды металлов	(Li, Na, K, Rb, Cs), (Ca, Sr, Ba)
Сплавы металлов	Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Na, W

Для исследования особенностей поведения элементов при озолении человеческого тела был проведен эксперимент по сжиганию проб биологического материала, в качестве которого был использован костный материал скелета. В ходе постановки эксперимента особенно важным было смоделировать условия, приближенные к крематорным по температуре и времени сгорания, а также составу исследуемого материала.

В соответствии с результатами рентгенофазовой дифрактометрии основной минеральной фазой, обнаруживающейся в пробах зольного остатка организма человека, является

гидроксилапатит (Рисунок 5.1). Как известно, гидроксилапатит является главной минеральной составляющей костной ткани. Поэтому в качестве материала для проведения эксперимента была выбрана костная ткань, как наиболее приближенная по составу к исследуемому материалу. Методика проведения эксперимента описана подробно в главе 4.

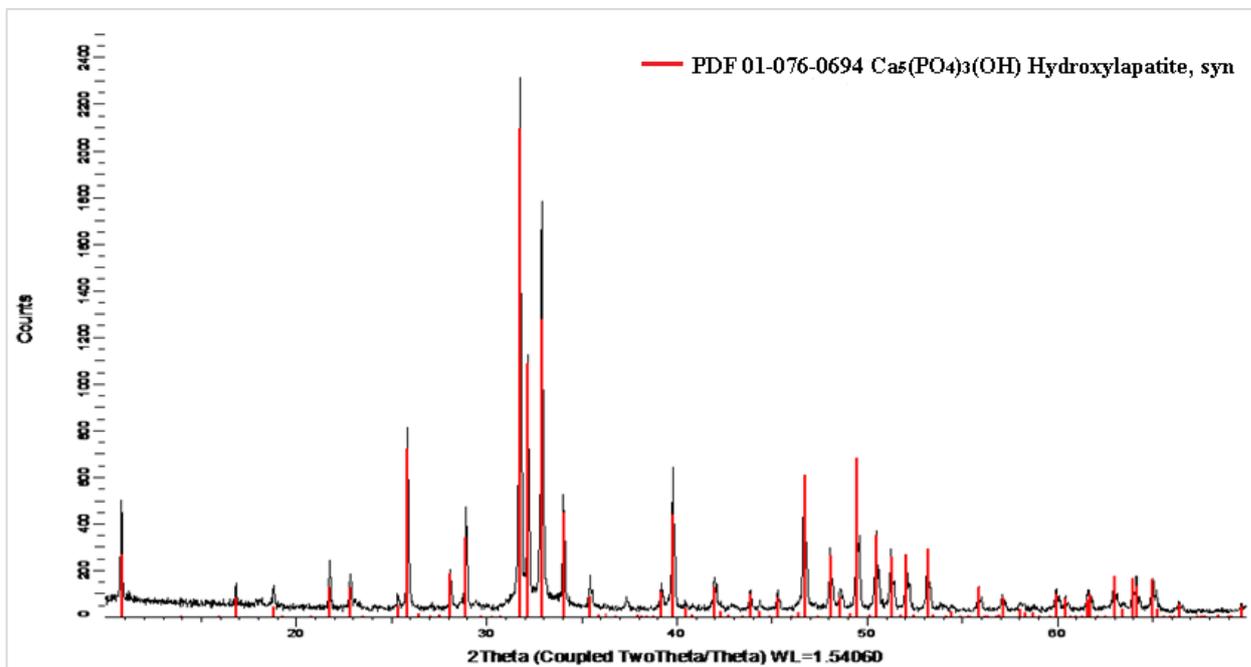


Рисунок 5.1– Типичная дифрактограмма зольного остатка организма человека

С помощью выбранных методов анализа в пробах костной ткани было оценено содержание 63 химических элементов. Результаты элементного анализа исследуемых образцов представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Среднее содержание химических элементов в пробах сухой и озолённой костной ткани, мг/кг

Сухая костная ткань				Озолённая костная ткань			
Элемент	$\frac{x}{\min \dots \max}$	Элемент	$\frac{x}{\min \dots \max}$	Элемент	$\frac{x + \sigma}{\min \dots \max}$	Элемент	$\frac{x}{\min \dots \max}$
Li	$\frac{0,69}{0,15 \dots 4,7}$	In	$\frac{0,001}{< 0,001 \dots 0,007}$	Li	$\frac{5,0}{0,31 \dots 42,5}$	In	$\frac{0,001}{< 0,001 \dots 0,005}$
Be	$\frac{0,063}{< 0,05 \dots 0,13}$	Sn	$\frac{0,14}{< 0,01 \dots 0,58}$	Be	$\frac{0,059}{< 0,05 \dots 0,15}$	Sn	$\frac{0,04}{< 0,01 \dots 1,6}$
Na*	$\frac{4912}{2155 \dots 6385}$	Sb*	$\frac{0,084}{< 0,006 \dots 1,7}$	Na*	$\frac{7864}{4738 \dots 11201}$	Sb*	$\frac{0,11}{< 0,006 \dots 3,5}$
Mg	$\frac{3176}{653 \dots 5102}$	Te	$\frac{0,013}{< 0,01 \dots 0,056}$	Mg	$\frac{4455}{660 \dots 7123}$	Te	$\frac{0,013}{< 0,01 \dots 0,067}$

Продолжение Таблицы 5.2

Al	$\frac{79}{25 \dots 201}$	Cs*	$\frac{0,008}{< 0,001 \dots 0,21}$	Al	$\frac{93}{12 \dots 300}$	Cs*	$\frac{0,005}{< 0,001 \dots 0,33}$
P	$\frac{106731}{70178 \dots 129149}$	Ba*	$\frac{4,1}{< 2,2 \dots 105}$	P	$\frac{161317}{82299 \dots 186955}$	Ba*	$\frac{15}{< 2,2 \dots 18762}$
K	$\frac{413}{71 \dots 1120}$	La*	$\frac{0,011}{< 0,002 \dots 0,783}$	K	$\frac{384}{105 \dots 1277}$	La*	$\frac{0,04}{< 0,002 \dots 0,83}$
Ca	$\frac{228455}{145089 \dots 286103}$	Ce*	$\frac{0,11}{< 0,1 \dots 10,5}$	Ca	$\frac{325126}{177261 \dots 391779}$	Ce*	$\frac{0,31}{< 0,1 \dots 31}$
Sc*	$\frac{0,007}{< 0,005 \dots 0,17}$	Pr	$\frac{0,011}{< 0,005 \dots 0,060}$	Sc*	$\frac{0,023}{< 0,005 \dots 0,18}$	Pr	$\frac{0,016}{< 0,005 \dots 0,072}$
Ti	$\frac{5,2}{2,1 \dots 23,8}$	Nd*	$\frac{0,6}{< 0,34 \dots 5,8}$	Ti	$\frac{9,8}{3,4 \dots 31,3}$	Nd*	$\frac{0,46}{< 0,34 \dots 6,4}$
V	$\frac{0,27}{0,10 \dots 1,3}$	Sm*	$\frac{0,046}{< 0,069 \dots 0,327}$	V	$\frac{0,47}{0,13 \dots 1,5}$	Sm*	$\frac{0,088}{< 0,069 \dots 2,6}$
Cr*	$\frac{5,6}{< 0,5 \dots 530}$	Eu*	$\frac{0,007}{< 0,004 \dots 0,035}$	Cr*	$\frac{8,39}{< 0,5 \dots 732}$	Eu*	$\frac{0,006}{< 0,004 \dots 0,13}$
Mn	$\frac{9,6}{1,3 \dots 29}$	Gd	$\frac{0,006}{< 0,005 \dots 0,039}$	Mn	$\frac{10,8}{1,5 \dots 39}$	Gd	$\frac{0,013}{< 0,005 \dots 0,029}$
Fe*	$\frac{770}{27 \dots 5739}$	Tb*	$\frac{0,010}{< 0,006 \dots 0,107}$	Fe*	$\frac{1129}{< 90 \dots 10784}$	Tb*	$\frac{0,008}{< 0,006 \dots 0,21}$
Co*	$\frac{0,108}{< 0,1 \dots 0,49}$	Dy	$\frac{0,007}{< 0,005 \dots 0,026}$	Co*	$\frac{0,27}{< 0,1 \dots 1,75}$	Dy	$\frac{0,008}{< 0,005 \dots 0,028}$
Ni	нпо	Ho	$\frac{0,005}{< 0,005 \dots 0,006}$	Ni	нпо	Ho	$\frac{0,005}{< 0,005 \dots 0,008}$
Cu	$\frac{4,0}{2,2 \dots 17}$	Er	$\frac{0,006}{< 0,005 \dots 0,016}$	Cu	$\frac{8,3}{2,2 \dots 20}$	Er	$\frac{0,007}{< 0,005 \dots 0,016}$
Zn*	$\frac{280}{143 \dots 6866}$	Tm	нпо	Zn*	$\frac{406}{245 \dots 6916}$	Tm	нпо
Ga	$\frac{0,52}{0,24 \dots 0,91}$	Yb*	нпо	Ga	$\frac{0,75}{0,35 \dots 1,2}$	Yb*	нпо
Ge	$\frac{0,008}{< 0,002 \dots 0,052}$	Lu*	$\frac{0,008}{< 0,01 \dots 0,06}$	Ge	$\frac{0,013}{< 0,002 \dots 0,05}$	Lu*	$\frac{0,015}{< 0,01 \dots 0,21}$
As*	$\frac{0,752}{< 0,002 \dots 201}$	Hf*	$\frac{0,024}{< 0,002 \dots 0,286}$	As*	$\frac{0,89}{< 0,002 \dots 349}$	Hf*	$\frac{0,013}{< 0,002 \dots 0,58}$

Окончание Таблицы 5.2

Se	$\frac{0,15}{< 0,1 \dots 1,2}$	Ta	$\frac{0,020}{< 0,02 \dots 0,197}$	Se	$\frac{0,22}{< 0,1 \dots 1,2}$	Ta	$\frac{0,018}{< 0,02 \dots 0,21}$
Br*	$\frac{2,6}{0,818 \dots 6,4}$	W	$\frac{0,15}{0,017 \dots 0,51}$	Br*	$\frac{0,025}{< 0,018 \dots 0,33}$	W	$\frac{0,17}{0,022 \dots 0,68}$
Rb*	$\frac{0,241}{< 0,12 \dots 4,6}$	Re	нпо	Rb*	$\frac{0,12}{< 0,12 \dots 7,0}$	Re	нпо
Sr*	$\frac{8,5}{< 3,3 \dots 243}$	Au*	$\frac{0,001}{< 0,001 \dots 0,017}$	Sr*	$\frac{8,7}{< 3,3 \dots 612}$	Au*	$\frac{0,002}{< 0,001 \dots 0,033}$
Y	$\frac{0,024}{< 0,001 \dots 0,129}$	Hg	$\frac{0,22}{0,032 \dots 1,2}$	Y	$\frac{0,043}{0,001 \dots 0,128}$	Hg	$\frac{0,011}{< 0,01 \dots 0,018}$
Zr	$\frac{0,10}{0,042 \dots 0,73}$	Tl	$\frac{0,003}{0,002 \dots 0,007}$	Zr	$\frac{0,25}{0,059 \dots 1,2}$	Tl	$\frac{0,002}{< 0,001 \dots 0,012}$
Nb	$\frac{0,022}{0,012 \dots 0,074}$	Pb	$\frac{5,7}{0,29 \dots 33}$	Nb	$\frac{0,027}{0,010 \dots 0,086}$	Pb	$\frac{6,2}{0,60 \dots 19}$
Mo	$\frac{0,19}{0,077 \dots 0,69}$	Bi	$\frac{0,020}{0,005 \dots 0,1}$	Mo	$\frac{1,2}{0,23 \dots 64}$	Bi	$\frac{0,22}{< 0,001 \dots 651}$
Ru	$\frac{0,006}{< 0,005 \dots 0,062}$	Th*	$\frac{0,006}{< 0,004 \dots 0,212}$	Ru	$\frac{0,010}{< 0,005 \dots 0,033}$	Th*	$\frac{0,007}{< 0,004 \dots 0,44}$
Ag*	$\frac{0,251}{< 0,2 \dots 62}$	U	$\frac{0,012}{0,005 \dots 0,039}$	Ag*	$\frac{0,22}{< 0,2 \dots 26}$	U	$\frac{0,020}{0,009 \dots 0,052}$

Примечание: элементы, отмеченных знаком «*», определены методом ИНАА, остальные методом ИСП-МС. НПО – элемент определен ниже предела обнаружения в 100 % проб. Жирным шрифтом отмечены элементы, концентрация которых определена ниже предела обнаружения в 50 % проб и более.

Анализ приведенных данных показывает, что из 63 химических элементов 3 определены ниже предела обнаружения в 100% проб (Tm, Yb, Re), концентрация ещё 17 элементов определяется ниже предела в 50% и более исследованных проб (Rb, Sr, Ag, In, Te, Cs, Ce, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Au, Th). При этом для сухого и озолённого вещества костной ткани характерен интенсивный разброс значений концентраций для большинства элементов. Тем не менее, при сравнении двух выборок отмечается более однородное распределения элементов для золы костной ткани по отношению к сухому веществу. Для обеих выборок относительно однородным можно считать распределение P, Na, Ca, Mg и Ga, в меньшей степени – Be, Al, K, Mn и W, наиболее неоднородно распределяется в сухом и озолённом веществе костной ткани

As. В отличие от золы в сухой кости наблюдается достаточно однородное распределение Br, Sr, наиболее неоднородно распределены Cr и Ag. В золе отмечается максимальная изменчивость для выборки бария. Значительная неоднородность полученных данных для большинства элементов может быть объяснена, с одной стороны, видовым фактором (исследование костной ткани человека и свиньи), региональным (отбор проб из различных регионов), а также индивидуальным фактором (различный тип питания, наличие патологий и др.). С другой стороны, данный показатель в некоторой степени является индикатором изменений, происходящих с элементами, при озолении кости.

Результаты элементного анализа показывают, что состав исследуемых образцов приближен к литературным данным по содержанию основных компонентов (Ca, P, Na, Mg, K, Ca/P) в сухой и озолённой костной ткани (Таблица 5.3).

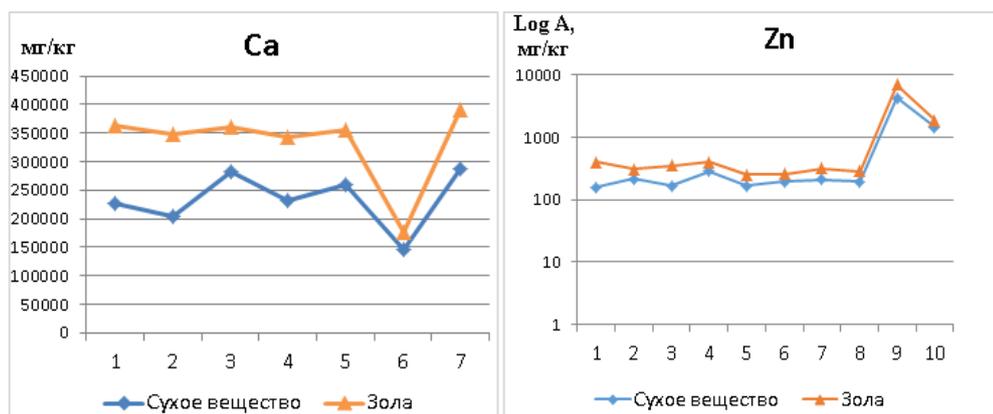
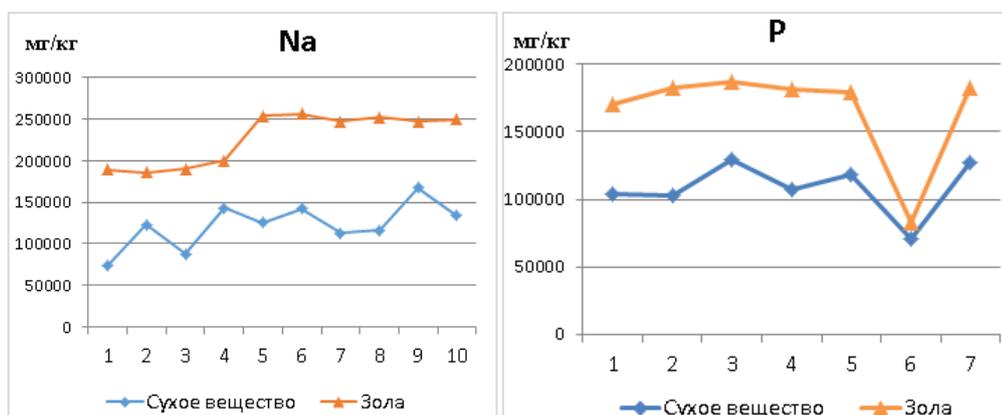
Таблица 5.3 – Содержание макрокомпонентов сухой и озолённой костной ткани в сравнении с литературными данными, %

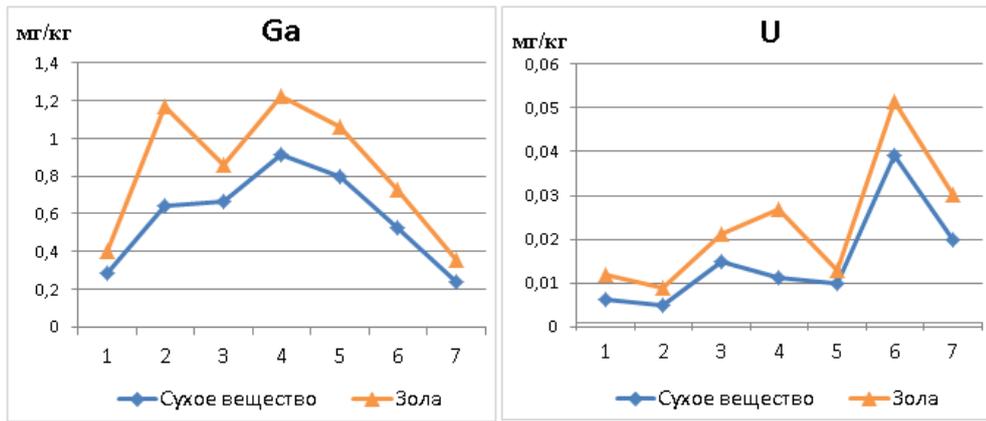
Источник	Ca, %	P, %	Na, %	Mg, %	K, %	Ca/P
<i>Содержание элементов в сухой, обезжиренной костной ткани по результатам эксперимента</i>	2,8	0,7	0,49	0,32	0,04	2,1
Содержание элементов в сухой, обезжиренной кости, (Betts и др., 1981)	4	1,2	0,5	0,3	0,2	2,1
Содержание элементов в сухой, обезжиренной кости, (Zipkin, 1970)	2,5	0,3	0,52	0,26	0,09	2,2
<i>Содержание элементов в золе костной ткани по результатам эксперимента</i>	2,5	6,1	0,79	0,45	0,04	2,0
Содержание элементов в золе кости (Zipkin, 1970)	9,4	8	0,91	0,46	0,16	2,2

Анализ данных, представленных в Таблице 5.3, показывает, что содержание основных составляющих костной ткани (Ca, P, Na, Mg) возрастает в золе по сравнению с сухим веществом кости. При этом наблюдается некоторая пропорциональность изменений концентраций данных элементов на величину близкую к показателю зольности костной ткани – 50-60% (Vassilev et al, 2013).

Сравнение содержаний микрокомпонентов в сухой и озолённой костной ткани также позволило установить, что концентрации большинства из них выше в золе, чем в сухом веществе, то есть при озолении происходит концентрирование многих элементов за счет выгорания органической составляющей. Установлено, что Li, Na, Mg, P, Ca, Ti, Cu, Zn, Ga и U концентрируются при озолении кости в 100% исследованных случаев (Рисунок 5.2). Тенденция

к концентрированию в золе костной ткани наблюдается у Al, Sc, Cr, Mn, Fe, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Au, W и Bi в 70-85% исследованных случаев (Рисунок 5.3). Таким образом, элементы, имеющие тенденцию к накоплению в костной ткани при озолении, вероятно, находятся в исследуемом материале в виде малолетучих соединений, а их концентрирование происходит преимущественно за счет выгорания органической составляющей костной ткани. Превышение концентраций в сухом веществе относительно золы костной ткани, то есть улетучивание, отмечено для Вг и Нг в 100% исследованных случаев и Sn – в 71 % случаев (Рисунок 5.4). Для всех остальных элементов (Be, K, V, Co, Ni, Ge, Se, Rb, Sr, Ru, Ag, In, Cs, Ba, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Re, Tl, Pb и Th) полученных данных оказалось недостаточно, чтобы сделать вывод о тенденции их поведения по ряду причин, к которым относятся: крайне низкая концентрация элементов в костной ткани, недостаточная чувствительность выбранных методов анализа, а также отсутствие единой тенденции поведения элементов при озолении в изученных экспериментальных случаях.

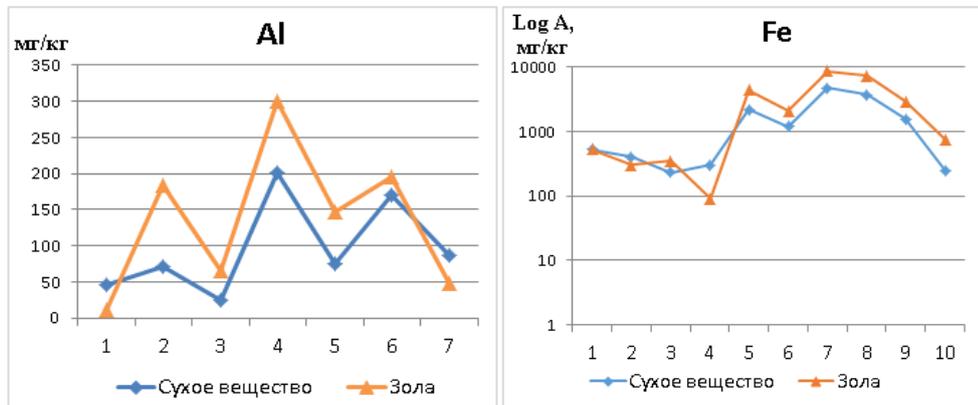




Д

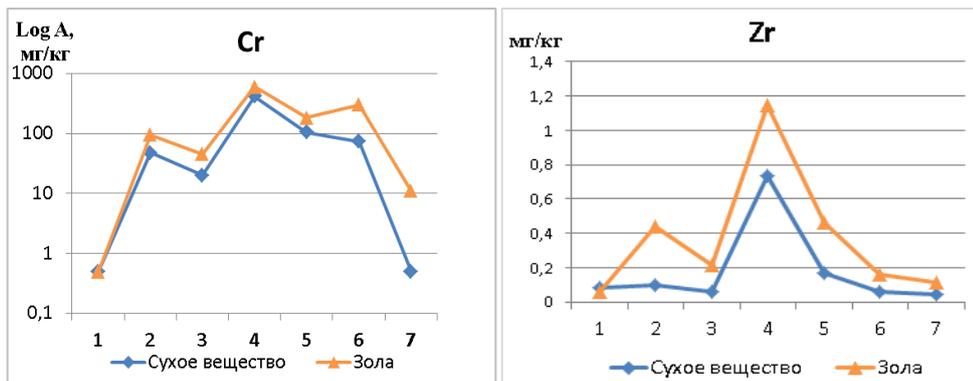
е

Рисунок 5.2 – Графики содержания элементов (а – натрий, б – фосфор, в – кальций, г – цинк, д – галлий, е – уран) в костной ткани до и после озоления, мг/кг. Примечание: цифры 1-10 – различные случаи исследования костной ткани



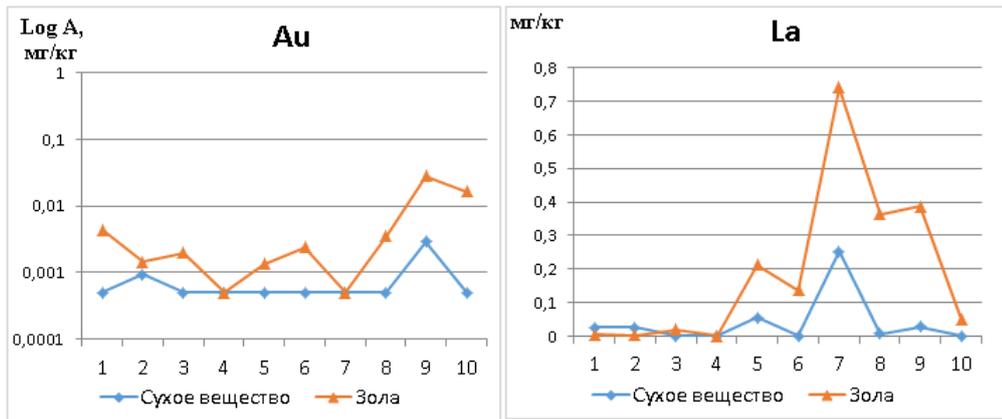
а

б



в

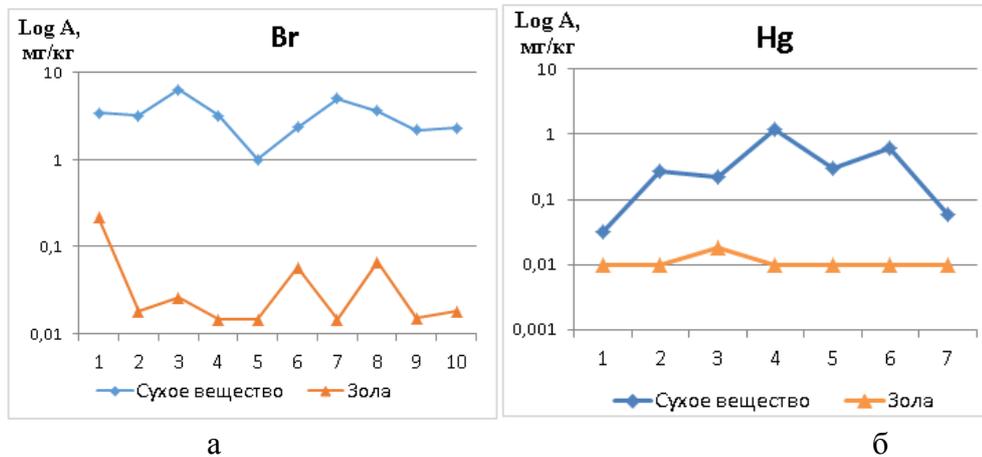
г



д

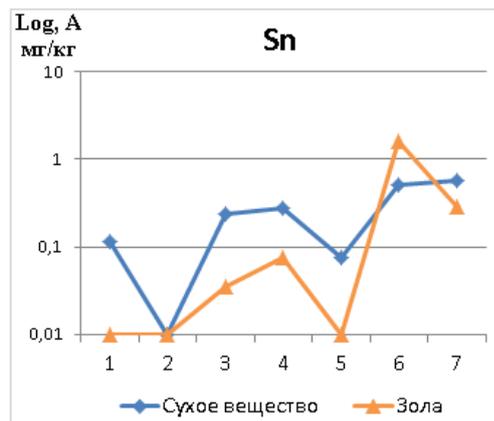
е

Рисунок 5.3 – Графики содержания элементов (а – алюминий, б – железо, в – хром, г – цирконий, д – золото, е – лантан) в костной ткани до и после озоления, мг/кг. Примечание: цифры 1-10 – различные случаи исследования костной ткани



а

б



в

Рисунок 5.4 – Графики содержания элементов (а – бром, б – ртуть, в – олово,) в костной ткани до и после озоления, мг/кг. Примечание: цифры 1-10 – различные случаи исследования костной ткани

Изучая данные о летучести элементов и их соединений, представленные в Таблице 5.1, можно сделать вывод о том, что, вероятно, основным фактором, влияющим на поведение элементов при озолении костной ткани, является форма их нахождения. В защиту данной

гипотезы говорит тот факт, что элементы, входящие в состав кости в виде основного минерала костной ткани – гидроксилapatита – (Ca, P, Na, Mg) ведут себя при сжигании костной ткани одинаково, то есть концентрируются в 100% исследованных случаев. Кроме того, не вызывает сомнения и поведение ртути (улетучивание в 100 % случаев), которая, исходя из рядов летучести элементов, испаряется из пробы одной из первых практически во всех типах соединений (Русанов, 1948). Однако, согласно имеющимся данным, чрезвычайно летучим является мышьяк, который, в нашем случае, в основном концентрируется в золе. Данный факт может указывать на возможную форму нахождения данного элемента.

Тенденция олова к летучести при озолении также может быть индикатором форм нахождения данного элемента в костной ткани. Согласно приведенным данным (Таблица 5.1), олово, наравне с мышьяком, ртутью и германием, улетучивается в первую очередь из сульфидов, кроме того, летучесть олова отмечена для фосфатов.

При этом элементы, однозначную тенденцию поведения которых установить не удалось, вероятно, могут находиться в костной ткани в виде различных, равнозначных соединений, индивидуальное содержание которых и регулирует их итоговую концентрацию в золе. Так же стоит обратить внимание на то, что данные о летучести элементов, представленные в Таблице 5.1 и используемые для сравнения, получены при температурах от 2000°C до 2700°C, что значительно больше, чем температура сжигания костной ткани при проведении эксперимента. В связи с этим данные, полученные Русановым А. К., могут не отражать процессы, происходящие при меньших температурах, поэтому их следует применять с осторожностью.

Проведенные исследования демонстрируют, что зола костной ткани во многом наследует геохимические особенности сухой костной ткани (Рисунок 5.5). Несмотря на то, что на диаграмме озоленного вещества более отчетливо выражены минимумы, в целом специфика накопления элементов в различных объектах в сухом костном веществе повторяется в её золе. Диаграммы коэффициентов концентраций элементов относительно среднего по выборке показывают, что геохимическая специфика сухого костного материала абсолютно точно отражается в золе костной ткани для таких элементов как Na, Mg, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Dy, W, Hg, Pb, U. При этом содержание кальция и фосфора в исследуемом материале настолько постоянно, что для этих элементов практически невозможно выявить региональную специфику накопления. Частично геохимические особенности накопления Li, Sc, Ge, Br, Sr, Mo, Zr, Nb, Ru, Sm, Gd, Hf, Tl, Bi и Th схожи для сухого и озоленного вещества. Однако концентрации данных элементов в золе для одного из исследуемых объектов резко возрастают или снижаются по сравнению с сухим веществом. Не находит своего отражения в озоленной костной ткани содержание в сухой кости Se, Cs, Eu и Tb.

Для ряда элементов невозможно сделать вывод о наследовании специфики вследствие того, что в 50 % и более случаев концентрации данных элементов были ниже предела обнаружения.

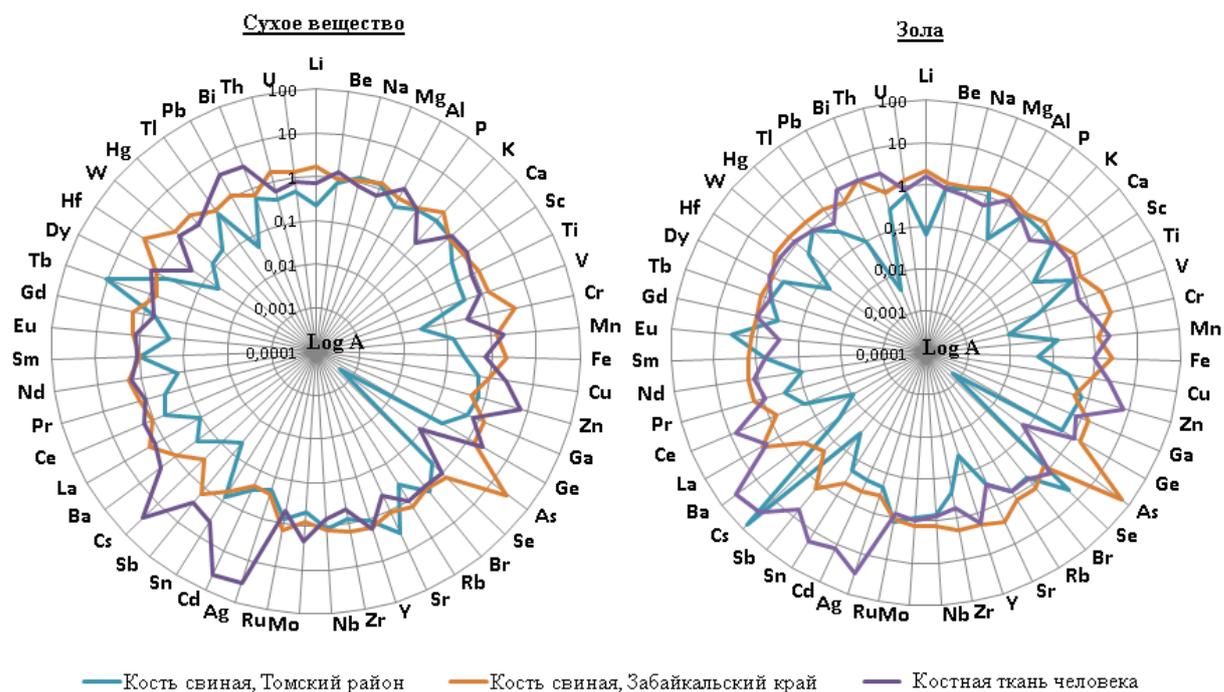


Рисунок 5.5 – Диаграмма коэффициентов концентрации элементов относительно среднего для различных образцов сухой и озолённой костной ткани

Анализ полученных данных показывает, что озолённая костная ткань наследует геохимические особенности сухой кости для большинства элементов. В тех случаях, когда геохимическая специфика сухой и озолённой костной ткани различны, то есть концентрации ряда элементов резко возрастают или снижаются в золе по сравнению с сухим веществом, имеет смысл говорить о различиях в форме нахождения элементов в изучаемых объектах в соответствии с выводами, изложенными выше. В подтверждение данной гипотезы выступает тот факт, что концентрации стронция, бария и молибдена в золе костной ткани свиньи домашней Забайкальского края (отобранной в месте распространения урвской болезни) и человека, имевшего признаки заболевания урвской патологией, резко отличаются по сравнению с сухим веществом, что видно на рисунке 5.5. По данным многих исследователей эти элементы являются индикаторными при развитии урвской патологии (Черкасова, 1968), а резкое изменение их концентраций в золе относительно сухого материала, вероятно, указывает на иную форму нахождения элементов в патологически изменённых тканях.

5.2. Исследование возможности пересчета концентраций элементов из золы на сухое вещество

Для дальнейшего анализа поведения элементов и исследования возможности пересчета концентраций элементов в золе на сухое вещество, чтобы ориентировочно оценить

геохимический состав человека, была изучена степень концентрирования / улетучивания каждого элемента во всех исследуемых случаях. Степень концентрирования / улетучивания элемента показывает, во сколько раз изменилась концентрация элемента при озолении костной ткани, и рассчитывается как отношение содержания элемента в золе к его содержанию в сухом веществе (синоним коэффициент обогащения). Для большинства элементов степень концентрирования / улетучивания в каждом изученном случае различна. Однако, для Na, P, Ca, Mn, Zn и Ga отмечается низкая изменчивость значений данного показателя (коэффициент вариации $< 20\%$), что говорит о постоянстве степени концентрирования вышеуказанных элементов в процессе озоления костной ткани (Таблица 5.4). Также не исключено, что данный показатель может быть связан с низкой изменчивостью показателя зольности кости, который был измерен в большинстве экспериментальных случаев, там, где это было возможно. При этом для большинства элементов не наблюдается значимой корреляционной зависимости между степенью концентрирования / улетучивания элементов и показателя зольности кости, за исключением As, P, Ca (коэффициент парной корреляции 0,77, 0,72, 0,55 соответственно) Ba, Th, Sn, Sb, Zn, Se (коэффициент парной корреляции -0,97, -0,96, -0,95, -0,83, -0,69, -0,67 соответственно), для которых установлены достоверные ($p=0,01$, $p=0,05$ для As, P, Se, Zn, $p>0,05$ для Ca) положительные и отрицательные связи между зольностью кости и степенью концентрирования элемента. В литературе также описывается наличие корреляционных связей между содержанием P, As в меньшей степени Sn и Zn в биомассе и зольностью материала; отмечается также корреляционная зависимость между содержанием Sn, Th, Ba в золе биомассы и концентрацией Ca, Mg и O в исходном веществе (Vassilev et al, 2014). Данный факт может свидетельствовать на тесную связь форм нахождения указанных элементов с минеральной составляющей живого вещества.

Тем не менее, для большинства элементов в костной ткани показана несостоятельность критерия зольности для пересчета концентраций элементов в золе на сухое вещество, что было показано исследователями ранее для растительности (Ялалтдинова, 2015).

При изучении графиков содержаний элементов в сухой и озолённой кости (Рисунок 5.2, 5.3, 5.4) визуально наблюдается некоторая пропорциональность изменений концентраций в процессе озоления костной ткани. Особенно ярко это проявляется для Fe, Zn, Ga, Zr, U и ряда других элементов. При рассмотрении графиков зависимостей содержания элементов в озолённом веществе от содержания в сухой кости выявлена группа элементов, поведение которых описывается с помощью математических функций с высокой (85-99%) достоверностью аппроксимации. Установлено, что линейная зависимость характерна для Fe, Mg, Zn, Cr, Mn, As, Pr и W; логарифмической функцией описывается поведение Zr и Cd, тогда как Ca, P, Sb, Ga, Nb, Pb и U – полиномиальной функцией 2 порядка (Рисунок 5.6, Таблица 5.5). Таким образом, для

ряда элементов имеется перспектива пересчёта концентраций элементов из золы на сухое вещество.

Таблица 5.4 – Показатели степени концентрирования, коэффициента вариации и парной корреляции для некоторых элементов при озолении костной ткани

Экспериментальный случай	Зольность кости, %	Степень концентрирования											
		Na	Mg	Al	P	Ca	Mn	Fe	Zn	Ga	Br	Zr	Pb
1	58	1,7	1,7	2,6	1,8	1,6	1,3	2,0	1,5	1,8	0,014	4,6	2,4
2	55	1,3	1,4	2,6	1,5	1,4	1,0	1,7	1,3	1,3	0,024	3,4	0,5
3	52	2,1	1,6	1,5	1,7	1,2	1,0	1,8	1,5	1,3	0,003	1,6	1,2
4	52	1,7	1,4	1,9	1,5	1,7	0,8	2,0	1,5	1,3	0,018	2,7	0,9
5	19	1,3	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,9	1,6	1,4	0,007	2,8	0,6
6	59	1,4	1,2	0,6	1,4	1,5	1,3	3,0	1,3	1,5	0,008	2,8	1,2
7	50	1,3	1,6	0,3	1,6	1,4	1,1	0,3	1,4	1,4	0,005	0,7	2,1
Среднее		1,5	1,4	1,5	1,5	1,4	1,1	1,8	1,4	1,4	0,001	2,7	1,3
V, %		19	18	79	13	12,2	19	51	8	13	90	53	64
Корреляция*		0,3	0,6	0,2	0,7	0,5	-0,2	-0,1	-0,7	0,6	0,3	0,1	0,4

* – Коэффициент парной корреляции между степенью концентрирования элемента и зольностью кости (Критический коэффициент 0,67 при $p = 0,05$, 0,8 при $p = 0,01$ ($n=7$ проб))

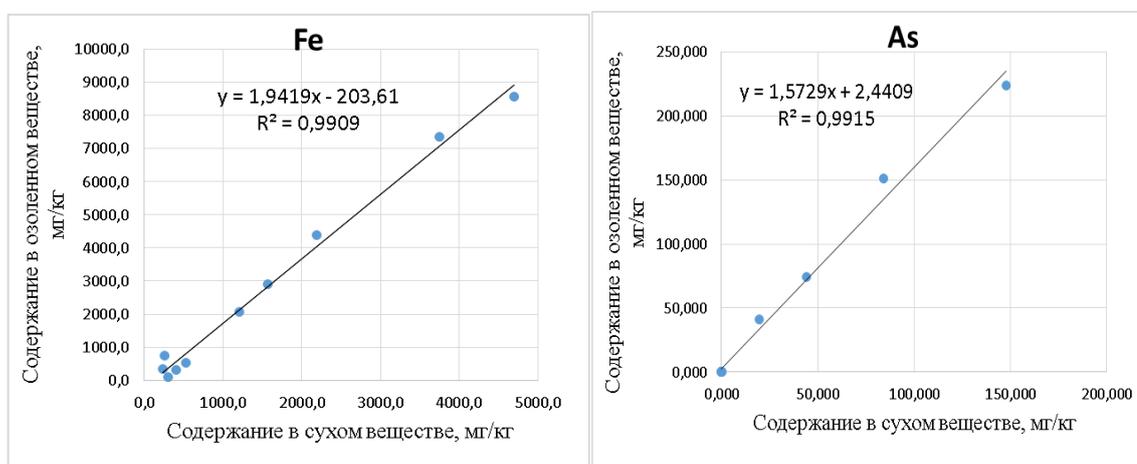
Таблица 5.5 – Некоторые функции зависимостей содержания элементов в озолённом веществе от содержания в сухом веществе.

Элемент	Название функции	Формула	Величина аппроксимации, %
Fe	Линейная	$Y=1,9 \cdot X-203,6$	99
Zn		$Y=1,6 \cdot X-30,0$	99
As	Линейная	$Y=1,6 \cdot X+2,44$	99
Pr		$Y=1,2 \cdot X+0,002$	96
U		$Y=1,22 \cdot X+0,005$	93

Окончание Таблицы 5.5

Mn		$Y=1,2*X-0,46$	91
Mg		$Y=1,5*X-218,5$	91
Cr		$Y=1,4*X+27,4$	90
Dy		$Y=1,0*X+0,0001$	90
W		$Y=1,4*X-0,01$	87
Cd		$Y=0,45\ln(x)+1,8$	95
Zr	Логарифмическая	$Y=0,37\ln(x)+1,21$	91
P		$Y=-4E-05*X^2+10,04*X-415268$	98
Ca	Полиномиальная	$Y=-1E-05*X^2+7,14*X-568801$	93
Nb		$Y=11,13*X^2+0,10*X-0,02$	92
Sb		$Y=6,15*X^2-1,50*X+0,15$	90
Ga		$Y=-0,8*X^2+2,19*X-0,14$	90
Pb		$Y=-0,01*X^2+0,78*X+2,21$	86

Примечание: X – содержание элемента в сухом веществе костной ткани; Y – содержание элемента в золе костной ткани.



а

б

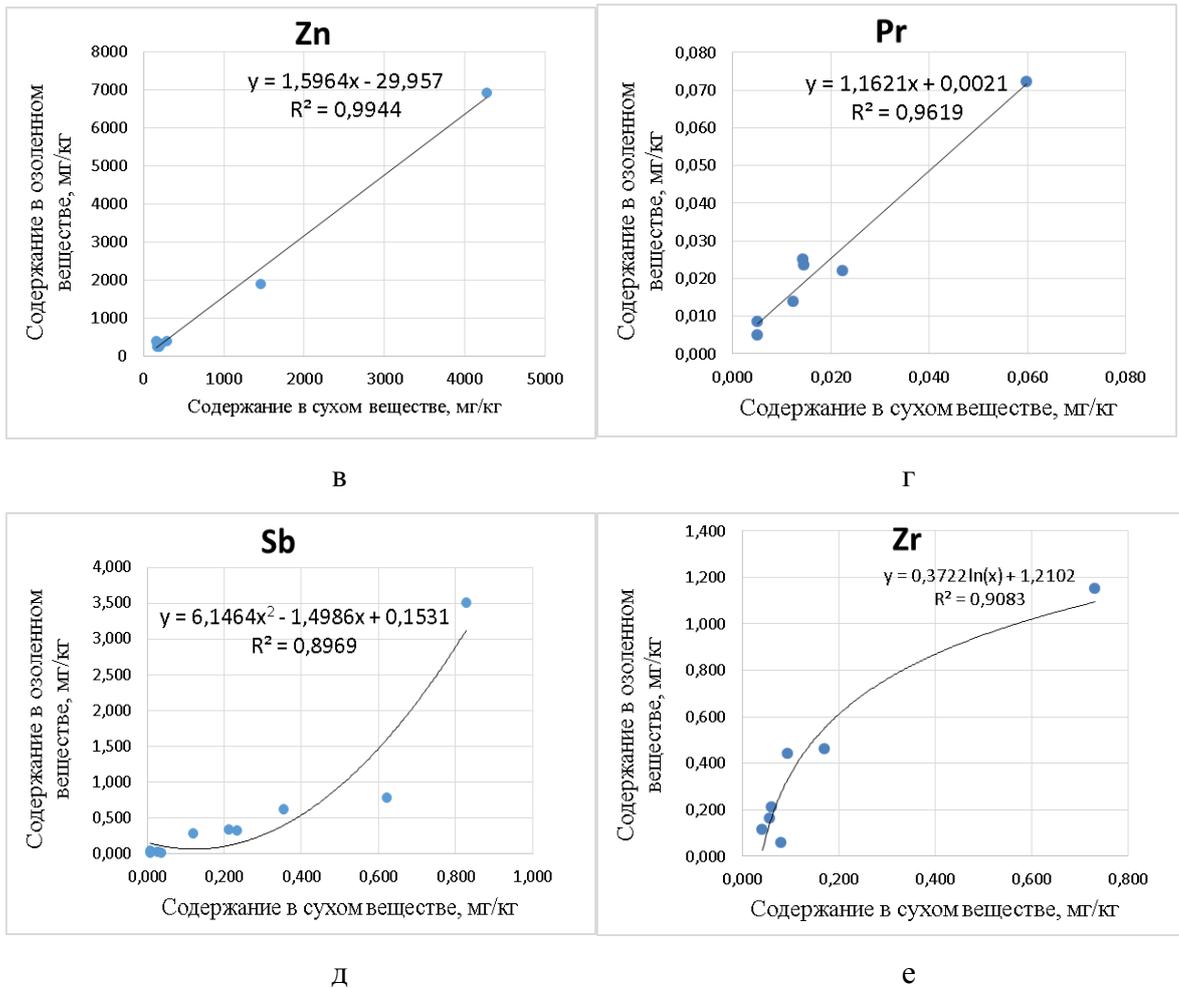


Рисунок 5.6 – График зависимостей содержания элементов в золе костной ткани от содержания в сухом веществе, мг/кг: а – железо, б – мышьяк, в – цинк, г – празеодим, д – сурьма, е – цирконий

5.3. Изменение формы нахождения элементов в костной ткани при озолении

Результаты, полученные в ходе эксперимента и описанные выше, показывают значительную роль формы нахождения элемента для предсказания его поведения в процессе озоления. В связи с этим встает вопрос об исследовании форм нахождения элементов в сухом и озолённом веществе костной ткани.

В литературе процесс трансформации минеральной составляющей под температурным воздействием описан достаточно подробно для основного минерала костной ткани – гидроксилapatита (Ньюман, Ньюман 1961, Голощаров, 2011, Петракова, 2014). Относительно форм нахождения других элементов непосредственно в костной ткани - информация отсутствует. Тем не менее, ученые активно изучают трансформацию минеральной составляющей биомассы в процессе озоления в связи с изучением вопроса сжигания органического топлива (Vassilev et al, 2013).

Исследован вопрос изменения гидроксилapatита при воздействии высоких температур. Известно, что его превращение в витлокит начинается с температуры 500°C, однако,

количество образовавшегося минерала зависит от многих параметров: времени воздействия, температуры, pH раствора из которого синтезирован минерал и т.д. (Голощанов, 2011; Петракова, 2014). Известны также и другие высокотемпературные модификации, образующиеся при отжиге минералов, входящих в состав костной ткани: β -трикальцийфосфат который формируется при сжигании Са-дефицитного гидроксилapatита при температуре 600-800 °С и α -трикальцийфосфат, образующийся при повышении температуры отжига до 1150 °С (Ньюман, Ньюман 1961, Евдокимов и др., 2013).

Исследования форм нахождения элементов при озолении живого вещества показывают, что большинство минеральных фаз, обнаруженных в золе, являются вторичными или третичными, то есть образовались в процессе горения или дальнейшего длительного хранения образцов. Среди минеральных фаз вторичного происхождения авторами отмечаются витлокит, брусит, кварц, большинство алюмосиликатов, барит, корунд, самородная Cu, Pb и оксиды меди (CuO , Cu_2O), свинца (PbO_2), железа (FeO), цинка (ZnO), титана ($\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$), оксид циркония (ZrO_2) и многие другие. Также исследователями отмечается немало минеральных фаз в живом веществе, которые не претерпевают превращений при сжигании: интерметаллические соединения и сплавы (Au-Ni, Ni-Fe-As), висмутсодержащие минеральные фазы, самородные Au, Fe, Mn, Zn, циркон, монацит и другие (Vassilev et al, 2013).

Результаты рентгенофазовой дифрактометрии сухой костной ткани и её золы показывают, что в процессе озоления не происходит значительного изменения минерального состава кости (Рисунок 5.7, 5.8). Визуально на дифрактограмме озолённого вещества наблюдаются более острые пики, что свидетельствует о большей степени кристалличности исследуемого вещества (Рисунок 5.8). Основной минеральной фазой сухой и озолённой костной ткани является гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который составляет более 99,5% от объема всех изученных проб. Однако в озолённой ткани отмечается некоторое усложнение дифрактограммы: появляются пики, относящиеся к витлокиту ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и α -трикальцийфосфату ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Наличие данных минералов характеризует процесс нагревания гидроксилapatита, который описан выше.

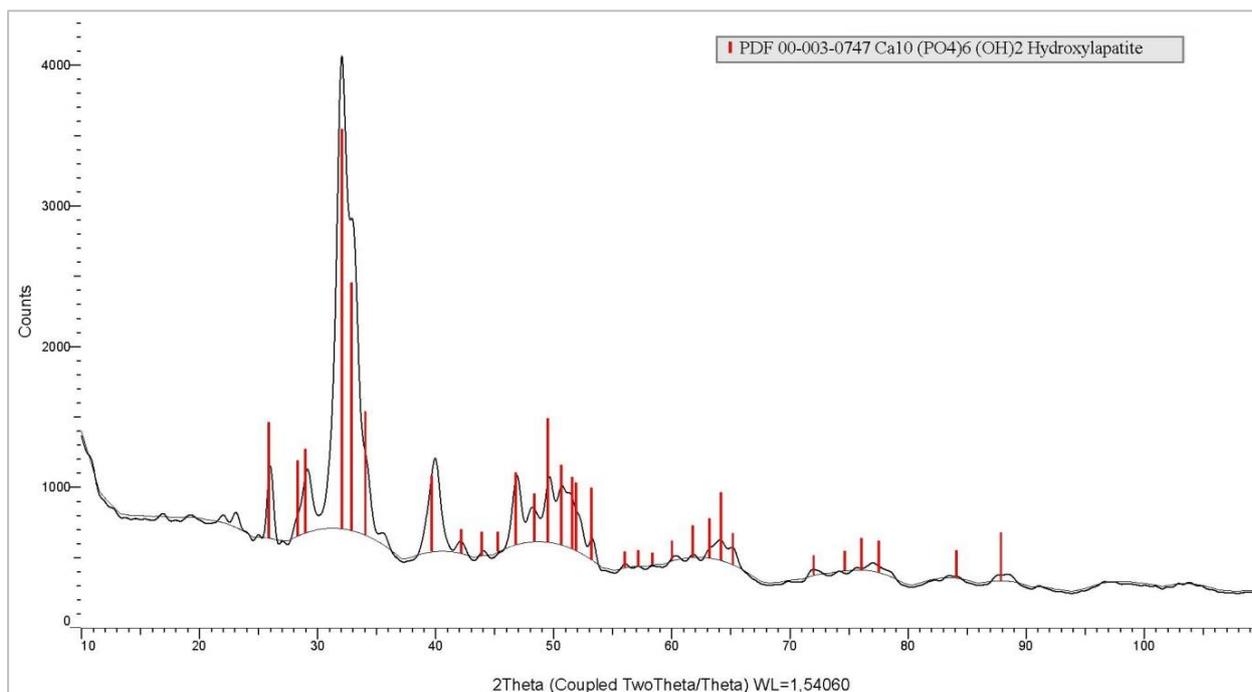


Рисунок 5.7 – Дифрактограмма сухой костной ткани свиньи домашней

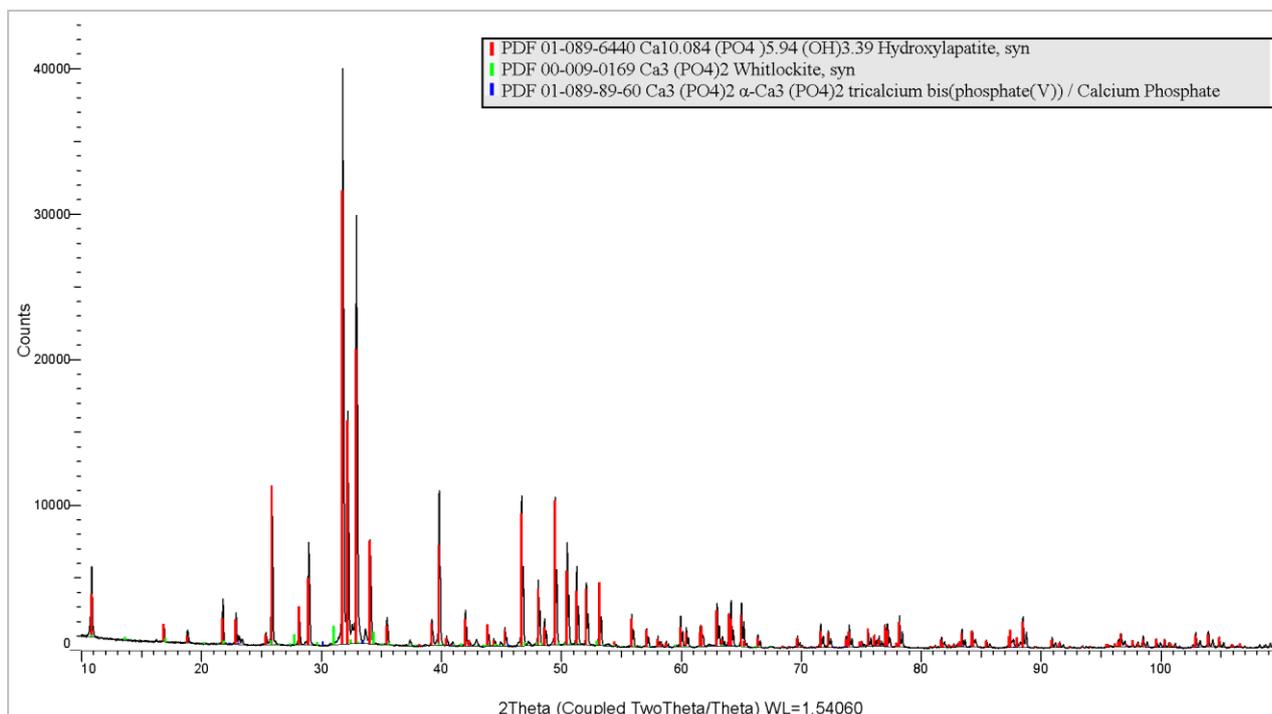


Рисунок 5.8 – Дифрактограмма озолённой костной ткани свиньи домашней

С помощью электронно-микроскопических исследований наблюдается изменения, происходящие с формой наблюдаемых частиц при озолении. В сухом веществе костной ткани обнаруживаются крупные агрегаты зачастую неправильной формы, при этом отдельных частиц гидроксилапатита не наблюдается. В золе, напротив, отмечаются отдельные дифференцированные частицы микронного размера, которые приобретают правильную форму (Рисунок 5.9), что также характерно для процесса обжига гидроксилапатита и описано в литературе (Голощанов и др., 2011).

Что касается элементного состава исследуемых агрегатов, полученного с помощью энерго-дисперсионной приставки (Таблица 5.6), то их усредненный состав мало отличается в сухом и озолённом веществе, за исключением азота, который отсутствует в озолённой костной ткани, видимо, по причине его выгорания. Кроме азота в золе костной ткани появляется калий. Содержание Al более постоянно в золе, так как в сухой костной ткани количество данного элемента в исследуемых агрегатах варьируется от 0 до 16%.

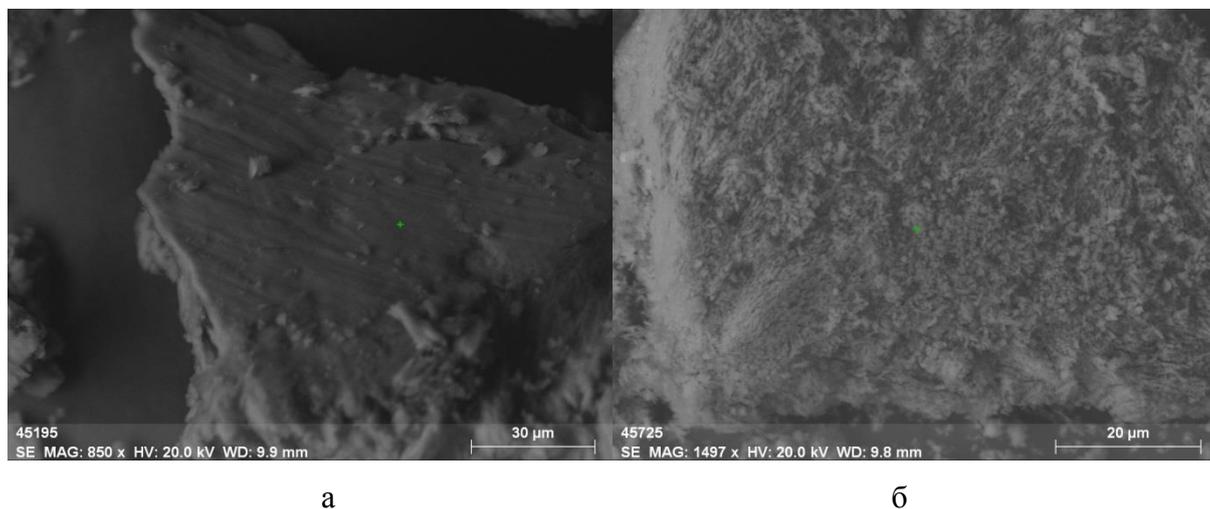


Рисунок 5.9 – Общий вид агрегатов, приближенных по составу к гидроксилпатиту, в сухой (а) и озолённой (б) костной ткани

Таблица 5.6 – Среднее содержание элементов в агрегатах, приближенных по составу к гидроксилпатиту, в сухой и озолённой костной ткани, %

Элементы	Сухая костная ткань по результатам СЭМ, %	Озолённая костная ткань по результатам СЭМ, %
N	5,7	-
Ca	38	41
P	14	15
O	41	42
Ca/P	2,7	2,7
Mg	0,5	0,5
Na	0,5	0,5
Al	3,4	1,2
K	-	0,2

Кроме агрегатов, представляющих собой основной минерал костной ткани, в составе исследуемых образцов встречаются и другие минеральные фазы разнообразного состава, занимающие менее 1% от объема пробы. Элементный состав данных микроминеральных фаз,

исследованных с помощью сканирующей электронной микроскопии, в пробах сухой костной ткани (Таблица 5.7) и её золы (Таблица 5.8) также показывает изменения, происходящие с материалом при высокотемпературном озолении.

Таблица 5.7 – Микроминеральные фазы, найденные в составе сухой костной ткани по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
Cl	5×5	Ca*(35), O*(37), K (18)	P*(6), Cl (4), Al*(2),		Минерал из группы галита (сильвин)
Fe	10×10	Fe (79), Cr (11)	O*(4), Ca*(3), Al*(2), P*(1)	Na*, Mg*, Si	Интерметаллическое соединение с Cr
	5×5	Fe (68), Zn (14)	O*(7), Ca*(7), P*(3)	Si, Al*	Интерметаллическое соединение с Zn
Ni	10×5	Ni (69), Fe (14)	O*(9), Ca*(5), P*(2)	Al*, Si	Интерметаллическое соединение с Fe
As	5×3	As (26), Fe (22), S (12), Ca*(12), O*(19)	P*(5), Mg*(3)	Al*, Si	Минерал из группы пирита (арсенопирит)
Ba	2×3	Ba (38), O*(13), S (12), Ca*(17), P (11)	Sr (7)	Al*, Na*, Mg*	Минерал из группы барита(барит с примесью Sr)
W	1×1	W (54), O*(17), Ca*(19), P*(11)	Se (5)		Минерал из группы шеелита
	4×4	W (60), Mn (11), O*(17),	Fe(8), Al*(4)	Ca*	Минерал из группы вольфрамита
Hg	2×2	Hg (67), O*(13)	Ca*(10), S (8), P*(2)		Минерал из группы сфалерита (киноварь)
Pb	1×1	Pb (29), O*(37), Ca*(19),	Cr (7), P*(4), Fe (3), Al*(1)	Na*, Mg*	Минерал из группы сложных окислов Pb

* Здесь и далее такие элементы как Ca, O, P, Na, Mg, Al входят в состав матрицы костной ткани. При исследовании микрофаз данные элементы могут обнаруживать свое присутствие в виде шума, возникающего в результате рассеяния электронов, который искажает реальный состав исследуемого агрегата.

Таблица 5.8 – Микроминеральные фазы, найденные в составе озолённой костной ткани по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
Fe	1*1	Fe (42), O(44)	Ca*(9), Al*(2)	P*, Na*, Mg*, S, K, иногда Cr	Оксид железа
	10*5	Fe (81),	Ca*(6), O*(4), P*(4), Al*(2), Si (1)	Na*, Mg*	Самородное железо
As	30*15	As (29), Fe (23), Ca*(16), P*(14), O*(12)	S (3), Al*(1), Na*(1)	Si	Минерал из группы пирита (арсенопирит - лёллингит)
Zr	8*6	Zr (64), O (24)	Ti (4), Ca*(3), P*(2), Hf (1)	Al*	Минерал из группы уранинита (бадделеит)
Ba	3*2	Ba (26), O (40), Ca*(12)	S (8), P*(6), Sr (5), Na*(1) иногда Cr (5), Cl (6) вместо S,	Mg*, Al*, K, Fe	Минерал из группы барита (барит)
Pb	3*1,5	Pb (56), O (27)	Ca (9), Na (2), Al (2), P (2)	Mg, Si, K, Fe	Минерал из группы сложных окислов Pb

Полученные данные показывают, что минеральные фазы в процессе озоления претерпевают некоторые изменения, однако, их элементный состав отражает геохимическую специфику изучаемого материала, как в сухой, так и в озолённой костной ткани. Например, минеральные фазы, содержащие As (вероятно, арсенопирит и лёллингит), а также Cr (интерметаллические соединения) найдены в сухой и озолённой костной ткани свиньи Забайкальского края, что отражает специфику данного материала (высокое содержание Cr, As), представленную на диаграмме (Рисунок 5.5).

Несмотря на то, что элементный состав минеральных фаз в сухом и озолённом веществе практически идентичен, формы нахождения данных элементов различны. Так, для сухого вещества более характерны интерметаллические соединения, тогда как для золы – оксиды, что, вероятно, отражает процессы окисления происходящие при горении. При этом ряд минеральных фаз, найденных в костной ткани, не претерпевают значительных фазовых

превращений. К таковым относится барит и арсенопирит (лёллингит), которые обнаружены, как в сухом, так и в озолённом веществе. Тем не менее, для данных фаз характерно меньшее содержание серы в золе костной ткани, что отражает процессы десульфатизации, начинающиеся при температуре 900 °С. Изменения, происходящие с минеральными фазами, рассмотрены более подробно ниже (Таблица 5.9).

Таблица 5.9 – Изменение форм нахождения элементов в процессе озоления

Сухое вещество	Озолённое вещество
Томский район	
Барийсодержащая минеральная фаза с примесью Sr Калий-хлорсодержащая	Барийсодержащая фаза с примесью Sr (Уменьшение количества Sr, Ba, увеличение O)
Забайкальский край	
Мышьяк-железосодержащая фаза с серой	Мышьяк-железосодержащая фаза с серой (Уменьшение количества серы, иногда до её полного исчезновения)
Интерметаллическое соединение Fe с Cr	Оксид железа с примесью Sr (Увеличение количества кислорода, уменьшение хрома)
Сложный оксид свинца с Cr, Fe	Барийсодержащая фаза с примесью Sr
Интерметаллическое соединение Fe с Zn	Сложный оксид свинца (Отсутствие Cr, Fe)
Интерметаллическое соединение Ni с Fe	
Ртуть-серосодержащая фаза	
Вольфрамсодержащие минеральные фазы	Цирконийсодержащая

Барийсодержащая минеральная фаза, вероятно, в виде барита ($BaSO_4$). В исследуемом материале данная фаза обнаружена в виде двух типов. Барит с примесью стронция найден в сухом и озолённом веществе костной ткани свиньи из Томского района (Рисунок 5.10, 5.11). В таком случае барит, вероятно, имеет первичное происхождение (первичный генезис предполагает переход фазы из биомассы в озолённое вещество без изменения фазового состава или с её незначительным изменением) и в процессе озоления теряет некоторое количество серы, а также бария. При этом повышается количество кислорода, что характеризует процессы окисления.

В озолённом веществе костной ткани свиньи из Забайкальского края найдена минеральная фаза бария (возможно, в виде барита) с примесью хрома (Рисунок 5.12). Учитывая

наличие в сухом материале из данного региона железо-хромистых минеральных фаз, отражающих повышенное содержание хрома, обнаружение такой частицы в золе костной ткани, скорее всего, говорит о вторичном её генезисе.

В литературе описан механизм образования барита при озолении живого вещества, который заключается в сульфатизации оксида бария, выделившегося из органического вещества при температуре 200-900°C (Vassilev et al, 2013). Кроме того, исследователями отмечается, что барит, идентифицированный в золе, чаще всего имеет вторичное происхождение, однако, данная фаза также может переходить в озолённое вещество без изменения фазового состава (Vassilev et al, 2013). Проведенный эксперимент подтверждает литературные данные: данная минеральная фаза, обнаруженная в золе костной ткани, может иметь как первичное, так и вторичное происхождение. Однако вторично образованная она также наследует специфику исходного материала, подтверждая высокие концентрации Sr и Cr в исследуемой костной ткани.

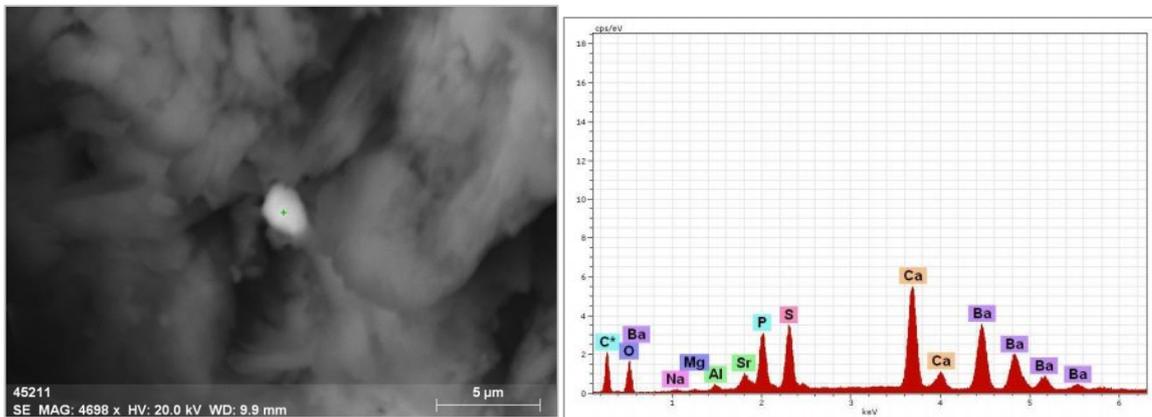


Рисунок 5.10 – Общий вид барийсодержащей минеральной фазы (с примесью Sr) в сухой костной ткани свиньи из Томского района и её энерго-дисперсионный спектр

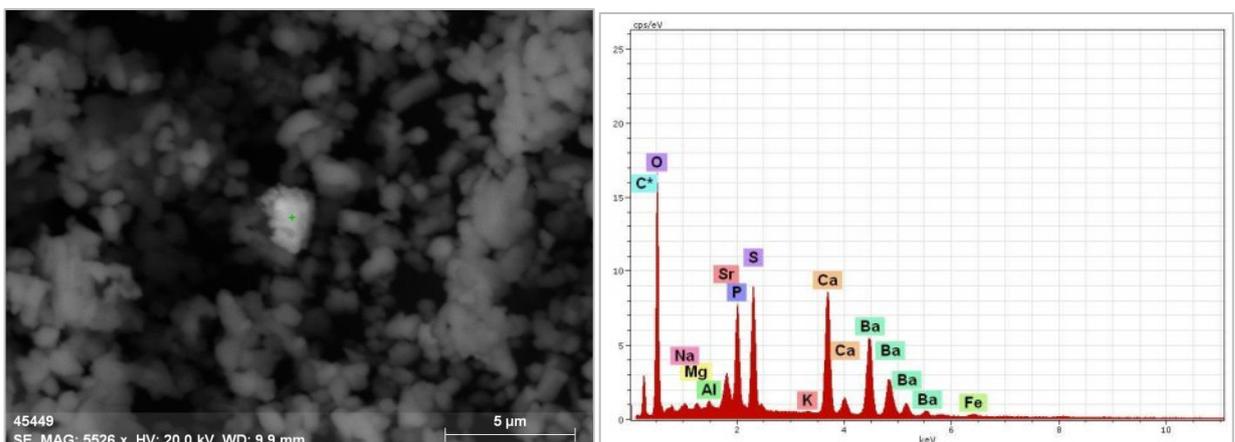


Рисунок 5.11 – Общий вид барийсодержащей минеральной фазы (с примесью Sr) в озолённой костной ткани свиньи из Томского района и её энерго-дисперсионный спектр

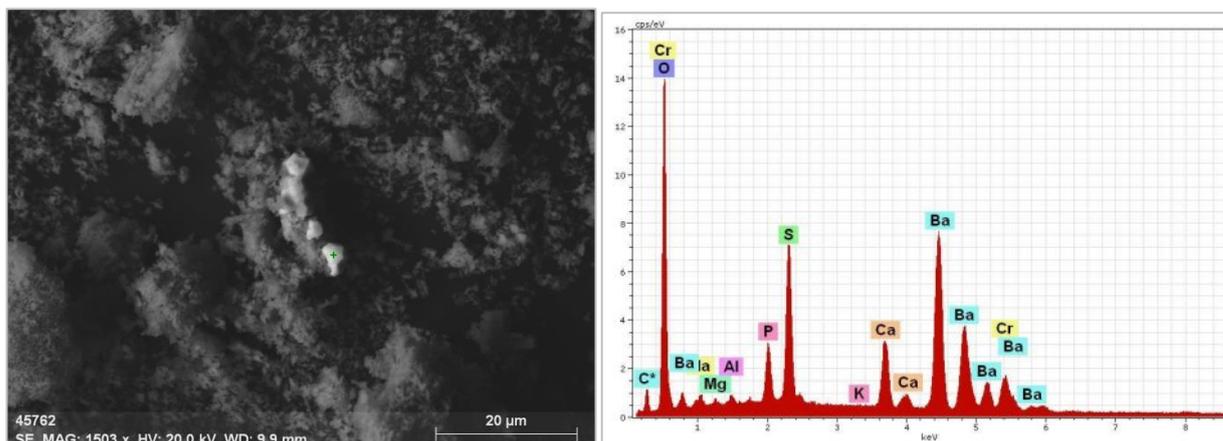


Рисунок 5.12 – Общий вид барийсодержащей минеральной фазы (с примесью Cr) в озолённой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

Мышьяк-серосодержащая минеральная фаза в виде арсенопирита (FeAsS) и лёллингита (FeAs_2). Минеральная фаза мышьяка была обнаружена в сухом и озолённом веществе костной ткани свиньи из Забайкальского края (Рисунок 5.13, 5.14), подтверждая высокие концентрации As в исследуемом материале. При озолении данная минеральная фаза подвергается процессу десульфатизации, в результате чего в золе обнаруживается меньшее содержание серы вплоть до её полного исчезновения в исследуемых агрегатах, что отражает процесс формирования лёллингита из арсенопирита при нагревании. Таким образом, минеральные фазы подобного состава в костной ткани имеют первичное происхождение. При этом исследователями также отмечено первичное происхождение интерметаллических соединений Ni-Fe-As при озолении живого вещества (Vassilev et al, 2013).

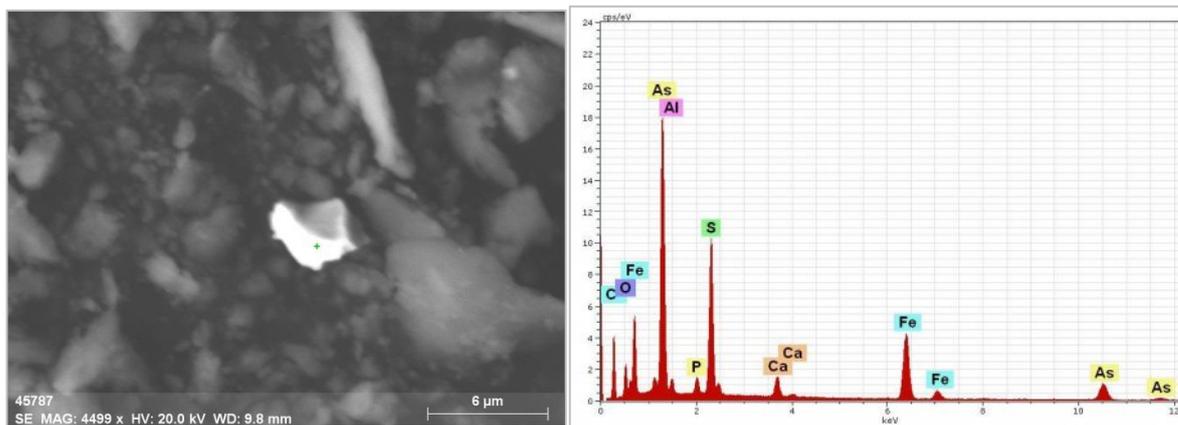


Рисунок 5.13 – Общий вид мышьяксодержащей минеральной фазы в сухой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

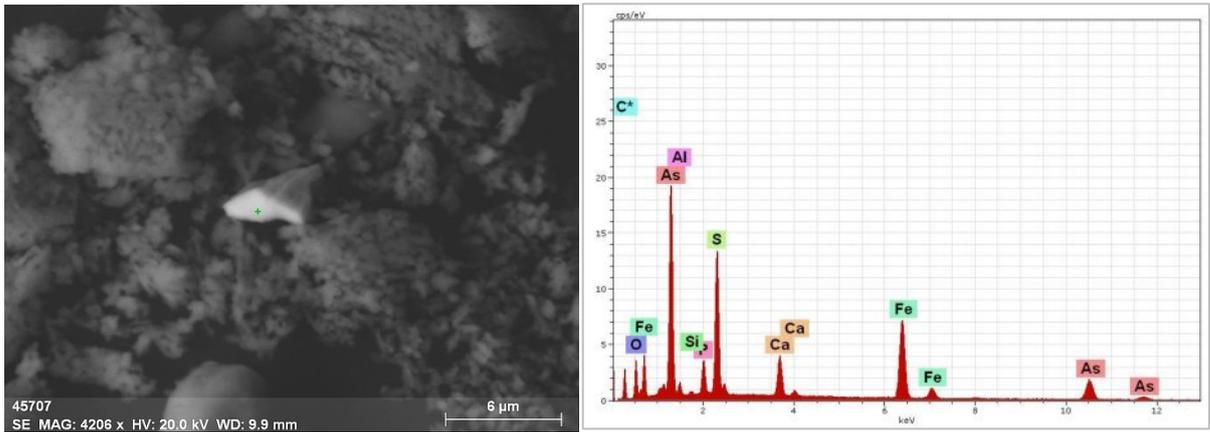


Рисунок 5.14 – Общий вид мышьяксодержащей минеральной фазы в озоленной костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

Интерметаллическое соединение Fe-Cr. Отражая высокие концентрации хрома, микроминеральные частицы подобного состава были обнаружены в сухом веществе костной ткани свиньи из Забайкальского края (Рисунок 5.15), но не найдены в озолённом материале. Тем не менее, в золе обнаружены минеральные фазы, содержащие хром: оксид железа с примесью хрома (Рисунок 5.16), барийсодержащая с примесью хрома (Рисунок 5.12), что вероятно, указывает на их вторичное происхождение.

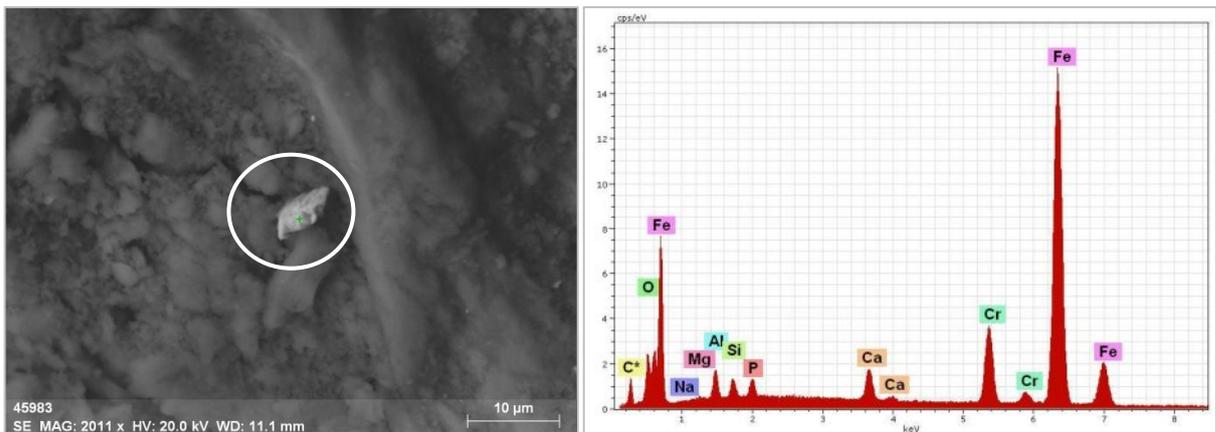


Рисунок 5.15 – Общий вид железо-хромсодержащей минеральной фазы в сухой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

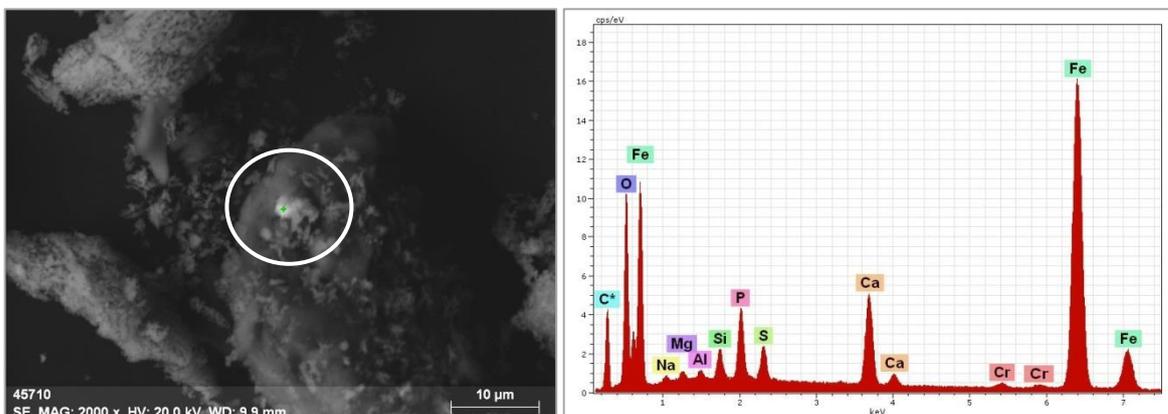


Рисунок 5.16 – Общий вид железосодержащей минеральной фазы (с примесью хрома) в сухой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

Калий-хлорсодержащая минеральная фаза, вероятно, в виде сильвина (КСl). Данная минеральная фаза обнаружена только в сухом веществе костной ткани. При этом в литературе описаны реакции кристаллизации данного минерала при широком температурном диапазоне, начиная с 200 °С до 1000 °С, а затем его плавление с 700-900 °С. Кроме того, исследователями установлено присутствие сильвина не только в биомассе, но и в золах, образовавшихся при сжигании биомассы при температуре 500, 700, 900 °С, где они, вероятно, являются вторичными. Отмечается также образование данных минеральных фаз в процессе хранения золы (Vassilev et al, 2013). Таким образом, исследуемая минеральная фаза может иметь первичное, вторичное и третичное происхождение.

Вольфрамсодержащие минеральные фазы. Данные минеральные фазы были обнаружены исключительно в сухом веществе костной ткани (Рисунок 5.17). Однако, учитывая тот факт, что вольфрам – самый тугоплавкий металл, логично предполагать их наличие и в озолённом материале. Таким образом, если минеральные фазы вольфрама будут обнаружены в золе, то, вероятно, их первичное происхождение.

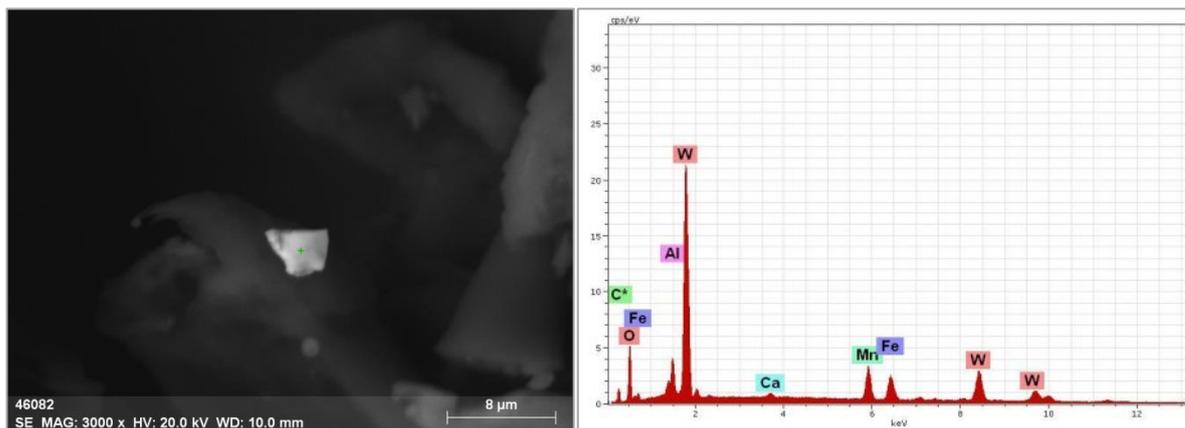


Рисунок 5.17 – Общий вид вольфрамсодержащей минеральной фазы (с примесью Mn, Fe, Al) в сухой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

Ртутьсодержащая минеральная фаза, вероятно, в виде киновари (HgS). Сульфид ртути был обнаружен исключительно в сухом веществе костной ткани (Рисунок 5.18). Учитывая чрезвычайную летучесть ртути (более 99% улетучивается при озолении), показанную литературными (Vassilev et al, 2013) и экспериментальными данными, а также процессы десульфатизации, происходящие при озолении, наличие такой частицы в озолённом материале было бы невозможным.

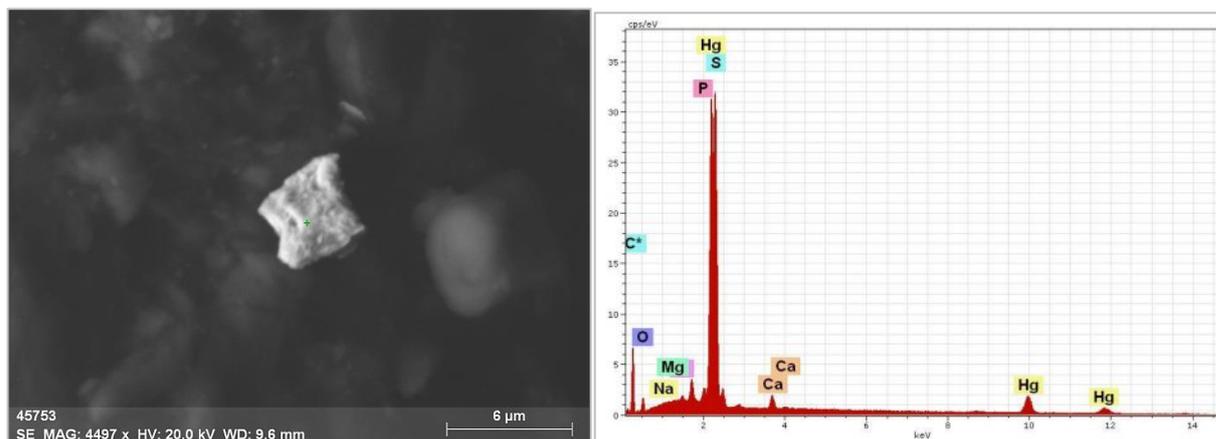


Рисунок 5.18 – Общий вид ртутьсодержащей минеральной фазы в сухой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

Цирконийсодержащая минеральная фаза, вероятно, в виде бадделеита. Представленная в виде оксида, данная минеральная фаза была обнаружена только в озолённом материале костной ткани (Рисунок 5.19). Примечательно, что минеральная фаза данного элемента найдена в населенном пункте с максимальным содержанием Zr в костной ткани свиньи (>1мг/кг золы, 0,75 мг/кг сухого вещества – Рисунок 5.20). Вероятно, данная микрофаза является вторичной, что подтверждается вторичным генезисом бадделеита (ZrO_2), обнаруженного в золе после сгорания органического вещества и описанного в литературе. (Vassilev et al, 2013). Несмотря на вторичный генезис, минеральная фаза циркония отражает высокие концентрации данного элемента в сухом и озолённом веществе (Рисунок 5.20).

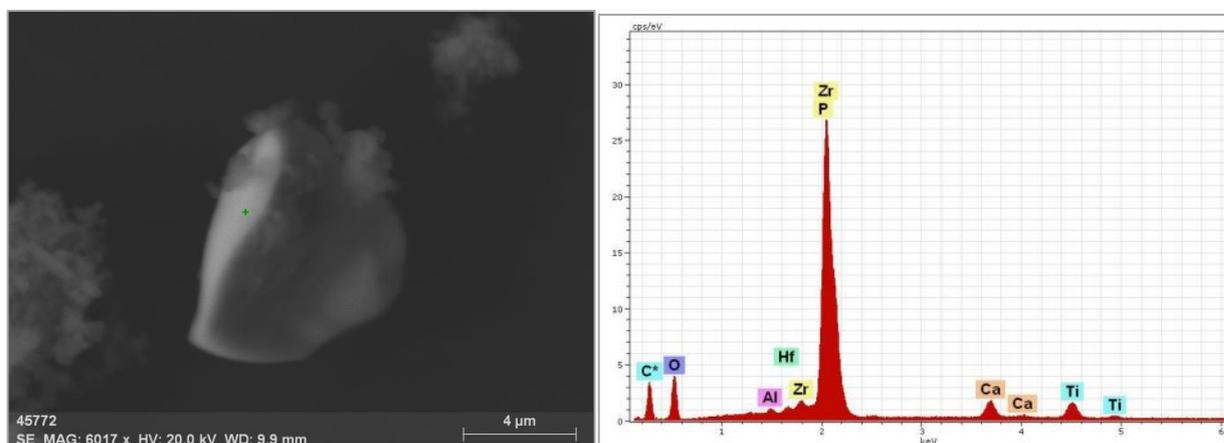


Рисунок 5.19 – Общий вид цирконийсодержащей минеральной фазы в озолённой костной ткани свиньи из Забайкальского края и её энерго-дисперсионный спектр

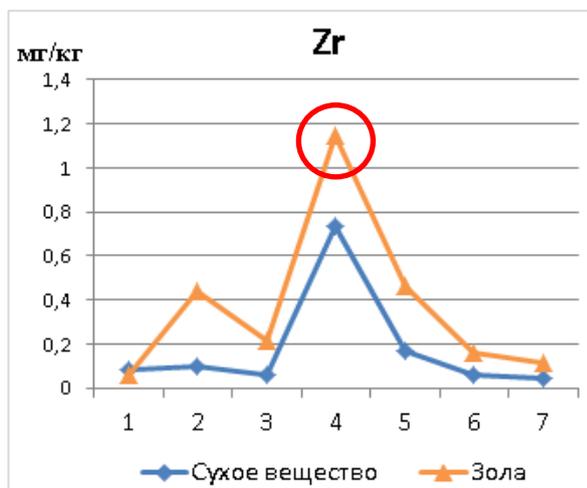


Рисунок 5.20 Содержание циркония в костной ткани до и после озонения. Красным цветом выделена проба, в которой найдена минеральная фаза циркония

Таким образом, в озоненной ткани найдено 6 различных микроминеральных фаз, отличающихся по составу от основного костного минерала – гидроксилapatита (Таблица 5.10). Среди данных фаз отмечаются как первичные, так и вторично образованные. Тем не менее, большинство данных фаз отражает специфику исследуемого материала (Рисунок 5.5). В связи с этим, минералогические исследования озонённого материала могут быть использованы не только для подтверждения высоких концентраций многих элементов в сухом и озонённом материале, но и, в ряде случаев, для предположения форм их нахождения в сухом материале.

Таблица 5.10 – Происхождение минеральных фаз, обнаруженных в золе костной ткани.

Предполагаемая минеральная фаза	Происхождение минеральной фазы		Отражает ли специфику сухого материала
	Первичное	Вторичное	
Железо-мышьяксодержащая (Арсенопирит - лёллингит)	*		+
Барийсодержащая (барит)	*	*	+
Железосодержащие:			
• оксид железа (с примесью хрома)		*	+
• самородное железо		*	-
Цирконийсодержащая (бадделейт)		*	+

Примечание: первичный генезис минеральной фазы предполагает её переход в озонённое вещество без изменения фазового состава или с её незначительным изменением. Вторичный генезис предполагает образование фазы в процессе озонения.

В ходе проведения эксперимента доказано, что зола исследуемого материала отражает геохимические и минералогические особенности сухого материала и может быть использована для геоэкологических исследований. Полученные результаты показывают, что при озолении костной ткани при температуре 1000-1100°C в ней происходит концентрирование Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, W, Au, Bi, U и улетучивание Br, Hg, Sn. Для некоторых элементов (Mg, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Cd, Sb, Ce, Pr, W, Pb и U) имеется возможность пересчета концентраций в золе костной ткани на сухое вещество.

Особое значение для предсказания особенностей поведения элементов при озолении играет форма их нахождения. Исследование форм нахождения элементов в золе в сравнении с сухим веществом показывает, что ряд минеральных фаз не претерпевают значительных изменений в процессе озоления (гидроксилпатит и другие) и являются первичными, тогда как другие подвергаются фазовой трансформации во время озоления. Тем не менее, и те, и другие, отражают геохимическую специфику сухого и озолённого материала.

ГЛАВА 6. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ

6.1. Общие геохимические особенности зольного остатка организма человека

Данные об элементном составе зольного остатка организма человека были получены с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Всего данными методами проанализировано 127 проб ЗООЧ из 6 городов России. Полученные результаты представлены на Рисунке 6.1 и в Таблице 6.1.

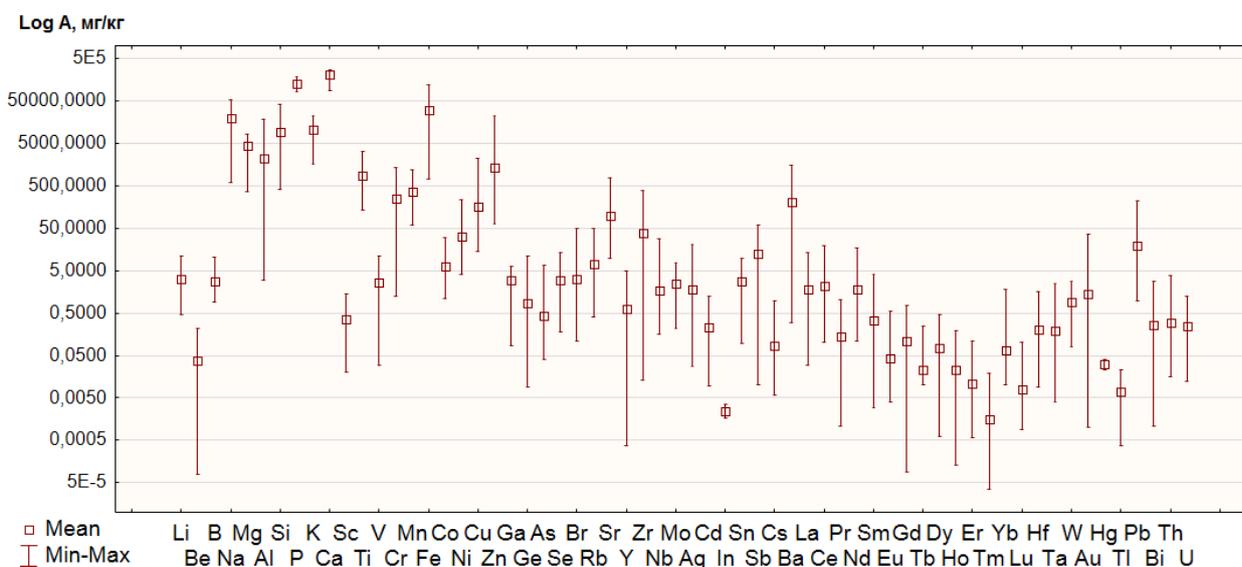


Рисунок 6.1 – Интервал разброса и среднее содержание химических элементов в зольном остатке организма человека

Всего в зольном остатке организма человека определено содержание 62 химических элементов. Концентрация 9 из них (As, Se, Sr, Cs, Ce, Nd, Tb, Yb, Lu) определена ниже предела обнаружения в 50 % и более случаев. Данные о содержании In и Hg носят оценочный характер, так как получены на основе исследования 3 проб ЗООЧ. Диаграмма (Рисунок 6.1) показывает, что в зольном остатке организма человека соблюдаются основные геохимические законы распределения элементов (Оддо-Гаркинса, Кларка-Вернадского, Д. И. Менделеева).

Среди изученных элементов наибольшей однородностью характеризуются выборки Ca, P (коэффициент вариации $V < 30\%$), относительно однородными можно считать выборки Na, Mg, K, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Ga, Mo, Cd, Sn, Sb, Tl ($V < 100\%$). Выборки всех остальных элементов распределены крайне неоднородно ($V > 100\%$), тогда как наиболее неоднородной является выборка Lu ($V = 312\%$). Примечательно, что распределение цинка, который является одним из важнейших микроэлементов человеческого организма, близко к максимальному по неоднородности ($V = 239\%$).

Таблица 6.1 – Среднее содержание химических элементов в зольном остатке организма человека некоторых городов России (мг/кг), (с исключением аномальных значений).

Город \ Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
Количество проб ИСП-ms	22	3	6	4	20	7	62
Количество проб ИНАА	22	37	30	7	20	11	127
Элемент							
Li	$\frac{3,3 \pm 0,6}{1,8 - 5,6}$	$\frac{1,1 \pm 0,3}{0,7 - 1,5}$	$\frac{0,8 \pm 0,2}{0,5 - 1,5}$	$\frac{2,9 \pm 0,3}{2,0 - 3,5}$	$\frac{4,7 \pm 0,5}{1,9 - 11,4}$	$\frac{2,0 \pm 0,5}{1,2 - 4,8}$	$\frac{3,2 \pm 0,3}{0,5 - 11,4}$
Be	$\frac{0,111 \pm 0,025}{0,04 - 0,2}$	$\frac{0,039 \pm 0,038}{0,001 - 0,1}$	$\frac{0,012 \pm 0,005}{0,0001 - 0,03}$	$\frac{0,024 \pm 0,007}{0,02 - 0,04}$	$\frac{0,034 \pm 0,007}{0,01 - 0,07}$	$\frac{0,011 \pm 0,007}{0,0005 - 0,05}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,0001 - 0,2}$
B	нд	нд	$\frac{2,9 \pm 1,5}{1,1 - 10,5}$	нд	нд	$\frac{2,7 \pm 0,5}{0,9 - 5,3}$	$\frac{2,8 \pm 0,3}{0,9 - 10,5}$
Na*	$\frac{14324 \pm 841}{8960 - 27050}$	$\frac{13126 \pm 471}{9000 - 21000}$	$\frac{21100 \pm 1843}{6600 - 50000}$	$\frac{27329 \pm 7191}{600 - 49000}$	$\frac{31295 \pm 2247}{18300 - 53900}$	$\frac{23491 \pm 3941}{10000 - 54000}$	$\frac{19759 \pm 966}{600 - 54000}$
Mg	$\frac{6163 \pm 232}{4800 - 8100}$	$\frac{5535 \pm 259}{5024 - 5859}$	$\frac{1325 \pm 54}{1099 - 1482}$	$\frac{2442 \pm 275}{2053 - 3258}$	$\frac{4595 \pm 179}{3105 - 6409}$	$\frac{1007 \pm 240}{372 - 2207}$	$\frac{4337 \pm 265}{372 - 8100}$
Al	$\frac{5225 \pm 1052}{900 - 18500}$	$\frac{2351 \pm 807}{1518 - 3964}$	$\frac{629 \pm 154}{295 - 1311}$	$\frac{387 \pm 241}{21 - 1097}$	$\frac{189 \pm 165}{3 - 835}$	$\frac{650 \pm 349}{11 - 2623}$	$\frac{2188 \pm 474}{3 - 18500}$
Si	$\frac{11145 \pm 2221}{1600 - 41300}$	$\frac{4214 \pm 921}{2501 - 5658}$	нд	нд	нд	$\frac{613 \pm 62}{424 - 714}$	$\frac{9274 \pm 1261}{424 - 41300}$
P	$\frac{159227 \pm 2491}{138000 - 186000}$	$\frac{163255 \pm 2689}{157945 - 166645}$	$\frac{109830 \pm 1170}{106110 - 114040}$	$\frac{85058 \pm 1086}{82600 - 87822}$	$\frac{120783 \pm 5622}{80996 - 154393}$	$\frac{96890 \pm 4510}{80930 - 117230}$	$\frac{122507 \pm 7465}{80930 - 186000}$

Продолжение Таблицы 6.1

Город Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
K	$\frac{9141 \pm 1073}{3050 - 22600}$	$\frac{9016 \pm 2145}{5042 - 12401}$	$\frac{2037 \pm 158}{1611 - 2597}$	$\frac{16673 \pm 1907}{13169 - 22104}$	$\frac{15892 \pm 798}{11674 - 23012}$	$\frac{3084 \pm 554}{1780 - 5825}$	$\frac{10427 \pm 806}{1611 - 23012}$
Ca*	$\frac{236900 \pm 3498}{210200 - 268400}$	$\frac{214885 \pm 3221}{181000 - 264000}$	$\frac{186633 \pm 4573}{134000 - 259000}$	$\frac{176714 \pm 19883}{87000 - 214000}$	$\frac{209500 \pm 4196}{175000 - 242000}$	$\frac{182364 \pm 11493}{138000 - 265000}$	$\frac{206256 \pm 2773}{87000 - 268400}$
Sc*	$\frac{0,49 \pm 0,09}{0,05 - 1,44}$	$\frac{0,24 \pm 0,04}{0,02 - 1,3}$	$\frac{0,41 \pm 0,06}{0,09 - 1,28}$	$\frac{0,44 \pm 0,09}{0,21 - 0,88}$	$\frac{0,25 \pm 0,04}{0,04 - 0,72}$	$\frac{0,53 \pm 0,14}{0,1 - 1,43}$	$\frac{0,36 \pm 0,03}{0,02 - 1,44}$
Ti	$\frac{469 \pm 56}{155 - 1080}$	$\frac{365 \pm 124}{135 - 561}$	$\frac{431 \pm 52}{300 - 588}$	$\frac{1020 \pm 242}{660 - 1725}$	$\frac{1708 \pm 133}{945 - 3198}$	$\frac{326 \pm 139}{162 - 1161}$	$\frac{880 \pm 91}{135 - 3198}$
V	$\frac{3,7 \pm 0,6}{1 - 11}$	нд	$\frac{1,0 \pm 0,2}{0,8 - 1,7}$	$\frac{4,4 \pm 1,4}{2,2 - 8,3}$	$\frac{2,0 \pm 0,3}{1,0 - 3,8}$	$\frac{0,8 \pm 0,2}{0,03 - 1,5}$	$\frac{2,6 \pm 0,3}{0,03 - 11}$
Cr*	$\frac{70 \pm 9}{5,7 - 160}$	$\frac{59 \pm 10}{6,5 - 318}$	$\frac{447 \pm 46}{155 - 1340}$	$\frac{322 \pm 98}{1,2 - 659}$	$\frac{290 \pm 38}{128 - 711}$	$\frac{491 \pm 65}{194 - 990}$	$\frac{241 \pm 21}{1,2 - 1340}$
Mn	$\frac{353 \pm 36}{122 - 770}$	$\frac{117 \pm 22}{80 - 154}$	$\frac{92 \pm 20}{61 - 188}$	$\frac{205 \pm 25}{155 - 270}$	$\frac{635 \pm 51}{273 - 1214}$	$\frac{136 \pm 47}{62 - 421}$	$\frac{373 \pm 34}{61 - 1214}$
Fe*	$\frac{25114 \pm 2056}{5400 - 42800}$	$\frac{25724 \pm 2139}{9800 - 54000}$	$\frac{37120 \pm 5886}{2500 - 122000}$	$\frac{4089 \pm 1205}{700 - 9010}$	$\frac{42480 \pm 5604}{12800 - 87400}$	$\frac{33491 \pm 10838}{3000 - 113400}$	$\frac{30429 \pm 2147}{700 - 122000}$
Co*	$\frac{3,7 \pm 0,3}{1,1 - 8,5}$	$\frac{5,3 \pm 0,2}{2,9 - 8}$	$\frac{9,0 \pm 1,2}{1,8 - 29,8}$	$\frac{3,4 \pm 0,9}{1,1 - 8,2}$	$\frac{8,7 \pm 1,0}{4,4 - 21,6}$	$\frac{3,6 \pm 0,7}{1,1 - 7,9}$	$\frac{6,2 \pm 0,4}{1,1 - 29,8}$

Продолжение Таблицы 6.1

Город Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
Ni	$\frac{63 \pm 20}{30 - 159}$	$\frac{12,8 \pm 3,0}{8,4 - 18,6}$	$\frac{13,0 \pm 3,2}{5,9 - 27,4}$	$\frac{89,6 \pm 50,6}{14,1 - 236,8}$	$\frac{39,5 \pm 10,5}{8,0 - 151}$	$\frac{7,3 \pm 1,7}{4,1 - 14,2}$	$\frac{31,9 \pm 4,4}{4,1 - 237}$
Cu	$\frac{136 \pm 12,4}{56 - 253}$	$\frac{49,1 \pm 29,9}{13,9 - 108,5}$	$\frac{30,7 \pm 6,4}{17,3 - 57,2}$	$\frac{119 \pm 70,8}{32,1 - 329}$	$\frac{297 \pm 195}{75,2 - 2209}$	$\frac{26,2 \pm 1,4}{23,4 - 33,0}$	$\frac{160 \pm 36,5}{13,9 - 2209}$
Zn*	$\frac{576 \pm 71}{171 - 1459}$	$\frac{934 \pm 440}{65 - 16343}$	$\frac{289 \pm 20}{119 - 500}$	$\frac{560 \pm 108}{173 - 968}$	$\frac{3480 \pm 951}{418 - 15625}$	$\frac{3250 \pm 1992}{406 - 22962}$	$\frac{1301 \pm 277}{65 - 22962}$
Ga	$\frac{3,6 \pm 0,3}{1,6 - 6,0}$	$\frac{1,5 \pm 0,1}{1,3 - 1,7}$	$\frac{0,4 \pm 0,1}{0,3 - 0,7}$	$\frac{4,0 \pm 0,1}{3,9 - 4,3}$	$\frac{4,6 \pm 0,1}{4,1 - 6,1}$	$\frac{0,4 \pm 0,1}{0,2 - 1,1}$	$\frac{3,2 \pm 0,2}{0,2 - 6,1}$
Ge	$\frac{0,22 \pm 0,01}{0,2 - 0,23}$	нд	$\frac{0,05 \pm 0,01}{0,03 - 0,07}$	$\frac{0,11 \pm 0,02}{0,1 - 0,2}$	$\frac{0,24 \pm 0,02}{0,1 - 0,4}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,01 - 0,06}$	$\frac{0,16 \pm 0,02}{0,01 - 0,4}$
As*	$\frac{0,27 \pm 0,08}{0,04 - 1,28}$	$\frac{1,21 \pm 0,32}{0,04 - 6,91}$	нпо	НПО	$\frac{0,06 \pm 0,02}{0,04 - 0,37}$	нпо	$\frac{0,44 \pm 0,10}{0,04 - 6,91}$
Se	НПО	$\frac{11,9 \pm 1,8}{8,3 - 13,7}$	$\frac{0,9 \pm 0,2}{0,2 - 1,1}$	Нд	Нд	$\frac{0,9 \pm 0,1}{0,2 - 1,1}$	$\frac{3,0 \pm 0,6}{0,2 - 13,7}$
Br*	$\frac{0,8 \pm 0,1}{0,2 - 2,1}$	$\frac{2,5 \pm 0,2}{0,1 - 5,8}$	нпо	$\frac{27,9 \pm 4,4}{14,9 - 48}$	$\frac{4,1 \pm 0,8}{0,1 - 14,5}$	нпо	$\frac{3,1 \pm 0,6}{0,1 - 48}$
Rb*	$\frac{8,3 \pm 1,3}{0,4 - 20,6}$	$\frac{3,1 \pm 0,6}{0,4 - 11,1}$	$\frac{1,1 \pm 0,6}{0,4 - 20}$	$\frac{19,8 \pm 2,8}{11,2 - 31,8}$	$\frac{10,9 \pm 1,1}{0,4 - 19,1}$	$\frac{18,1 \pm 5,1}{0,4 - 51}$	$\frac{7,0 \pm 0,8}{0,4 - 51}$
Sr*	$\frac{154 \pm 30}{10 - 397}$	$\frac{131 \pm 16}{11 - 402}$	нпо	$\frac{265 \pm 111}{11 - 780,6}$	$\frac{91 \pm 28}{11 - 390}$	нпо	$\frac{97,4 \pm 11,7}{10 - 780,6}$

Продолжение Таблицы 6.1

Город Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
Y	$\frac{1,6 \pm 0,2}{0,4 - 5}$	$\frac{0,6 \pm 0,2}{0,2 - 1,0}$	$\frac{0,2 \pm 0,04}{0,07 - 0,4}$	$\frac{0,014 \pm 0,002}{0,01 - 0,02}$	$\frac{0,01 \pm 0,001}{0,01 - 0,02}$	$\frac{0,2 \pm 0,1}{0,0004 - 0,6}$	$\frac{0,6 \pm 0,1}{0,0004 - 5}$
Zr	$\frac{106 \pm 17}{24 - 390}$	$\frac{4,1 \pm 1,6}{2,3 - 7,4}$	$\frac{2,4 \pm 0,4}{1,3 - 4,3}$	$\frac{1,3 \pm 0,3}{0,8 - 1,9}$	$\frac{1,4 \pm 0,2}{0,6 - 3,0}$	$\frac{1,7 \pm 0,7}{0,01 - 5,1}$	$\frac{38,9 \pm 8,7}{0,01 - 390}$
Nb	$\frac{1,0 \pm 0,1}{0,2 - 2,3}$	$\frac{0,7 \pm 0,2}{0,4 - 1,0}$	$\frac{0,7 \pm 0,1}{0,5 - 1,1}$	$\frac{8,7 \pm 6,6}{1,2 - 28}$	$\frac{2,0 \pm 0,2}{0,9 - 3,5}$	$\frac{0,5 \pm 0,2}{0,2 - 1,4}$	$\frac{1,7 \pm 0,5}{0,2 - 28}$
Mo	$\frac{2,5 \pm 0,3}{0,5 - 5,7}$	$\frac{0,7 \pm 0,1}{0,4 - 0,9}$	$\frac{1,5 \pm 0,2}{1,0 - 2,0}$	$\frac{1,6 \pm 0,4}{1,0 - 2,7}$	$\frac{4,0 \pm 0,4}{1,5 - 7,7}$	$\frac{0,4 \pm 0,1}{0,2 - 0,6}$	$\frac{2,5 \pm 0,2}{0,2 - 7,7}$
Ag*	$\frac{0,3 \pm 0,04}{0,03 - 0,7}$	$\frac{0,6 \pm 0,1}{0,5 - 1,6}$	$\frac{1,9 \pm 0,2}{0,5 - 4,9}$	$\frac{2,7 \pm 1}{0,5 - 8,2}$	$\frac{3,8 \pm 1,2}{0,5 - 19,2}$	$\frac{5,0 \pm 1,7}{0,5 - 20,4}$	$\frac{1,8 \pm 0,3}{0,03 - 20,4}$
Cd	$\frac{0,39 \pm 0,03}{0,3 - 0,8}$	$\frac{0,019 \pm 0,003}{0,01 - 0,02}$	$\frac{0,015 \pm 0,002}{0,01 - 0,02}$	$\frac{0,6 \pm 0,2}{0,3 - 1,3}$	$\frac{0,11 \pm 0,01}{0,06 - 0,2}$	$\frac{0,09 \pm 0,2}{0,04 - 0,2}$	$\frac{0,23 \pm 0,03}{0,01 - 1,3}$
In	нпо	$\frac{0,002 \pm 0,001}{0,002 - 0,003}$	нд	нд	нд	нд	$\frac{0,002 \pm 0,001}{0,002 - 0,003}$
Sn	$\frac{3,0 \pm 0,5}{0,1 - 9,6}$	$\frac{1,7 \pm 0,1}{1,6 - 1,7}$	нд	нд	нд	нд	$\frac{2,8 \pm 0,3}{0,01 - 9,6}$
Sb*	нд	$\frac{5,4 \pm 1,2}{0,5 - 40,6}$	$\frac{17,9 \pm 0,9}{10,1 - 26,1}$	$\frac{16,2 \pm 4,5}{0,01 - 30,9}$	$\frac{22,7 \pm 2,4}{11,9 - 58,7}$	$\frac{13,3 \pm 1,1}{9,5 - 21,1}$	$\frac{13,8 \pm 0,9}{0,01 - 58,7}$
Cs*	$\frac{0,36 \pm 0,06}{0,03 - 0,97}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,006 - 0,12}$	нпо	$\frac{0,12 \pm 0,05}{0,006 - 0,32}$	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,006 - 0,25}$	нпо	$\frac{0,09 \pm 0,02}{0,006 - 0,97}$

Продолжение Таблицы 6.1

Город \ Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
Ba*	$\frac{73 \pm 13}{0,3 - 246}$	$\frac{49 \pm 9}{4 - 242}$	$\frac{351 \pm 43}{9 - 863}$	$\frac{468 \pm 197}{125 - 1540}$	$\frac{302 \pm 49}{9 - 926}$	$\frac{314 \pm 75}{9 - 810}$	$\frac{210 \pm 22}{0,3 - 1540}$
La*	$\frac{1,2 \pm 0,2}{0,2 - 2,9}$	$\frac{1,0 \pm 0,2}{0,03 - 6}$	$\frac{1,7 \pm 0,3}{0,03 - 8,7}$	$\frac{2,3 \pm 0,4}{1,3 - 4,3}$	$\frac{1,2 \pm 0,1}{0,4 - 2,57}$	$\frac{6,2 \pm 1,2}{1,5 - 13,1}$	$\frac{1,8 \pm 0,2}{0,03 - 13,1}$
Ce*	$\frac{3,9 \pm 0,6}{0,1 - 8,8}$	$\frac{1,4 \pm 0,4}{0,1 - 9,6}$	$\frac{0,3 \pm 0,1}{0,1 - 1,3}$	$\frac{2,4 \pm 1,1}{0,1 - 7,9}$	$\frac{3,4 \pm 1,2}{0,1 - 18,9}$	$\frac{3,8 \pm 1,5}{0,1 - 12,8}$	$\frac{2,2 \pm 0,3}{0,1 - 18,9}$
Pr	$\frac{0,32 \pm 0,05}{0,06 - 1,1}$	$\frac{0,17 \pm 0,06}{0,1 - 0,3}$	$\frac{0,06 \pm 0,01}{0,03 - 0,1}$	$\frac{0,005 \pm 0,001}{0,003 - 0,01}$	$\frac{0,004 \pm 0,001}{0,001 - 0,01}$	$\frac{0,11 \pm 0,04}{0,001 - 0,4}$	$\frac{0,14 \pm 0,03}{0,001 - 1,1}$
Nd*	$\frac{2,3 \pm 0,6}{0,2 - 8,1}$	$\frac{1,7 \pm 0,6}{0,2 - 16,9}$	нд	$\frac{0,5 \pm 0,2}{0,2 - 1,5}$	$\frac{2,1 \pm 0,7}{0,2 - 10,9}$	нд	$\frac{1,7 \pm 0,3}{0,2 - 16,9}$
Sm*	$\frac{1,0 \pm 0,2}{0,005 - 4,0}$	$\frac{0,19 \pm 0,05}{0,003 - 1,32}$	нпо	$\frac{0,11 \pm 0,04}{0,01 - 0,27}$	$\frac{0,4 \pm 0,2}{0,003 - 2,8}$	$\frac{0,27 \pm 0,08}{0,003 - 0,73}$	$\frac{0,33 \pm 0,06}{0,003 - 4,0}$
Eu*	$\frac{0,03 \pm 0,007}{0,005 - 0,11}$	$\frac{0,03 \pm 0,003}{0,004 - 0,09}$	нпо	$\frac{0,04 \pm 0,007}{0,004 - 0,06}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,004 - 0,15}$	$\frac{0,20 \pm 0,06}{0,004 - 0,56}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,004 - 0,56}$
Gd	$\frac{0,25 \pm 0,04}{0,02 - 0,8}$	$\frac{0,11 \pm 0,06}{0,05 - 0,2}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,02 - 0,09}$	$\frac{0,004 \pm 0,001}{0,003 - 0,01}$	$\frac{0,003 \pm 0,001}{0,0001 - 0,006}$	$\frac{0,06 \pm 0,03}{0,004 - 0,2}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,0001 - 0,8}$
Tb*	$\frac{0,06 \pm 0,01}{0,01 - 0,25}$	нпо	нпо	$\frac{0,015 \pm 0,003}{0,01 - 0,03}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,01 - 0,16}$	нпо	$\frac{0,023 \pm 0,003}{0,01 - 0,25}$

Продолжение Таблицы 6.1

Город Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
Dy	$\frac{0,18 \pm 0,03}{0,01 - 0,5}$	$\frac{0,10 \pm 0,05}{0,05 - 0,2}$	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,01 - 0,07}$	$\frac{0,004 \pm 0,001}{0,002 - 0,005}$	$\frac{0,0020 \pm 0,0004}{0,001 - 0,004}$	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,001 - 0,1}$	$\frac{0,08 \pm 0,01}{0,001 - 0,5}$
Ho	$\frac{0,06 \pm 0,01}{0,01 - 0,2}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,01 - 0,04}$	$\frac{0,004 \pm 0,002}{0,001 - 0,01}$	$\frac{0,0006 \pm 0,0001}{0,0005 - 0,001}$	$\frac{0,0005 \pm 0,0001}{0,0001 - 0,002}$	$\frac{0,007 \pm 0,003}{0,0001 - 0,02}$	$\frac{0,023 \pm 0,005}{0,0001 - 0,2}$
Er	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,06 - 0,2}$	$\frac{0,05 \pm 0,03}{0,01 - 0,1}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,01 - 0,04}$	$\frac{0,0007 \pm 0,0001}{0,0006 - 0,001}$	$\frac{0,0018 \pm 0,0002}{0,001 - 0,003}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,01 - 0,06}$	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,0006 - 0,2}$
Tm	$\frac{0,014 \pm 0,003}{0,008 - 0,03}$	$\frac{0,010 \pm 0,005}{0,004 - 0,02}$	$\frac{0,0020 \pm 0,0005}{0,0002 - 0,004}$	$\frac{0,00013 \pm 0,00005}{0,00004 - 0,0003}$	$\frac{0,0003 \pm 0,0001}{0,00003 - 0,002}$	$\frac{0,002 \pm 0,001}{0,0005 - 0,007}$	$\frac{0,003 \pm 0,001}{0,00003 - 0,03}$
Yb*	$\frac{0,06 \pm 0,01}{0,02 - 0,17}$	нпо	нпо	$\frac{0,04 \pm 0,01}{0,01 - 0,13}$	$\frac{0,05 \pm 0,01}{0,03 - 0,21}$	$\frac{0,3 \pm 0,2}{0,03 - 1,8}$	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,01 - 1,8}$
Lu*	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,001 - 0,1}$	$\frac{0,002 \pm 0,001}{0,001 - 0,02}$	нпо	$\frac{0,005 \pm 0,003}{0,001 - 0,02}$	$\frac{0,02 \pm 0,005}{0,001 - 0,07}$	нпо	$\frac{0,008 \pm 0,001}{0,001 - 0,1}$
Hf*	$\frac{0,18 \pm 0,05}{0,01 - 0,9}$	$\frac{0,14 \pm 0,02}{0,05 - 0,5}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,05 - 0,7}$	$\frac{0,4 \pm 0,1}{0,05 - 1,1}$	$\frac{0,19 \pm 0,03}{0,05 - 0,5}$	$\frac{0,6 \pm 0,1}{0,05 - 1,6}$	$\frac{0,20 \pm 0,02}{0,01 - 1,6}$
Ta*	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,004 - 0,3}$	$\frac{0,036 \pm 0,003}{0,03 - 0,1}$	$\frac{0,18 \pm 0,04}{0,03 - 0,7}$	$\frac{0,14 \pm 0,06}{0,03 - 0,5}$	$\frac{0,10 \pm 0,02}{0,03 - 0,3}$	$\frac{1,0 \pm 0,3}{0,03 - 2,5}$	$\frac{0,18 \pm 0,03}{0,004 - 2,5}$
W	$\frac{0,5 \pm 0,1}{0,2 - 1,2}$	$\frac{0,25 \pm 0,06}{0,2 - 0,4}$	$\frac{0,34 \pm 0,05}{0,2 - 0,5}$	$\frac{1,1 \pm 0,1}{0,9 - 1,4}$	$\frac{1,4 \pm 0,1}{0,4 - 2,9}$	$\frac{0,17 \pm 0,05}{0,1 - 0,4}$	$\frac{0,9 \pm 0,1}{0,1 - 2,9}$
Au*	$\frac{0,02 \pm 0,01}{0,002 - 0,3}$	$\frac{0,010 \pm 0,004}{0,001 - 0,11}$	$\frac{5,9 \pm 1,2}{0,71 - 35,5}$	$\frac{0,10 \pm 0,07}{0,001 - 0,5}$	$\frac{0,017 \pm 0,005}{0,001 - 0,09}$	$\frac{0,2 \pm 0,1}{0,005 - 1,2}$	$\frac{1,4 \pm 0,4}{0,001 - 35,5}$

Продолжение Таблицы 6.1

Город	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону	Среднее
Элемент							
Hg	нпо	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,02 - 0,04}$	нд	Нд	нд	нд	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,02 - 0,04}$
Tl	$\frac{0,0013 \pm 0,0002}{0,001 - 0,002}$	$\frac{0,008 \pm 0,002}{0,003 - 0,01}$	нпо	$\frac{0,009 \pm 0,003}{0,004 - 0,02}$	$\frac{0,007 \pm 0,002}{0,0004 - 0,02}$	нпо	$\frac{0,005 \pm 0,001}{0,0004 - 0,02}$
Pb	$\frac{17 \pm 3}{3,6 - 58}$	$\frac{1,1 \pm 0,1}{1,0 - 1,3}$	$\frac{3,9 \pm 0,6}{2,3 - 6,2}$	$\frac{49 \pm 20}{24 - 109}$	$\frac{12 \pm 2}{2,4 - 33}$	$\frac{47 \pm 30}{6 - 224}$	$\frac{19 \pm 4}{1,0 - 224}$
Bi	$\frac{0,9 \pm 0,6}{0,2 - 1,3}$	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,001 - 0,05}$	$\frac{0,7 \pm 0,4}{0,05 - 2,8}$	$\frac{0,5 \pm 0,2}{0,2 - 0,9}$	$\frac{0,2 \pm 0,1}{0,01 - 1,0}$	$\frac{0,07 \pm 0,02}{0,03 - 0,1}$	$\frac{0,5 \pm 0,3}{0,001 - 2,8}$
Th*	$\frac{0,29 \pm 0,07}{0,04 - 1,0}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,04 - 0,5}$	$\frac{0,14 \pm 0,04}{0,05 - 0,7}$	$\frac{0,5 \pm 0,1}{0,03 - 1,1}$	$\frac{0,18 \pm 0,04}{0,02 - 0,7}$	$\frac{1,3 \pm 0,3}{0,05 - 3,9}$	$\frac{0,29 \pm 0,05}{0,02 - 3,9}$
U	$\frac{0,34 \pm 0,04}{0,1 - 0,95}$	$\frac{0,12 \pm 0,02}{0,08 - 0,1}$	$\frac{0,03 \pm 0,01}{0,01 - 0,08}$	$\frac{0,22 \pm 0,05}{0,1 - 0,4}$	$\frac{0,11 \pm 0,03}{0,06 - 0,2}$	$\frac{0,08 \pm 0,02}{0,04 - 0,2}$	$\frac{0,19 \pm 0,02}{0,01 - 0,95}$

Примечания:

Знаком «*» обозначены элементы, определенные с помощью ИНАА, остальные элементы определены с помощью ИСП-мс;

НПО – концентрация элемента ниже предела обнаружения в 90-100% изученных проб;

НД – определение концентрации элемента не проводилось;

Жирным шрифтом указаны случаи, где концентрация элемента определена ниже предела обнаружения в 50-90% изученных проб и носит оценочный характер.

Проверка распределения элементов на нормальность показала, что выборка Са наиболее приближена к нормальному закону распределения, однако значимость отличий ожидаемого нормального и реального распределения подтверждается тестом Колмагорова-Смирнова и Лиллиефорса (Рисунок 6.2). Учитывая тот факт, что распределение кальция близко к нормальному и максимально однородно, можно сделать вывод, что данный элемент является наиболее значимым для организма человека, поэтому его гомеостаз тщательно поддерживается в человеческом теле (Liebscher, Smith, 1968). Выборки остальных элементов значительно отличаются от нормального закона распределения и наиболее близки к логнормальному закону (Рисунок 6.3).

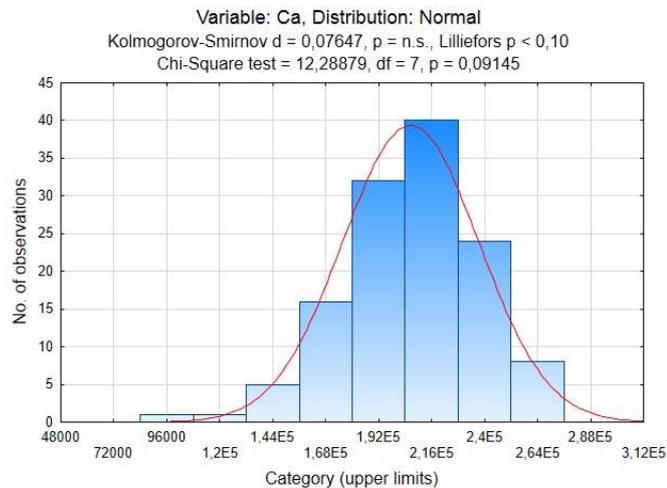
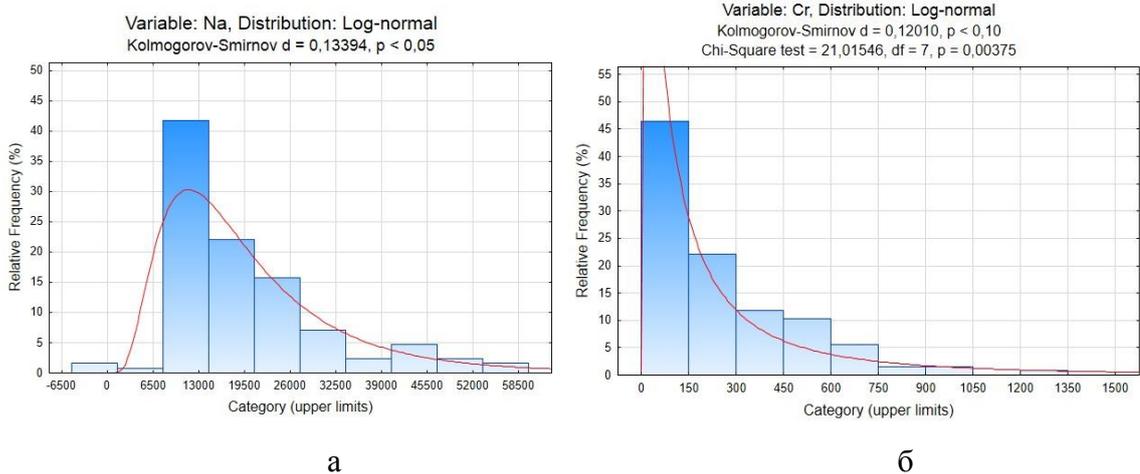


Рисунок 6.2 – Гистограмма распределения значений концентрации кальция и кривая ожидаемого нормального распределения в зольном остатке организма человека



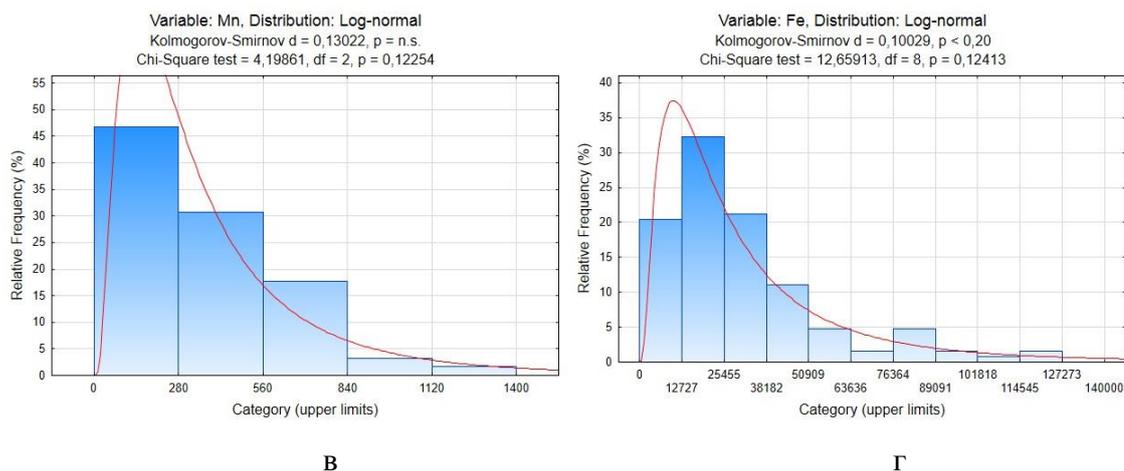


Рисунок 6.3 – Гистограмма распределения значений концентрации некоторых микроэлементов (а – Na б – Cr в – Mn, г – Fe) и кривая ожидаемого логнормального распределения в ЗООЧ

Анализ уровней накопления элементов в зольном остатке организма человека (Рисунок 6.1, Таблица 6.1) позволяет выделить несколько групп с различными значениями концентраций C_x (элементы идут в порядке возрастания средних концентраций):

- $C_x \geq 100000$ мг/кг: P, Ca;
- $1000 \leq C_x < 100000$ мг/кг: Zn, Al, Mg, Si, K, Na, Fe,;
- $100 \leq C_x < 1000$ мг/кг: Cu, Ba, Cr, Mn, Ti;
- $1 \leq C_x < 100$ мг/кг: Au, Nb, Nd, Ag, La, Ce, Mo, V, Sn, B, Se, Br, Li, Ga, Co, Rb, Sb, Pb, Ni, Zr, Sr;
- $0,1 \leq C_x < 1$ мг/кг: Gd, Pr, Ge, Ta, U, Hf, Cd, Th, Bi, Sm, Sc, As, Y, W,;
- $C_x < 0,1$ мг/кг: In, Tm, Tl, Lu, Er, Ho, Tb, Hg, Be, Eu, Yb, Dy, Cs.

Полученные данные согласуются с общепринятыми представлениями о составе человеческого тела («Человек...», 1977; Барашков, 2011). Элементы, которые, согласно различным классификациям, относятся в организме человека к биогенным или структурообразующим (Na, Mg, P, K, Ca, Fe) и микроэлементам (Fe, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Ni, V, Se, Mn, As, F, Si, Li, Al и другие), имеют максимальные концентрации в зольном остатке организма человека, составляя около 40 % элементного состава исследуемого материала. При этом обращает на себя внимание нахождение лантана и церия в одном ряду с эссенциальными элементами, что говорит об их накоплении в достаточно больших количествах.

Несмотря на многочисленные попытки исследователей определить средний состав биосферы, живого вещества, животных и организма человека (Вернадский, 1967; Виноградов, 1932, 1933; «Человек...», 1977; Глазовская, 1988), полученные кларковые числа представляют собой обобщенные данные, либо относятся к сухому веществу.

Поэтому для выявления региональных особенностей накопления элементов в ЗООЧ различных городов было принято решение проводить нормирование относительно среднего по выборке. Данный подход используется в медицинских исследованиях, позволяя выявлять аномальные содержания элементов в костной ткани (Крымова, 2008). Тем не менее, для выявления общих геохимических особенностей накопления элементов в исследуемом материале средние значения содержаний элементов в ЗООЧ были сравнены с геохимическим кларком ноосферы (биосферы) по Глазовским (Глазовская, 1988). На основе полученных данных был построен следующий геохимический ряд: **Au₂₀₂₉ – P₂₄₅ – Sb₅₅ – Bi₄₇ – Ag₃₆ – Zn₂₈ – Ca₁₃ – Se₁₁ – Ba_{5,8} – Cr_{4,8} – Cu_{3,6} – Zr_{3,2} – Ni_{3,2} – Mo_{2,3} – Pb_{1,6} – Cd_{1,4} – Fe_{1,4}.**

Полученная геохимическая последовательность подтверждает вышесказанное и показывает высокое содержание в ЗООЧ эссенциальных для организма человека элементов. Однако, кроме выраженной кальциево-фосфорной специфики, которая показывает состав костной ткани человека отмечается металлизация, заключающаяся в повышенных концентрациях Au, Ag, Zn, Ba, Cr и других. Кроме того, большинство представленных в ряду элементов являются халькофилами, обладающими сродством к сере, селену и теллуру, при этом известно, что органические и неорганические соединения серы играют существенную роль в обмене веществ у человека. Кроме того, сера является одним из 6 структурообразующих элементов (C, N, P, O, H, S), составляющих основную массу органических молекул в теле человека (Барашков, 2011). В геохимическом ряду также отмечаются сидерофилы Au, Ni, Mo и литофилы Ba, Cr и Zr.

По данным исследования элементного состава зольного остатка организма человека было оценено содержание некоторых элементов в теле человека в целом в первом приближении. Так как в среднем после кремации остается 5-10 кг праха, то расчет абсолютного содержания элементов в прахе одного среднего человека был произведен путем умножения средних концентраций элементов в ЗООЧ на средний вес золы. В результате получена первичная оценка запасов элементов в организме человека без учета потерь, которые могут возникнуть при сжигании. Полученные данные были сопоставлены с литературными данными («Человек...», 1977) по содержанию элементов в организме человека в целом (Рисунок 6.4).

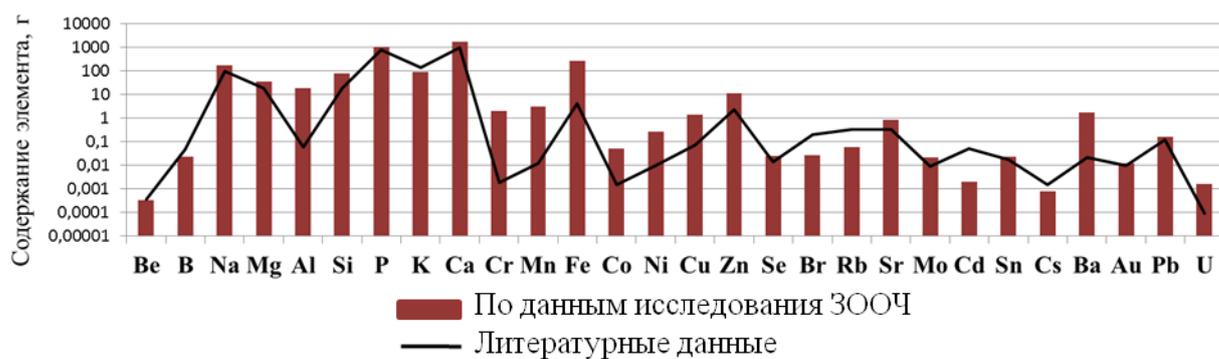


Рисунок 6.4 – Оценка запасов элементов в организме человека в целом по результатам исследования его золы в сравнении с литературными данными («Человек...», 1977)

Полученные данные показывают, что содержание большинства элементов (Ca, P, Mg, Na, Be, B, Se, Mo, Sn, Au, Pb) в организме человека по данным исследования ЗООЧ близки к литературным, что говорит о правильности выбранного подхода. Также выделяется группа элементов (K, Br, Rb, Cd, Cs), запасы которых в организме человека по данным исследования золы более низкие по сравнению с литературными данными, что может свидетельствовать о потерях таких элементов в процессе озоления человеческого тела. Тем более, что чрезвычайно высокая летучесть брома доказана результатами экспериментальных исследований (Глава 5). Одновременно с ними выделяется группа металлов (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, U), запасы которых в организме человека по данным исследования ЗООЧ значительно превышают таковые, описанные в литературе. С одной стороны, полученные результаты могут говорить о том, что имеющаяся в литературе информация по оценке содержаний металлов в организме человека занижена. Однако, учитывая тот факт, что литературные данные были получены около 50 лет назад, указанная особенность может отражать процесс металлизации биосферы, который показан также для растительности (Черненко, 2016). Таким образом, диаграмма (Рисунок 6.4) подтверждает общую специфику исследуемого материала, выявленную в сравнении с кларком ноосферы по Глазовским.

В качестве одного из подходов, позволяющих выделить закономерности накопления элементов в ЗООЧ, используется анализ уровней накопления элементов по половому и возрастному признакам. Согласно общепринятым представлениям, мужчины чаще работают на производстве, в связи с чем данные о составе ЗООЧ мужчин могут быть косвенным признаком воздействия промышленности.

Анализ распределения элементов в ЗООЧ по половому признаку (Рисунок 6.5) показывает, что практически все элементы накапливаются одинаково в женском и мужском организме, за исключением Se, Yb, Th – накапливаются значительно больше у женщин, Sr, Zr, Ho – значительно больше у мужчин.

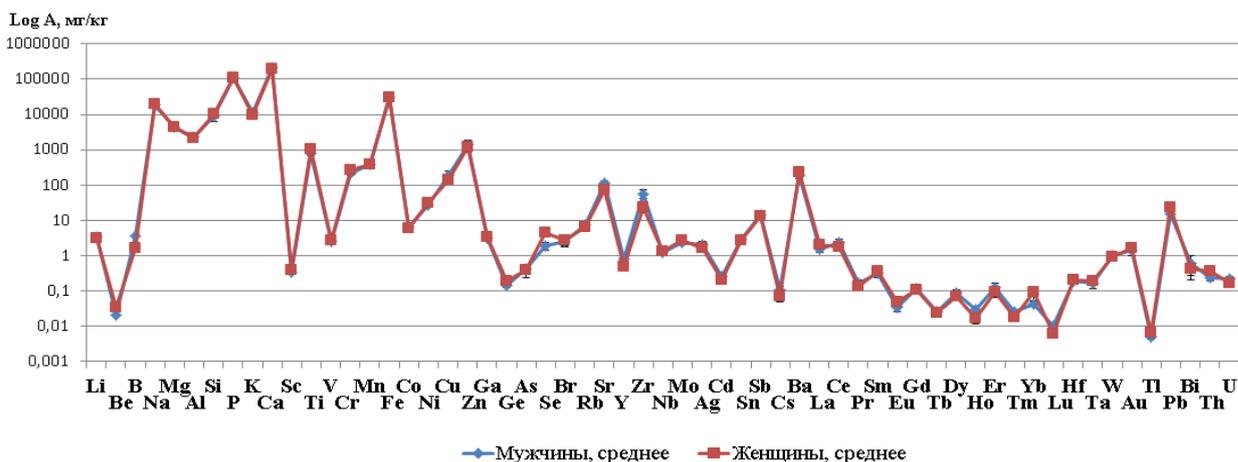


Рисунок 6.5 – Оценка уровней накопления элементов в ЗООЧ по половому признаку. Соотношение мужчин к женщинам: 63:59 (для элементов, определенных методом ИНАА), 32:28 (Для элементов, определенных методом ИСП-МС)

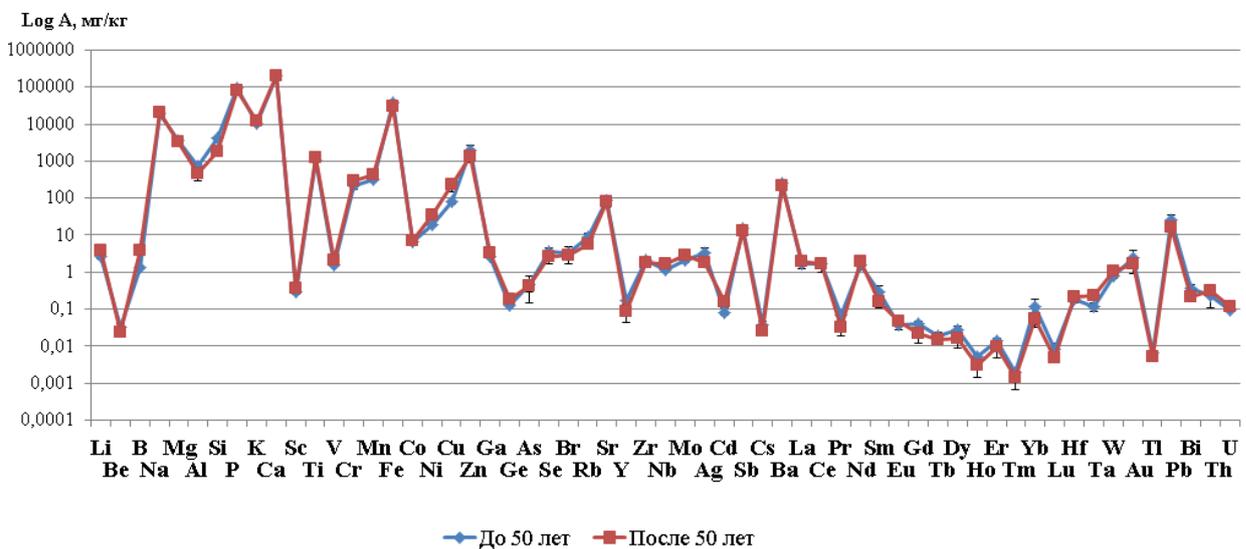


Рисунок 6.6 – Оценка уровней накопления элементов в ЗООЧ по возрастному признаку. Соотношение возрастных групп «До 50 лет» к «После 50 лет» =24:76 (для элементов, определенных методом ИНАА), 14:24 (Для элементов, определенных методом ИСП-МС)

Анализ распределения элементов в ЗООЧ по возрастным группам до 50 лет и после показывает большее различие данных групп (Рисунок 6.6). Тем не менее, отсутствует единая тенденция преобладания накопления элементов в одной из групп. В возрастной когорте «После 50 лет» накапливается большее количество Ni и Cu. Обращает на себя внимание несколько повышенное (в пределах ошибки) накопление урана и тория в данной группе, что отражает эффект аккумуляирования и медленного выведения данных элементов. Отмечается некоторое превышение содержания элементов группы тяжелых редких земель (иттриевая группа) в возрастной группе «До 50 лет». Однако проверка значимости данных различий с помощью дисперсионного анализа ANOVA и непараметрического критерия t-Стьюдента не подтвердила их значимость.

Для выявления общих закономерностей поведения элементов в ЗООЧ был проведен парный корреляционный анализ, результаты которого представлены в таблицах 6.2, 6.3. Для повышения достоверности в расчет были включены только те элементы, содержание которых определялось во всех исследуемых городах, а их концентрации определены достоверно в 50% и более исследованных случаев.

Анализ корреляционной матрицы показывает, что наибольшее количество значимых корреляционных связей характерно для эссенциальных элементов Mg, P, Cr, а также La, Hf и U. Наибольшая положительная корреляционная связь характерна для пар редкоземельных и радиоактивных элементов: Y-Pr ($r=0,94$ при критическом коэффициенте 0,33 уровень надежности $p=0,01$ количество проб $n=62$) среди элементов, определенных методом ИСП-МС (Рисунок 6.7 (а)), а также Th-Eu ($r=0,70$, при критическом коэффициенте 0,23, уровень надежности $p=0,01$ количество проб $n=127$) среди элементов, определённых методом ИНАА (Рисунок 6.8 (б)). Наибольшая отрицательная связь характерна для пары Ca-Ba ($r=-0,32$ при критическом коэффициенте 0,23 $p=0,01$ $n=127$). Примечательно, что кальций связан практически со всеми исследуемыми элементами отрицательными связями: значимо отрицательными с Cr, Br, Ag, Ba, La, Ta, Au, значимо положительной связью - только с Sm. Вероятно, такая особенность поведения кальция связана с повышенной вариабельностью состава главного минерала костной ткани человека – гидроксилapatита, где кальций может замещаться большим количеством ионов в зависимости от необходимости организма (Ньюман, Ньюман, 1961, Кораго, 1992, Skinner, 2013).

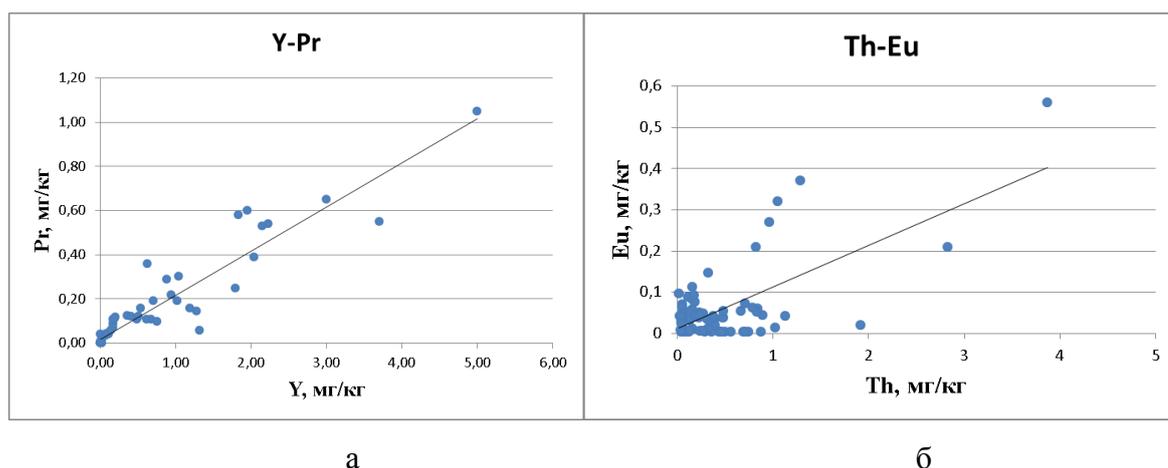


Рисунок 6.7 – Парная корреляционная зависимость элементов а – Y-Pr ($r=0,94$), б – Th-Eu ($r=0,94$)

Таблица 6.2 – Коэффициенты парной корреляции в ЗООЧ для элементов, концентрация которых определена методом ИСП-МС (Критическое значение коэффициента парной корреляции $r = 0,21$, при вероятности $p = 0,01$, количество проб $n = 127$). Жирным шрифтом выделены значимые корреляционные связи, серым цветом – наиболее значимые ($r > 0,4$).

	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	Br	Rb	Ag	Ba	La	Sm	Eu	Lu	Hf	Ta	Au	Th
Na	1,00																		
Ca	-0,19	1,00																	
Sc	0,30	-0,20	1,00																
Cr	0,45	-0,39	0,20	1,00															
Fe	0,01	-0,02	-0,02	0,26	1,00														
Co	0,30	-0,19	0,09	0,24	0,20	1,00													
Zn	0,32	-0,08	0,16	0,13	0,10	0,25	1,00												
Br	0,07	-0,27	0,00	-0,08	-0,26	-0,17	-0,07	1,00											
Rb	0,22	-0,01	0,11	0,06	-0,03	-0,09	0,38	0,34	1,00										
Ag	0,09	-0,23	0,02	0,18	0,13	0,11	0,33	0,07	0,30	1,00									
Ba	0,44	-0,32	0,10	0,45	0,19	0,12	-0,01	0,19	0,16	0,25	1,00								
La	0,11	-0,24	0,28	0,35	0,15	-0,09	0,29	-0,02	0,26	0,11	0,25	1,00							
Sm	-0,09	0,29	0,11	-0,20	-0,11	-0,11	0,07	-0,05	0,13	-0,06	-0,15	0,07	1,00						
Eu	0,19	-0,10	0,22	0,17	0,02	-0,12	0,46	0,00	0,38	-0,05	-0,01	0,61	0,06	1,00					
Lu	0,15	0,14	0,17	-0,08	0,12	-0,01	0,12	0,06	0,10	0,06	0,07	-0,08	0,10	-0,01	1,00				
Hf	0,20	-0,16	0,27	0,25	0,04	0,01	0,26	0,07	0,45	0,28	0,37	0,52	0,05	0,46	0,10	1,00			
Ta	0,21	-0,26	0,23	0,39	0,09	-0,12	0,09	-0,10	0,16	0,20	0,14	0,24	-0,10	0,35	-0,12	0,30	1,00		
Au	0,07	-0,33	0,06	0,30	0,01	0,27	-0,11	-0,15	-0,23	0,06	0,29	-0,02	-0,17	-0,16	-0,12	-0,13	0,08	1,00	
Th	0,21	-0,15	0,40	0,23	0,05	-0,06	0,43	0,03	0,61	0,17	0,14	0,62	0,03	0,70	0,01	0,67	0,32	-0,10	1,00

Таблица 6.3 – Коэффициенты парной корреляции в ЗООЧ для элементов, концентрация которых определена методом ИСП-МС (Критическое значение коэффициента парной корреляции $r = 0,32$, при вероятности $p = 0,01$, количество проб $n = 62$). Жирным шрифтом выделены значимые корреляционные связи, серым цветом – наиболее значимые ($r > 0,7$).

	Mg	Al	P	K	Ti	Mn	Ni	Cu	Ga	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Pr	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Pb	U	
Mg	1,00																						
Al	0,44	1,00																					
P	0,87	0,35	1,00																				
K	0,41	0,00	0,42	1,00																			
Ti	0,16	-0,18	0,11	0,64	1,00																		
Mn	0,51	0,11	0,29	0,60	0,78	1,00																	
Ni	0,16	-0,06	0,17	0,33	0,28	0,27	1,00																
Cu	0,23	-0,03	0,05	0,20	0,40	0,57	0,05	1,00															
Ga	0,62	0,28	0,58	0,74	0,63	0,74	0,35	0,33	1,00														
Y	0,54	0,85	0,43	0,00	-0,28	0,06	-0,06	-0,05	0,21	1,00													
Zr	0,48	0,66	0,48	-0,03	-0,27	-0,02	-0,03	-0,06	0,18	0,83	1,00												
Nb	-0,01	-0,06	-0,02	0,27	0,15	0,09	0,83	0,02	0,23	-0,09	-0,10	1,00											
Mo	0,45	0,16	0,29	0,48	0,61	0,77	0,27	0,45	0,72	0,10	-0,03	0,17	1,00										
Cd	0,35	0,28	0,39	0,26	-0,15	0,001	0,23	0,00	0,31	0,39	0,43	0,10	0,03	1,00									
Pr	0,49	0,88	0,32	0,01	-0,25	0,09	-0,09	-0,06	0,18	0,94	0,69	-0,09	0,13	0,35	1,00								
Gd	0,49	0,70	0,35	0,01	-0,22	0,09	-0,07	-0,06	0,15	0,78	0,62	-0,11	0,20	0,37	0,86	1,00							
Dy	0,50	0,76	0,39	-0,03	-0,29	0,03	-0,08	-0,07	0,16	0,91	0,80	-0,12	0,09	0,41	0,88	0,79	1,00						
Ho	0,50	0,50	0,45	-0,05	-0,30	-0,06	-0,05	-0,07	0,09	0,75	0,85	-0,12	-0,12	0,41	0,62	0,58	0,77	1,00					
Er	0,47	0,41	0,38	0,05	-0,25	0,04	-0,05	-0,06	0,09	0,53	0,54	-0,11	-0,01	0,38	0,58	0,74	0,51	0,48	1,00				
Tm	0,64	0,72	0,59	-0,15	-0,44	-0,06	-0,06	-0,08	0,13	0,80	0,77	-0,15	-0,03	0,50	0,74	0,71	0,72	0,70	0,68	1,00			
Pb	-0,10	0,05	-0,19	0,05	0,06	0,04	0,10	0,01	-0,02	0,04	-0,04	0,10	-0,05	0,39	0,17	0,10	0,12	0,00	0,48	0,73	1,00		
U	0,53	0,67	0,53	0,14	-0,12	0,13	0,03	-0,01	0,36	0,76	0,87	-0,04	0,04	0,56	0,68	0,59	0,75	0,75	0,52	0,70	0,10	1,00	

Весьма показательно смотрятся результаты кластерного анализа, которые демонстрируют физиологические связи в организме человека (Рисунок 6.8). В самом центре диаграммы располагаются элементы, являющиеся главными компонентами гидроксилapatита, составляющими основу костной ткани – Ca, P, Mg. При этом Sr и Mg зачастую заменяют Ca в составе гидроксилapatита. Слева от указанной группы располагаются редкоземельные элементы (Ho, Zr, Gd, Nd, Pr, Dy, Y, Er, Tm, Sc), радиоактивный U, а также V, Cd, Al. Известно, что костная ткань – единственная длительно удерживающая уран (Скоблин, Белоус, 1968,) лантаноиды имеют тенденцию к накоплению в костной ткани (Барашков, 2011), тогда как ионный радиус Cd, V, Al позволяет им замещать Ca, входя в состав гидроксилapatита (Skinner, 2013). Элементы, расположенные справа от указанной группы, в основном представлены микроэлементами (K, Na, Fe, Zn, Co, Cu, Ni и другие). Они, вероятно, составляют основу остальных органов и тканей, в том числе крови.

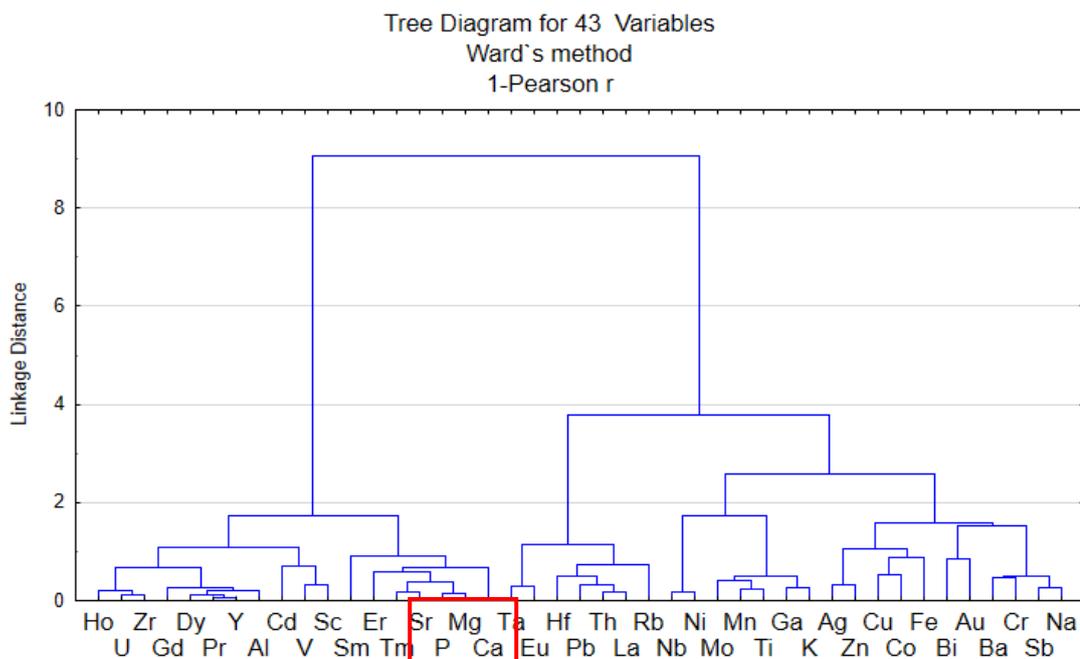


Рисунок 6.8 – Дендрограмма кластерного анализа по содержаниям элементов в 67 пробах ЗООЧ жителей всех исследуемых городов

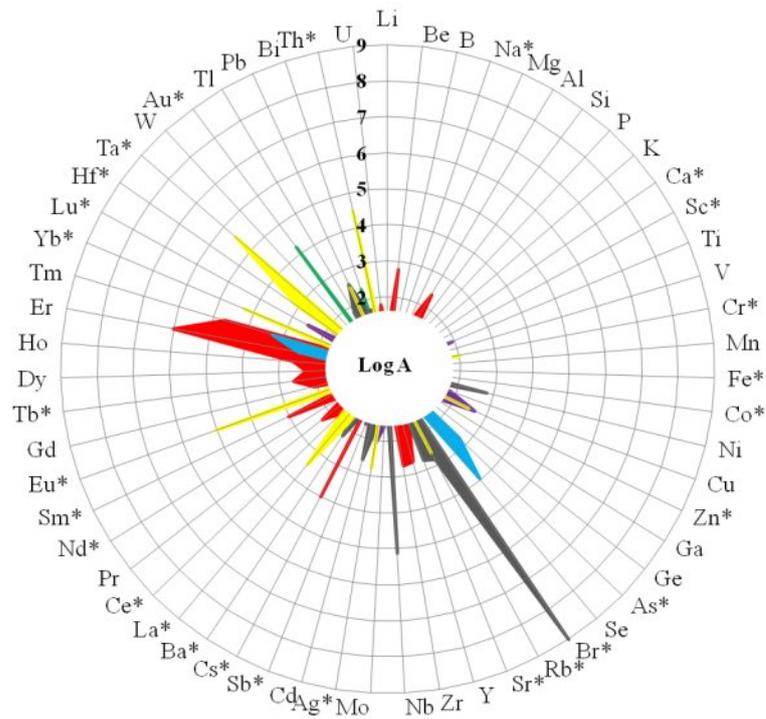
Среди всех элементов, тяготеющих к костной ткани, обращает на себя внимание накопление алюминия. Исследования показывают, что алюминий, поступивший в организм человека с едой и водой, практически полностью выводится, а его всасывание в кровь минимально. Незначительное количество алюминия, поступившего в кровь из желудочно-кишечного тракта (2-4%), выводится с мочой и желчью. Однако, попадая в кровь через органы дыхания и кожу, алюминий минует желудочно-кишечный барьер, откладываясь, в первую очередь, в костной ткани (Шугалей и др., 2012). Учитывая тесную взаимосвязь алюминия с гидроксилapatитом, полученную по результатам факторного и

кластерного анализом, можно предположить поступление данного элемента в костную ткань через органы дыхания. Городская и промышленная пыль, в основном, представлена сажей, оксидами кремния и алюминия. Таким образом, не исключено, что накопление данного элемента в костной ткани связано с воздействием пылевого фактора.

6.2. Региональные геохимические особенности зольного остатка организма человека жителей различных городов России

Региональные геохимические особенности ЗООЧ жителей различных городов выделялись на основании расчета коэффициентов концентрации. При этом нормирование проводилось к среднему по всей выборке. При интерпретации полученных данных значение коэффициента концентрации более 1,5 принималось за значительное превышение содержания элемента относительно всей выборки, однако, значимость данного различия дополнительно проверялась. На основе полученных данных построена диаграмма коэффициентов концентраций (Рисунок 6.9) и составлены геохимические ряды (Таблица 6.4).

Среди элементов, чья концентрация определялась методом ИСП-МС, имеются некоторые, данные о содержании которых получены не по всем исследуемым городам (Таблица 6.1). Обсуждение таких элементов следует проводить с осторожностью, в связи с недостатком данных. Кроме In и Hg, концентрация которых была определена только в Новокузнецке, нет данных о содержании В и Sb в Норильске, В, V, Ge в Новокузнецке, Si, Sn, Nd в Новосибирске, В, Si, Se, Sn в Санкт-Петербурге и Екатеринбурге, Sn, Nd в Ростове-на-Дону.



■ Норильск ■ Новокузнецк ■ Новосибирск ■ Екатеринбург ■ Санкт-Петербург ■ Ростов-на-Дону

Рисунок 6.9 – Диаграмма коэффициентов концентраций элементов относительно среднего по выборке в ЗООЧ различных городов. Примечание: элементы, отмеченные знаком «*» определены с помощью метода ИНАА, остальные – методом ИСП-МС

Таблица 6.4 – Геохимические ряды относительно среднего по выборке.

Город*	Геохимический ряд
Норильск	Er_{6,0} – Tm_{4,7} – Cs_{4,0} – Sm_{3,0} – Be_{2,8} – Zr_{2,7} – Y_{2,7} – Tb_{2,6} – Ho_{2,6} – Lu_{2,5} – Al_{2,4} – Pr_{2,3} – Dy_{2,2} – Gd_{2,1} – Ni_{2,0} – U_{1,8} – Ce_{1,8} – Bi_{1,8} – Cd_{1,7} – Sr_{1,6} – V_{1,4} – Mg_{1,4} – Ge_{1,4} – Sc_{1,4} – Nd_{1,3} – P_{1,3} – Si_{1,2} – Rb_{1,2} – Ca_{1,1} – Ga_{1,1} – Sn_{1,1} – Li_{1,0} – Mo_{1,0} – Th_{1,0} – Mn_{0,9} – Hf_{0,9} – Pb_{0,9} – K_{0,9} – Yb_{0,9} – Cu_{0,9} – Fe_{0,8} – Eu_{0,8} – Na_{0,7} – As_{0,7} – La_{0,7} – Co_{0,6} – Nb_{0,6} – W_{0,6} – Ti_{0,5} – Zn_{0,4} – Ta_{0,4} – Ba_{0,3} – Cr_{0,3} – Tl_{0,3} – Br_{0,3} – Ag_{0,2} – Au_{0,01}
Санкт-Петербург	Zn_{2,7} – Lu_{2,5} – Ag_{2,1} – Ti_{1,9} – Cu_{1,9} – Tb_{1,7} – Mn_{1,7} – Sb_{1,6} – Mo_{1,6} – Na_{1,6} – Rb_{1,6} – W_{1,6} – Ce_{1,5} – K_{1,5} – Ge_{1,5} – Li_{1,5} – Ba_{1,4} – Ga_{1,4} – Co_{1,4} – Tl_{1,4} – Fe_{1,4} – Br_{1,3} – Ni_{1,2} – Nd_{1,2} – Sm_{1,2} – Cr_{1,2} – Nb_{1,2} – Mg_{1,1} – Ca_{1,0} – Eu_{1,0} – P_{1,0} – Hf_{0,9} – Sr_{0,9} – Be_{0,8} – Cs_{0,8} – V_{0,8} – Yb_{0,7} – Sc_{0,7} – La_{0,7} – Pb_{0,6} – Th_{0,6} – U_{0,6} – Ta_{0,6} – Cd_{0,5} – Bi_{0,4} – As_{0,1} – Tm_{0,1} – Er_{0,1} – Al_{0,1} – Zr_{0,04} – Pr_{0,03} – Gd_{0,03} – Dy_{0,03} – Ho_{0,02} – Y_{0,02} – Au_{0,01}
Екатеринбург	Br_{9,0} – Nb_{5,12} – Rb_{2,8} – Ni_{2,8} – Sr_{2,7} – Cd_{2,6} – Pb_{2,6} – Ba_{2,2} – Hf_{2,0} – Tl_{1,8} – Th_{1,7} – V_{1,7} – K_{1,6} – Ag_{1,5} – Na_{1,4} – Cr_{1,3} – Cs_{1,3} – La_{1,3} – Ga_{1,2} – Sc_{1,2} – W_{1,2} – Sb_{1,2} – Ti_{1,2} – U_{1,2} – Ce_{1,1} – Bi₁ – Eu_{1,0} – Li_{0,9} – Ca_{0,9} – Ta_{0,8} – Cu_{0,7} – P_{0,7} – Ge_{0,7} – Tb_{0,6} – Mo_{0,6} – Lu_{0,6} – Be_{0,6} – Yb_{0,6} – Mg_{0,6} – Mn_{0,5} – Zn_{0,4} – Sm_{0,3} – Nd_{0,3} – Al_{0,2} – Fe_{0,1} – Au_{0,1} – Dy_{0,05} – Tm_{0,04} – Pr_{0,04} – Er_{0,04} – Zr_{0,03} – Gd_{0,03} – Ho_{0,03} – Y_{0,02}

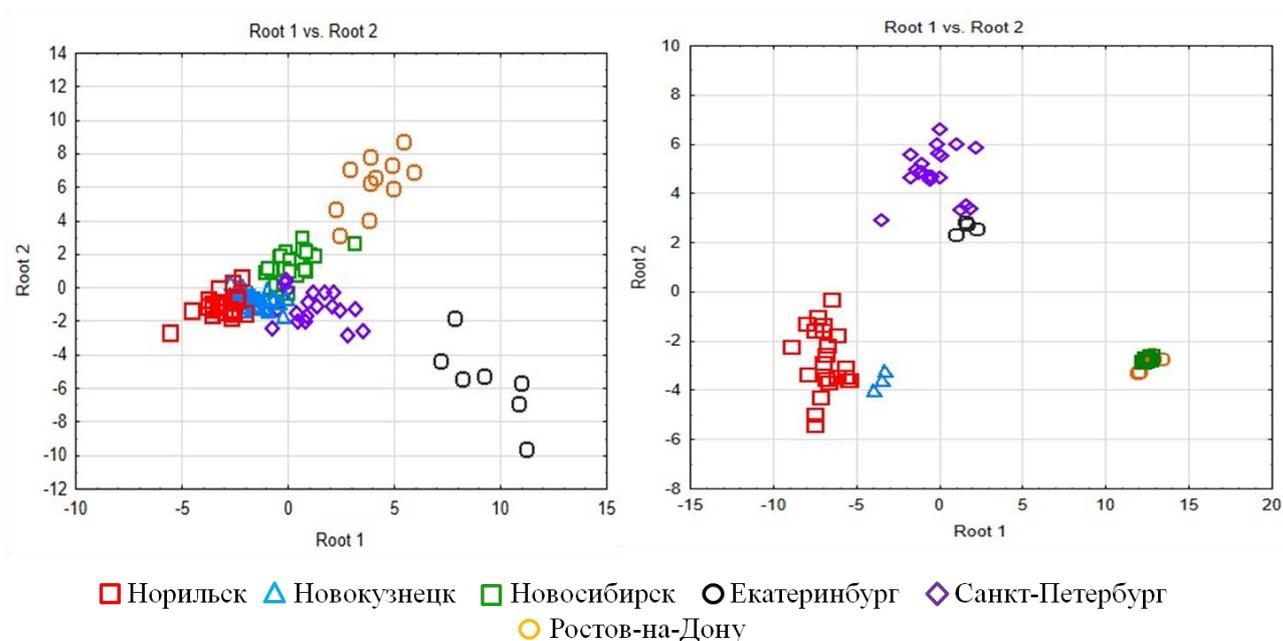
Окончание Таблицы 6.4

Ростов-на-Дону	Ta_{5,6} – Eu_{5,0} – Th_{4,5} – Yb_{4,3} – La_{3,4} – Hf_{3,0} – Ag_{2,8} – Rb_{2,6} – Zn_{2,5} – Pb_{2,5} – Cr_{2,0} – Ce_{1,7} – Ba_{1,5} – Sc_{1,5} – Na_{1,2} – Fe_{1,1} – Er_{1,0} – D_{1,0} – Sb_{1,0} – Ca_{0,9} – Sm_{0,8} – P_{0,8} – Pr_{0,8} – Tm_{0,7} – Li_{0,6} – Co_{0,6} – Gd_{0,5} – Dy_{0,5} – U_{0,4} – Cd_{0,4} – Ti_{0,4} – Mn_{0,4} – Y_{0,3} – V_{0,3} – Ho_{0,3} – Se_{0,3} – Al_{0,3} – K_{0,3} – Nb_{0,3} – Be_{0,3} – Mg_{0,2} – Ni_{0,2} – W_{0,2} – Cu_{0,2} – Mo_{0,2} – Bi_{0,1} – Au_{0,1} – Ga_{0,1} – Ge_{0,1} – Si_{0,1} – Zr_{0,04}
Новокузнецк	Se_{4,0} – Tm_{3,3} – As_{2,7} – Er_{2,5} – Tl_{1,6} – Sr_{1,3} – P_{1,3} – Mg_{1,3} – Dy_{1,2} – Pr_{1,2} – Al_{1,1} – Ca_{1,0} – Y_{1,0} – Nd_{1,0} – Be_{1,0} – Gd_{0,9} – Ho_{0,9} – K_{0,9} – Co_{0,8} – Fe_{0,8} – Br_{0,8} – Eu_{0,7} – Zn_{0,7} – Hf_{0,7} – Sc_{0,7} – Na_{0,7} – Ce_{0,6} – U_{0,6} – Sn_{0,6} – Sm_{0,6} – La_{0,6} – Ga_{0,5} – Si_{0,4} – Rb_{0,4} – Ti_{0,4} – Th_{0,4} – Nb_{0,4} – Ni_{0,4} – Sb_{0,4} – Li_{0,4} – Ag_{0,3} – Mn_{0,3} – Cu_{0,3} – Mo_{0,3} – W_{0,3} – Lu_{0,2} – Cr_{0,2} – Ba_{0,2} – Cs_{0,2} – Ta_{0,2} – Zr_{0,1} – Bi_{0,1} – Cd_{0,1} – Pb_{0,1} – Au_{0,01}
Новосибирск	Au_{4,2} – Cr_{1,9} – Ba_{1,7} – Bi_{1,5} – Co_{1,5} – Sb_{1,3} – Fe_{1,2} – Sc_{1,1} – Na_{1,1} – Ag_{1,1} – B_{1,0} – Er_{1,0} – Ta_{1,0} – La_{0,9} – Ca_{0,9} – P_{0,9} – Tm_{0,7} – Mo_{0,6} – Hf_{0,6} – Ti_{0,5} – Th_{0,5} – Pr_{0,4} – Nb_{0,4} – Ni_{0,4} – V_{0,4} – W_{0,4} – Dy_{0,4} – Y_{0,3} – Gd_{0,3} – Ge_{0,3} – Mg_{0,3} – Be_{0,3} – Se_{0,3} – Al_{0,3} – Li_{0,2} – Mn_{0,2} – Zn_{0,2} – Pb_{0,2} – K_{0,2} – Cu_{0,2} – Ho_{0,2} – U_{0,2} – Rb_{0,2} – Ce_{0,1} – Ga_{0,1} – Cd_{0,1} – Zr_{0,1}

* - Города расположены в порядке убывания количества накапливающихся элементов

Полученные данные показывают, что ЗООЧ каждого исследуемого города имеет свою ярко выраженную специфику накопления элементов. По количеству элементов, с коэффициентами концентрации больше единицы все исследуемые города выстраиваются в следующем порядке (в порядке убывания): Норильск (31) – Санкт-Петербург (28) – Екатеринбург (25) – Ростов-на-Дону (16) – Новокузнецк (11) – Новосибирск (10). Начало этого ряда уверенно совпадает с рейтингом российских городов по загрязнению атмосферы выбросами промышленности и автомобильного транспорта («Основные показатели...», 2013), согласно которому исследуемые города расположились в следующем порядке (в порядке уменьшения выбросов): Норильск– Санкт-Петербург – Новокузнецк – Екатеринбург – Новосибирск – Ростов-на-Дону. Значительно отличается от положений городов в приведенном рейтинге ЗООЧ г. Новокузнецка, который, несмотря на большое количество выбросов, накапливает минимальное количество элементов, а также Ростов-на-Дону, для которого характерна обратная ситуация.

Для выявления общих черт накопления элементов в различных городах было произведено сравнение геохимических особенностей зольного остатка исследуемых территорий методом дискриминантного анализа (Ким, Мьюллер, 1989). Полученные результаты показывают, что ЗООЧ жителей некоторых городов схожи между собой по специфике накопления элементов (Рисунок 6.10).



а

б

Рисунок 6.10 – Положение геохимических кластеров ЗООЧ различных городов по данным дискриминантного анализа для элементов, определённых методом ИНАА (а), ИСП-МС (б)

Согласно стандартизованным коэффициентам данного анализа (Таблица 6.5) первая дискриминантная функция (root 1) отделяет кластер ЗООЧ г. Екатеринбурга от остальной совокупности проб по содержанию Na, Br, La, вторая дискриминантная функция (root 2) выделяет ЗООЧ жителей Ростова-на-Дону и Екатеринбурга по содержанию Zn, Br, Ag, La и Ta. Что касается элементов, концентрация которых была определена методом ИСП-МС, первая дискриминантная функция (root 1) выделяет группы ЗООЧ жителей Новосибирска и Ростова-на-Дону, Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, Новокузнецка и Норильска по содержанию Mg, P, Ti, Ga, Gd и U. Вторая функция (root 2) преимущественно отделяет Санкт-Петербург и Екатеринбург от остальной совокупности проб, где Mg, K, Ga, Zr и U вносят наибольший вклад в дискриминацию совокупностей подобным образом. Визуально отмечается схожесть кластеров ЗООЧ Новокузнецка и Норильска, Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, в некоторой степени Новосибирска и Ростова-на-Дону.

Таблица 6.5 – Стандартизованные коэффициенты дискриминантного анализа.

Элементы ИНАА	Root 1	Root 2	Элементы ИСП-МС	Root 1	Root 2
Na	0,51	-0,29	Mg	-0,74	-0,70
Ca	-0,04	-0,38	Al	-0,59	-0,71
Sc	-0,38	-0,10	P	-1,17	0,18
Cr	0,38	0,15	K	0,18	0,53

Окончание Таблицы 6.5

Fe	-0,18	-0,33	Ti	0,69	0,36
Co	0,16	0,17	Mn	-0,02	0,28
Zn	-0,29	-0,60	Ni	0,20	0,09
As	-0,13	-0,09	Cu	-0,46	0,13
Br	0,97	-0,89	Ga	-0,78	0,92
Rb	0,33	0,09	Zr	0,32	0,57
Sr	-0,35	0,21	Nb	-0,23	0,00
Ag	0,48	0,53	Mo	0,37	0,20
Cs	-0,07	-0,12	Cd	-0,37	-0,29
Ba	0,10	0,19	Pr	1,44	0,17
La	0,60	0,59	Gd	-0,95	-0,41
Ce	-0,02	-0,09	Dy	-0,09	-0,36
Sm	-0,17	-0,10	Ho	0,15	0,09
Eu	-0,01	0,29	Pb	0,20	0,11
Tb	-0,26	-0,17	U	-0,62	-0,52
Yb	0,00	0,12			
Lu	-0,23	-0,04			
Hf	-0,11	-0,45			
Ta	0,42	0,61			
Au	-0,11	-0,12			
Th	0,12	0,50			
Общий вклад функции	9,43	6,32	Общий вклад функции	55,67	14,38

Примечание: красным цветом выделены элементы, которые вносят значимый вклад ($p < 0,05$) в разделение совокупностей конкретной функцией.

Схожесть специфики накопления элементов отмечается и при рассмотрении коэффициента сходства Жаккара (Таблица 6.6), который активно применяется в биологии для установления признаков сходства и различия (Миркин, Розенберг, 1983). Согласно данному анализу наибольшим сходством геохимической специфики обладают ЗООЧ жителей г. Новосибирска и Ростова-на-Дону (52%), также отмечается высокий процент схожести между городами Санкт-Петербург, Екатеринбург и Ростов-на-Дону. Несколько отлично смотрится геохимическая специфика зольного остатка организма человека жителей г. Норильска, которая максимально приближена к Новокузнецку (37%).

Таблица 6.6 – Коэффициенты сходства городов по специфике накопления элементов в ЗООЧ (коэффициент Жаккара)

	Новосибирск					
Новокузнецк	31%	Новокузнецк				
Ростов-на-Дону	52%	25%	Ростов-на-Дону			
Санкт-Петербург	29%	15%	28%	Санкт-Петербург		
Екатеринбург	32%	16%	43%	34%	Екатеринбург	
Норильск	11%	37%	13%	18%	19%	Норильск

Полученные данные о схожести геохимических черт ЗООЧ жителей различных регионов отражают геоэкологические особенности изучаемых территорий, в особенности специфику техногеоза. Вероятно, что одним из основных факторов, определяющих схожесть территорий по геохимическому спектру ЗООЧ, является специфика выбросов в атмосферный воздух исследуемого города. В подтверждение данной гипотезы выступает тот факт, что города, для которых основным источником выбросов является автотранспорт (Санкт-Петербург, Екатеринбург, Ростов-на-Дону) отличаются повышенной схожестью геохимического спектра ЗООЧ. То же самое касается территорий с максимальными выбросами промышленности (Новосибирск, Новокузнецк, Норильск). Повышенная схожесть городов с различными источниками загрязнения атмосферы (Новосибирск, Ростов-на-Дону), вероятно, показывает непохожесть зольного остатка жителей данных городов на остальные, специфичность их геохимического спектра. Таким образом, особенности накопления элементов в ЗООЧ жителей г. Норильска и Новокузнецка, вероятно, отражают, в большей степени, специфику промышленных выбросов, тогда как Санкт-Петербурга и Екатеринбурга – комбинации автомобильных и промышленных.

Для выявления эколого-геохимических особенностей территорий хорошо зарекомендовало себя использование индикаторных отношений. Для костной ткани и зубов используются Ca/P, Ca/Sr, Ba/Ca отношение для выявления патологических процессов (Лемешева, 2009, Darrah et al, 2013), Zr/Y, Th/U, (Th/U)/W для индикации эколого-геохимической обстановки на исследуемых территориях (Крымова, 2008). Поскольку, основу ЗООЧ составляет гидроксилпатит – основной минерал костной ткани, то использование данных соотношений возможно по отношению к ЗООЧ. Отношение

Ca/P - основное для определения в костной ткани и составляет 2,1 для стехиометрического гидроксилапатита. В реальной кости данное отношение значительно отличается от идеального и составляет от 0,9 до 2,2 (Zipkin, 1970, Betts et al, 1981, Кораго, 1992, Герк и др., 2015 и др.). В ЗООЧ средняя величина Ca/P отношения близка к нормальному и составляет 1,68, варьируя от 1,32 в Новокузнецке до 2,08 в Екатеринбурге (Рисунок 6.11). По величине Ca/P все исследуемые города делятся на 2 группы: меньше среднего (1,68) – Новокузнецк, Норильск; больше среднего – Новосибирск, Санкт-Петербург, Ростов-на-Дону, Екатеринбург. Данные группы подтверждают вышесказанное о схожести геохимической специфики Норильска и Новокузнецка, а также их отличии от остальных городов. Диаграмма 6.11 показывает, что ЗООЧ г. Норильска и Новокузнецка отличается повышенным количеством Ca и P, что может говорить о гиперминерализации костной ткани, сопровождающей многие патологические процессы. Отмечено, что повышенная минерализация костей наблюдается у мышей при приеме цеолитов, содержащих Al и Si, с пищей (Бабенко и др., 2009). Вероятно, высокая пылевая нагрузка, сопровождающаяся поступлением Al и Si в организм человека, обуславливает повышенное содержание Ca и P в костной ткани жителей г. Новокузнецка и Норильска. Наиболее приближенным к среднему по выборке Ca/P отношению является отношение данных элементов в ЗООЧ г. Новосибирска, Санкт-Петербурга, Ростова-на-Дону. Наибольшее Ca/P отношение характерно для г. Екатеринбурга, а ЗООЧ данного города отличается пониженным количеством Ca и P, что, вероятно, говорит о замещении данных элементов другими в составе костной ткани.

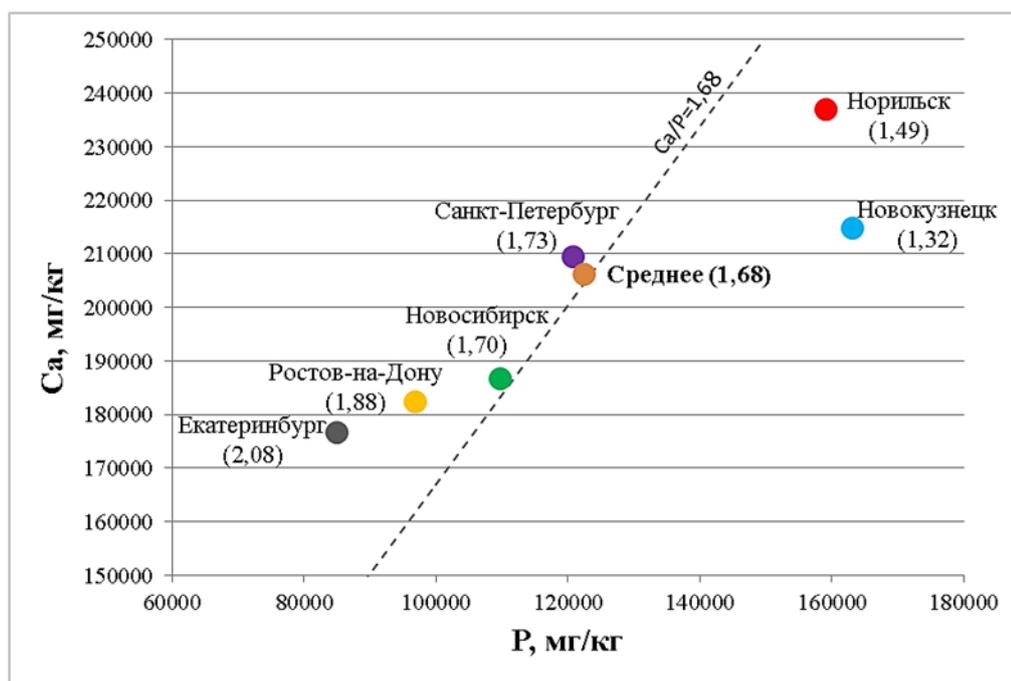


Рисунок 6.11 – Ca/P отношение в ЗООЧ жителей исследуемых городов

Другим индикаторным показателем, используемым в костной ткани и зубах, является Th/U отношение. Исследователями установлено, что концентрация данных элементов в организме человека наследует их отношение в окружающей среде, в том числе в горных породах и является индикатором геохимической обстановки (Крымова, 2009; Барановская и др., 2010). При построении графика Th/U отношения в ЗООЧ исследуемых городов (Рисунок 4.12) были взяты данные ИСП-МС, в связи с тем, что концентрация Th определена методом ИНАА ниже предела обнаружения в большом количестве проб. Полученная диаграмма Th/U отношения в зольном остатке организма человека показывает, что основная масса проб укладывается в промежуток Th/U отношения от 1 до 5, демонстрируя наследование отношений данных элементов из окружающей среды. Отдельно выделяется группа проб ЗООЧ г. Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, демонстрирующая пониженное отношение Th к U . Примечательно, что именно в окрестностях данных городов располагаются атомные электростанции: Ленинградская АЭС находится в 42 км от Санкт-Петербурга, Белоярская АЭС в 45 км от Екатеринбурга. При этом исследователями отмечается пониженное Th/U отношение в почвах и снеговом покрове территорий, относящихся к дальней зоне воздействия предприятий ядерно-топливного цикла (Рихванов и др., 2006). Визуально отмечается, что все исследуемые города выделяются определённым Th/U отношением, демонстрируя геохимический аспект исследуемых территорий. Кроме того, положение ЗООЧ городов по величине исследуемого отношения определяет схожесть Новосибирска и Ростова-на-Дону, Новокузнецка и Норильска, Санкт-Петербурга и Екатеринбурга по геохимическим особенностям накопления Th и U . Обращает на себя внимание тот факт, что г. Новосибирск, где расположено одно из крупнейших предприятий по производству ядерного топлива (НЗХК), не выделяется по величине торий-уранового отношения в ЗООЧ его жителей. Однако исследованиями показано, что Th/U отношение в аэрозолях, отобранных в зоне влияния НЗХК, в среднем приближено к 2,5 и не опускается ниже 1,5 (Артамонова, 2014).

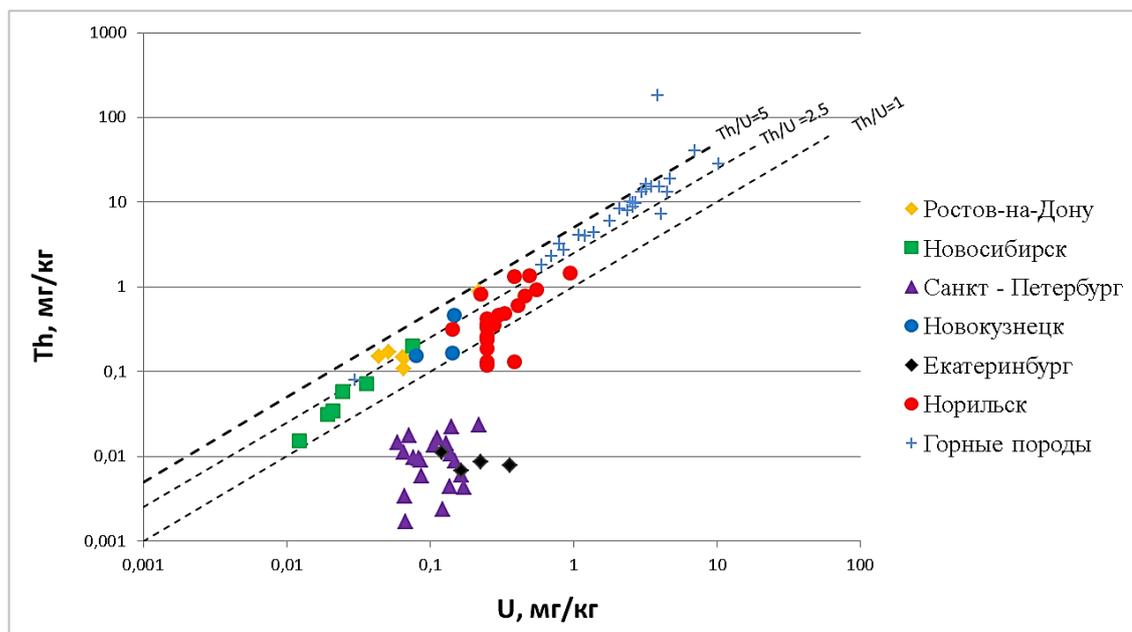


Рисунок 6.12 – Th/U отношение в ЗООЧ исследуемых городов по данным ИСП-МС

Несмотря на общие черты, присущие ЗООЧ исследуемых территорий и отражающие их геоэкологические особенности, геохимическая специфика ЗООЧ жителей каждого города индивидуальна, и будет рассмотрена подробно далее. Специфика трёх исследуемых городов (Новокузнецк, Новосибирск и Ростов-на-Дону) уже обсуждалась ранее в работе Игнатовой Т. Н. (Игнатова, 2010), однако, в связи с увеличением выборки геохимический спектр ЗООЧ данных городов был в некоторой степени уточнен. Тем не менее, основные выводы, сделанные в Игнатовой Т. Н. остались без изменения.

6.2.1. Геохимические особенности ЗООЧ жителей городов с высоким уровнем промышленной (металлургической) нагрузки

Зольный остаток организма человека г. **Норильска** на фоне ранее полученных оценок содержания элементов в ЗООЧ жителей промышленно ориентированных городов – Новокузнецка и Новосибирска (Игнатова, 2010) смотрится чрезвычайно высоким содержанием редких (Zr, Be, Y), редкоземельных элементов (Ce, Sm, Lu, Pr, Nd, Gd и др.), наряду с такими ожидаемыми в ЗООЧ данного города элементами, как Ni, Cd, As, Ga, Bi.

В целом ЗООЧ г. Норильска характеризуется значимо высокими относительно среднего содержаниями Er, Tm, Cs, Sm, Be, Zr, Y, Tb, Ho, Lu, Al, Pr, Dy, Gd, Ni, U, Ce, Cd, Sr, V, Mg, Ge, Sc значимо высокими относительно трех и более городов концентрациями As, P, Ga; в пределах ошибки повышено содержание Ca, Si, Nd, Rb, Sn, Bi.

Норильск как один из самых загрязненных городов России и мира («Основные показатели...», 2013, «The 2015...», 2015) имеет единственный источник поступления элементов в ЗООЧ жителей данного города – горнодобывающую и металлургическую промышленность, а именно – деятельность Заполярного филиала ОАО ГKM Норильский

Никель. Поэтому при анализе данных о накоплении элементов в организме жителей данного города, было бы логичным ожидать высокие концентрации в ЗООЧ г. Норильска меди, никеля, кобальта, серебра, золота и других элементов, входящих в состав медно-никелевых руд в промышленных концентрациях (Rikhvanov et al, 2016). Однако полученные данные не совпадают с ожидаемыми, за исключением превышения по содержанию Ni, Cd, As и некоторых других. Полученные результаты в некоторой степени соотносятся с данными Э. В. Сокол и соавторов, утверждающих, что уролиты больных проживающих в городах, специализирующихся на добыче и переработке меди, никеля, свинца и цинка не выделяются на региональном фоне по содержанию данных элементов (Сокол и др, 2007), также, как и волосы и ногти рабочих металлургических производств не отличаются по содержанию Zn, Cu от контрольной группы (Gerhardsson et al, 2002). Похожая тенденция наблюдается для рыб, обитающих в озере, подверженному влиянию выбросов медеплавильного комбината. Несмотря на значительные концентрации Cu и Zn в воде озера и донных отложениях, данные элементы не концентрируются в органах и тканях рыб, обитающих там (Гашкина и др., 2015).

С другой стороны, в ЗООЧ г. Норильска обнаруживаются высокие концентрации редкоземельных и радиоактивных элементов, а также Zr и других. В целях поиска путей и механизма поступления данных элементов в организм местных жителей были применены множественные приёмы статистической обработки данных.

Геохимическая специфика зольного остатка организма жителей г. Норильска в некоторой степени прослеживается при анализе тенденции накопления элементов в организме женщин и мужчин (Рисунок 6.13). Установлено значимо повышенное накопление Zr, Ho, W, Au в мужском организме по сравнению с женским, в пределах ошибки повышено содержание As, Tm. Так как мужчины более подвержены влиянию производственного фактора, то повышенная концентрация элементов в зольном остатке организма мужчины косвенно указывает на воздействие промышленности. В женском организме накапливается значимо больше Ni, Mo, Eu, Pb, в пределах ошибки повышено содержание Cu, Sm, Ta, Bi. При этом известно, что Pb и Bi активно используются в производстве косметических средств.

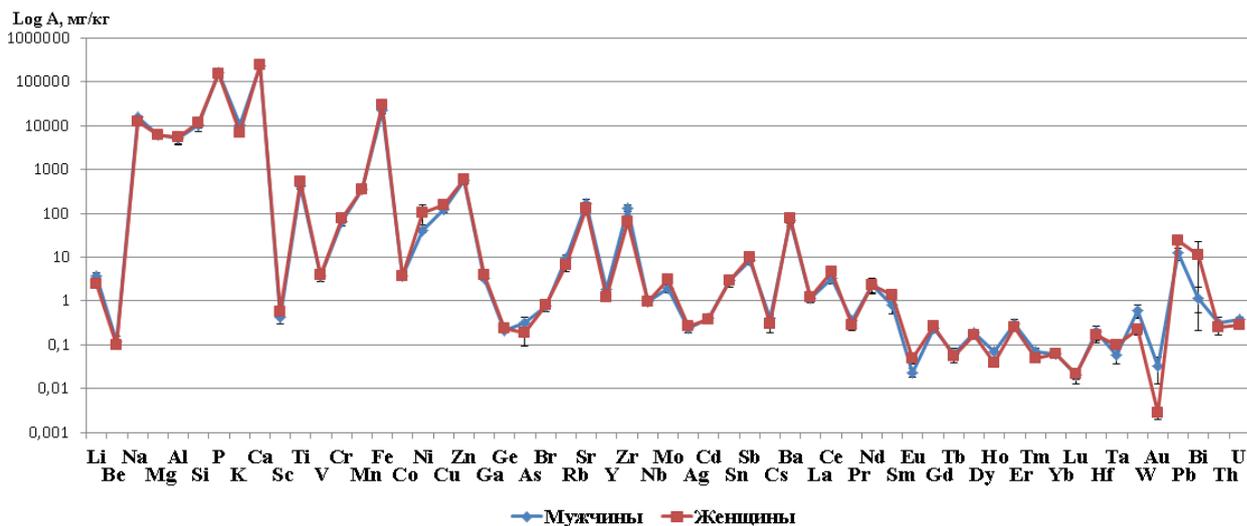


Рисунок 6.13 – Кривая распределения элементов по половому признаку в 3004 г. Норильска (соотношение мужчин к женщинам = 13:9)

Весьма показательно смотрятся результаты кластерного анализа, которые позволяют выделить несколько групп элементов, имеющих, вероятно, близкие механизмы поступления или накопления. При этом кластеры, выполненные различными методами, подчеркивают определённые аспекты 3004 г. Норильска. На дендрограммах (Рисунок 6.14, 6.15) выделяются следующие группы наиболее тесно связанных элементов: Ho-Dy-Y-Tm-Er-U-Zr-Lu, Nb-Si-Hf-Al-Th-Pr-La-Ga-Ag-Cu-V-Sc. Примечательно, что специфичные для 3004 г. Норильска элементы связаны наиболее сильно. При этом, группы Bi-Pb-Mo, а также Nb-Si-Hf-Al-Th-Pr-La-Ga-Ag-Cu-V-Sc, вероятно, отражают рудный компонент. Тогда как группа Zr, редкоземельных, радиоактивных и других элементов в 3004 г. характерна для природных минералов редкометалльных руд. Как и для выборки в целом, для материала из города Норильска прослеживаются тесные физиологические связи между кальцием и фосфором, характерные для костной ткани организма человека.

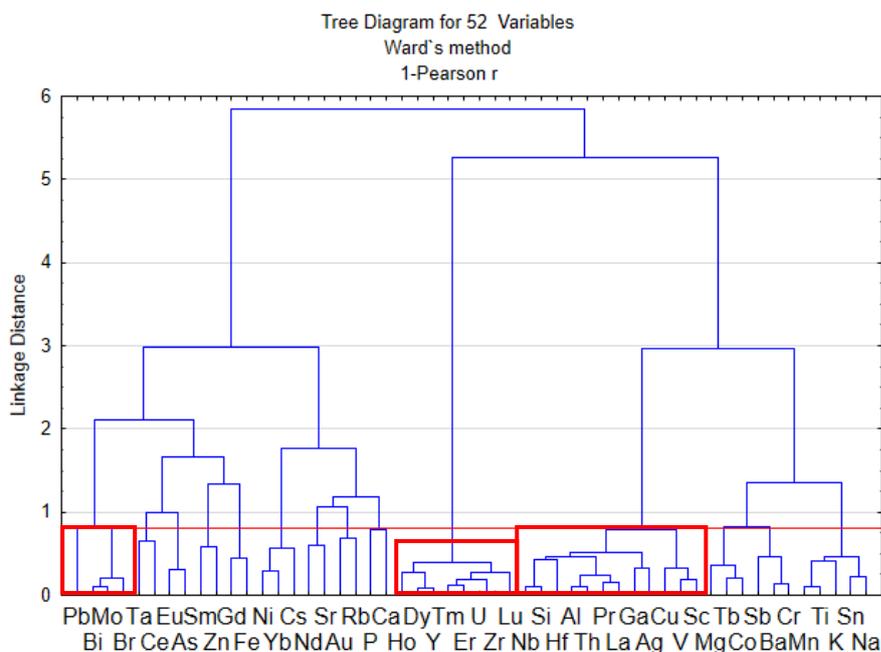


Рисунок 6.14 – Дендрограмма кластерного анализа содержаний элементов в ЗООЧ г. Норильска, выполненная методом Варда (количество проб $n=22$)

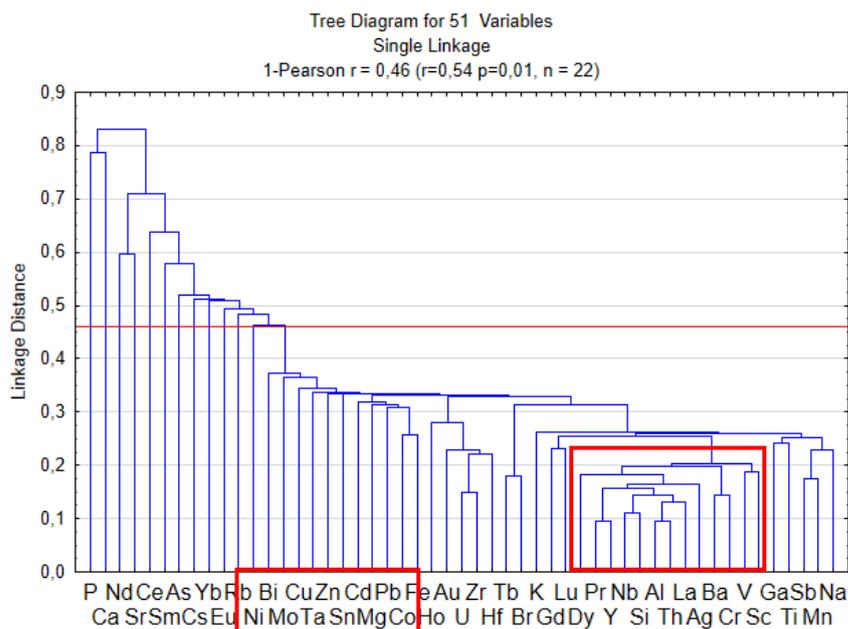


Рисунок 6.15 – Дендрограмма кластерного анализа содержаний элементов в ЗООЧ г. Норильска, выполненная методом одиночной связи (количество проб $n=22$)

Кластерный анализ, выполненный методом одиночной связи, с исключением наиболее специфичных элементов – Tm и Er, не только подтверждает тесные взаимосвязи представленных выше групп элементов, но и указывает на наличие полиметаллической ассоциации элементов, отражающей состав руд Норильских месторождений (Рисунок 6.16). Среди всех представленных в данной группе элементов Ni, Bi, Cu, Cd, Co, Zn, входят в состав руд в значительных количествах, тогда как Pb и Mo, вероятно, отражают

присутствие в рудах компонентов наложенных рудных процессов (галенит-молибденитовая минерализация).

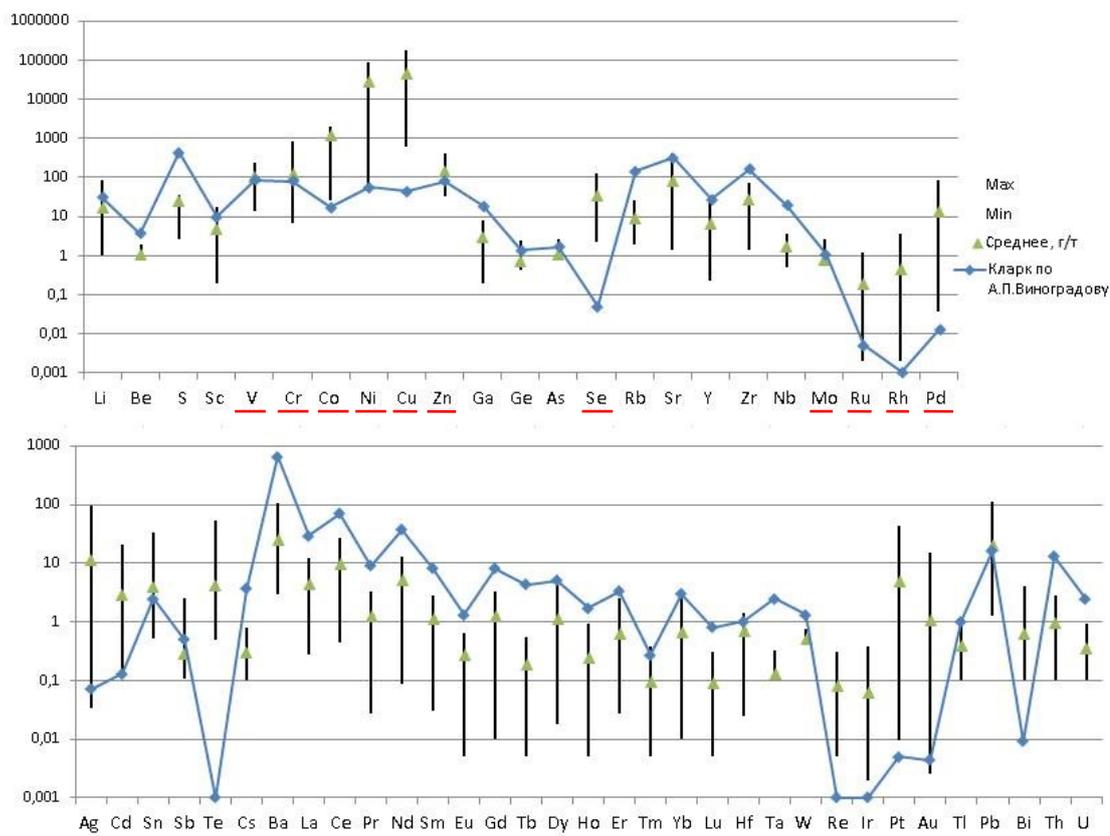


Рисунок 6.16 – Геохимическая специализация руд Норильск-Талнахского рудного узла.
Примечание: красным выделены элементы с избыточным количеством относительно кларка по А. П. Виноградову

В связи с поиском возможных механизмов поступления специфичных элементов в ЗООЧ г. Норильска обращают на себя внимание тесные взаимосвязи Zr, U и редкоземельных элементов. Согласно литературным данным для руд Норильских месторождений не характерен данный спектр элементов (Падерин и др., 2014; Рисунок 6.16). Исключение составляет цирконий, аномалии которого приурочены к верхним контактовым ореолам Талнахского интрузива, локализованного в угленосных терригенных породах тунгусской серии (Мирошникова, 2010). Все это позволяет сделать вывод, что поступление специфичных для ЗООЧ элементов в организм жителей Норильска, не связано с добычей и переработкой основных рудных минералов (халькопирит, пентландит, сперрилит и др.). Не исключена возможность поступления данных нехарактерных элементов с другими сопутствующими технологическими процессами, использующими эти материалы (флюсы, футеровки, тигли и прочее).

Диаграмма кластерного анализа, построенная по результатам ИСП-МС, показывает крайне тесную связь, наблюдающуюся между Zr-Hf-U-Yb-Но, La-Ce-Nd-Pr-Dy-Y-Th

(Рисунок 6.17). Данные группы элементов напоминают ассоциации, характерные для минералов монацита и циркона.

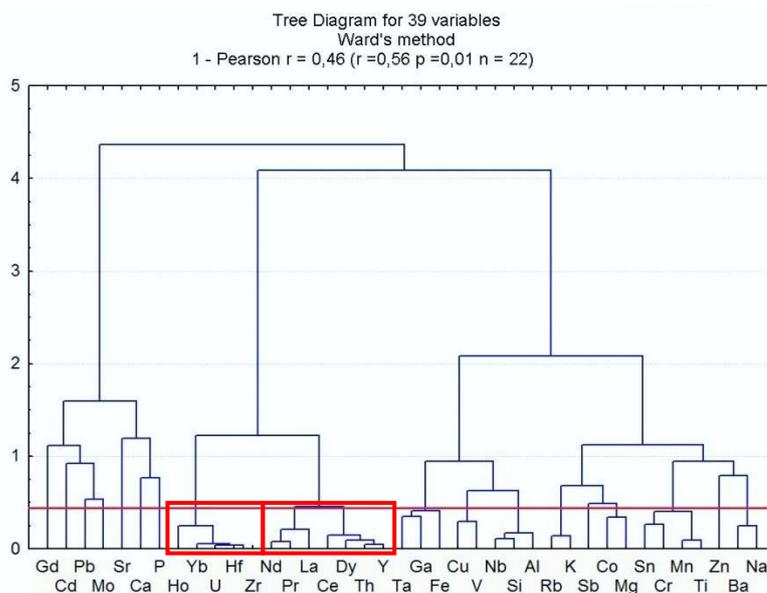


Рисунок 6.17 – Дендрограмма кластерного анализа содержаний элементов в ЗООЧ г. Норильска по данным ИСП-МС (количество проб $n=22$)

Результаты факторного анализа в целом повторяют результаты кластерной диаграммы, выделяя воздействие одного фактора на накопление Sc, Cr, Ba, La, Ti, V, Mn, Ga, Y, Nb, Pr, Nd, Al, Si, в меньшей степени – Fe, Ag, Cu, Sn, Dy, Th (Рисунок 6.18). Вероятно, накопление данных элементов происходит именно в костной ткани, так как отмечено противоположное воздействие первого фактора на концентрацию основных компонентов костной ткани - кальция и фосфора. Присутствие в спектре Al, Si, Ti может указывать на поступление данных элементов с пылью, образующейся в результате добычи или переработки руды. Известно, что пыль плавильного цеха Надеждинского завода содержит до 23,8% SiO_2 , 7,2% Al_2O_3 (Велюжинец, 2014). Этот, так называемый, «пылевой» фактор играет главенствующую роль в формировании состава ЗООЧ г. Норильска (15,6%) и влияет на накопление широкого спектра элементов. Второй фактор воздействует на накопление наиболее специфичных для ЗООЧ г. Норильска элементов – Tm, Er, Ho, Zr, U, Lu, Dy, которые, по-видимому, мало связаны с вышеуказанным фактором (Рисунок 6.18). Примечательно, что редкоземельные элементы, U, Zr, которые во всех исследуемых городах тяготеют к костной ткани, не связаны с кальцием и фосфором единым фактором, следовательно, не накапливаются в ней. Отдельно выделяются факторы, влияющие на накопление Cs, Tb, Bi-Mo.

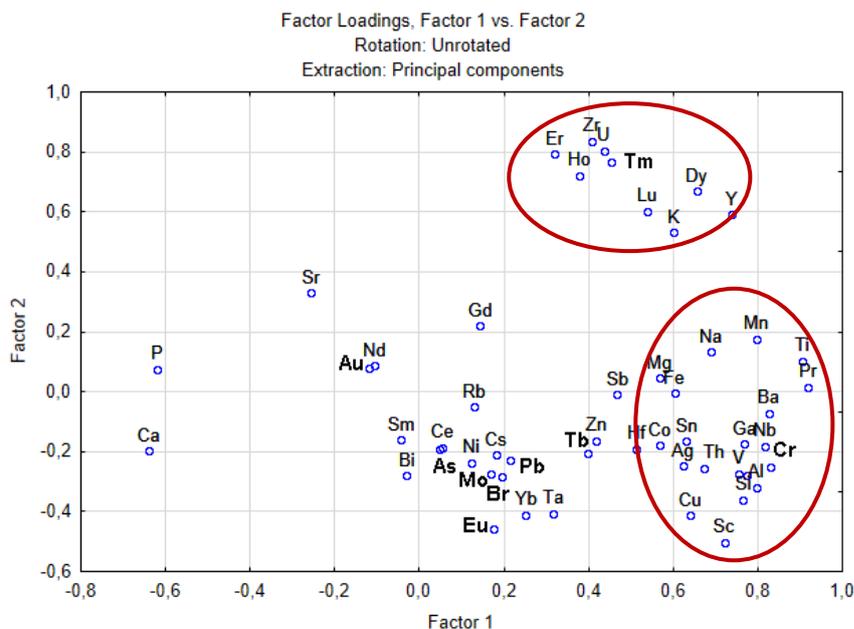


Рисунок 6.18 – Диаграмма факторной нагрузки (Фактор 1, Фактор 2) на накопление элементов в ЗООЧ г. Норильска

Геохимические особенности зольного остатка организма человека г. Норильска заключаются в накоплении широкого спектра элементов, среди которых редкоземельные, Zr, U и другие. Несмотря на то, что в спектре накапливающихся элементов мало специфичных для Норильска, воздействие крупнейшей промышленной агломерации находит отражение в составе ЗООЧ. По результатам статистических исследований показано влияние фактора пылевого загрязнения атмосферы от добычи и переработки руды на содержание элементов в организме жителей Норильска. Высокое накопление Y, Pr, Dy, Sc, V, Ga, Al, Si, в организме жителей г. Норильска, вероятно, связано именно с воздействием данного фактора. Повышенные концентрации Mg и Ca также могут быть результатом деятельности данного фактора, так как оксиды указанных элементов обнаружены в пыли плавильных печей наряду с оксидами кремния и алюминия. Кроме того, согласно результатам кластерного анализа, в зольном остатке жителей данного города выявлена тесная полиметаллическая связь элементов, входящих в состав руд Норильских месторождений. Что касается наиболее специфичных элементов для ЗООЧ г. Норильска (Tm, Er, Zr), то выявлена тесная связь данных компонентов с Dy, Y, U, Ho, Lu, а их накопление регулируется деятельностью иного фактора. Не исключено поступление данных элементов с другими, несulfидными минералами, используемыми в металлургической промышленности.

В связи с близостью кластерных ассоциаций, построенных по результатам ИСП-МС, к монациту и циркону, выдвинута гипотеза об использовании кварц-циркон-ильменитовых песков в качестве добавки при плавлении руды. Тем более что добавки

церия и циркония способствуют очистке меди от вредных примесей висмута и свинца (Цегельник. 2006). Кроме того, известно, что более 40% циркониевых песков применяется в литье черных и цветных металлов в США (Ажажа и др., 1998). Исследование технологии производства платины и других металлов показало, что торий и цирконий активно используются в качестве футеровки электропечей и тиглей, Zr и редкоземельные элементы – в качестве покрытий шаровых мельниц и центрифуг («Справочник...», 1965). Вряд ли стоит уделять особенное внимание, но не исключается и возможность влияния исследовательского ядерного реактора, функционировавшего для промышленных нужд до 1999 года в г. Норильске.

По сравнению в ЗООЧ жителей Норильска, геохимическая специфика ЗООЧ других промышленно ориентированных городов – Новокузнецка и Новосибирска смотрится не так ярко.

Для зольного остатка организма человека г. **Новокузнецка** характерно значимо повышенное накопление Se, Tm, As, Sr, P, Mg относительно среднего по выборке, а также Dy, Pr, Al относительно трёх и более городов. По сравнению с данными, полученными ранее (Игнатова, 2010), отмечается сокращение спектра накапливающихся в ЗООЧ данного города элементов в связи с увеличением выборки. Кроме того, наблюдается чрезвычайная схожесть выборок двух городов – Новокузнецка и Норильска (Рисунок 6.10, Таблица 6.6) по содержанию редкоземельных элементов, Sr, P, Mg, Al, которые, вероятно, связаны с выбросами предприятий металлургии. В связи с высокими концентрациями в ЗООЧ г. Норильска большого количества элементов, геохимическая специфика зольного остатка г. Новокузнецка, максимально приближенная к Норильску, смотрится несколько бледно относительно других городов. Тем не менее, остается неизменной характерная геохимическая особенность ЗООЧ г. Новокузнецка, заключающаяся в значительном накоплении мышьяка, высокие концентрации которого обнаруживаются в углях и почвах исследуемого города (Арбузов, Ершов, 2007, Медведская, 2009) и выявленная в предыдущих исследованиях (Игнатова, 2010). Таким образом, накопление мышьяка, обладающего канцерогенным эффектом, в организме местных жителей указывает на значительную техногенную нагрузку, которую, вероятно, испытывает население в результате добычи и сжигания угля, а также металлургической деятельности.

Геохимическая специфика зольного остатка организма человека г. **Новосибирска**, изученного ранее (Игнатова, 2010), практически не изменилась в связи с увеличением выборки, что говорит об уникальности геохимического портрета местных жителей. ЗООЧ данного города характеризуется значимо повышенным содержанием относительно

среднего Au, Cr, Ba, Co, Fe, Sb, а также несколько повышенным, но незначительным накоплением Bi, Sc, Na и Ag.

Многопрофильность промышленности исследуемого города предполагает множество возможных источников поступления данных элементов в ЗООЧ жителей данного города. Однако особенно ярко проявляется отражение в ЗООЧ металлургической промышленности города. Так, поступление наиболее характерного элемента в организм местных жителей (Au), вероятно, связано с деятельностью по производству драгоценных металлов. Чрезвычайно высокие концентрации золота и, в меньшей степени, серебра, а также тесные корреляционные связи золота с серебром, висмутом и медью (Рисунок 6.19) выявляют основной источник их поступления – Новосибирское аффинажный завод. Тем более, что ассоциация элементов – Au, Sb, Ag – характерна для золотых и серебряных руд, а Bi, Ag, Cr и Cu входят в состав золотых сплавов.

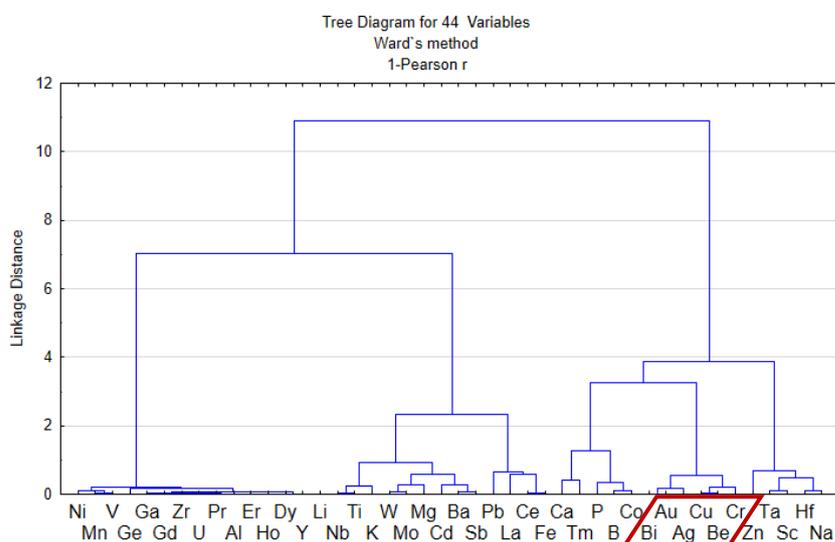


Рисунок 6.19 – Дендрограмма кластерного анализа по содержаниям элементов в пробах ЗООЧ жителей г. Новосибирска.

6.2.2. Геохимические особенности ЗООЧ жителей городов с высоким уровнем смешанной (транспортной и промышленной) нагрузки

Зольный остаток организма человека г. **Екатеринбурга** характеризуется значимо высокими относительно среднего содержаниями Br, Rb, Ni, Sr, Cd, Pb, Ba, Hf, Tl, Th, V, K, Ga; значимо высокими относительно трех и более городов концентрациями Nb, La, W, Ti, U; в пределах ошибки повышено содержание Ag, Na, Cr, Cs, Sc, Sb, Ce.

Согласно геохимическому спектру накапливающихся элементов зольный остаток исследуемого города максимально приближен к Санкт-Петербургу и Ростову-на-Дону. Похожесть специфики ЗООЧ данных городов, вероятно, объясняется общностью

источников поступления в атмосферный воздух загрязняющих компонентов (автотранспорт и многопрофильная промышленность).

Согласно литературным данным выбросы автотранспорта содержат Pb, Zn, Cu, Fe, Ba, Ti, Sb, Mg, Ca, Al, Si и многие другие элементы (Limbeck, Puls et al, 2010). В то же время имеются данные о повышенном содержании Na, As, Br, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Ta в твердой фазе и Mn, Rb, Nb, V, W в жидкой фазе снегового покрова в районах расположения нефтеперерабатывающих предприятий (Шахова, 2018). Не исключено, что данные элементы могут входить в состав бензина, следовательно, выбрасываться в атмосферный воздух с выхлопными газами автомобильного транспорта. Кроме того, теплоэнергетические предприятия города используют в качестве ресурсов природный газ, что также может быть источником поступления вышеуказанных элементов, однако, доля выбросов таких предприятий в общей структуре выбросов города невелика. Высокие концентрации Br, Sr, Ba, Pb, La, Ce, Rb, W, Ti, Sb обнаружены в зольном остатке организма человека и, вероятно, могут быть обусловлены воздействием автотранспорта.

Обращает на себя внимание максимальное из всех элементов накопление брома в ЗООЧ г. Екатеринбурга ($K_k=9$). Учитывая чрезвычайную летучесть данного элемента при воздействии температуры, показанную результатами экспериментальных исследований, высокие концентрации Br в зольном остатке исследуемого города могут говорить о значительном его поступлении в окружающую среду. Расчет коэффициентов парной корреляции показывает тесную взаимосвязь брома со стронцием ($r=0,94$, при критическом коэффициенте $r=0,87$, уровень надежности $p = 0,01$, количество проб $n=7$). Факторный анализ подтверждает воздействие одного фактора на накопление Na, Ca, Cr, Fe, Co, Zn, Br, Sr, Ag, Sb (Рисунок 6.20). Данная ассоциация элементов имеет отношение к костной ткани и крови человека, так как Ca- основной компонент гидроксилапатита, а Fe-Na-Ca-Cr-Co-Zn составляют основу крови. Исследованиями установлено, что бром, стронций и серебро входят в состав крови наравне с основными компонентами - Cr, Co, Zn (Барановская, 2011), а стронций зачастую заменяет кальций в составе костной ткани. В связи с этим данный фактор, вероятно, указывает на накопление специфичных для ЗООЧ г. Екатеринбурга элементов (Br, Sr, Ag,) в составе крови и костной ткани. Отдельно выделяется фактор, который влияет на концентрацию цезия, тория и скандия.

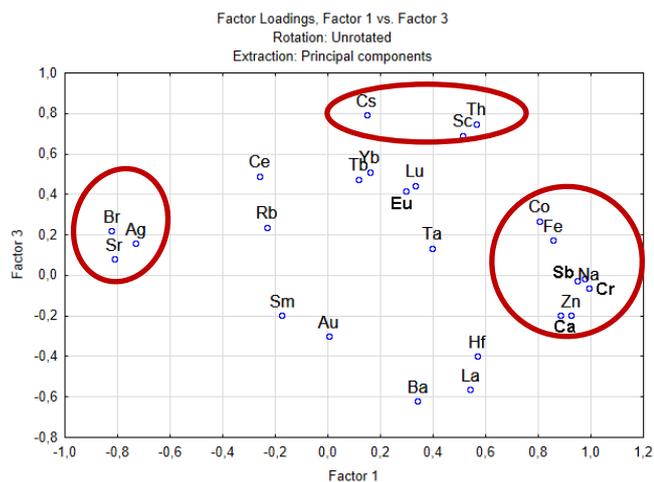


Рисунок 6.20 – Диаграмма факторной нагрузки (Фактор 1, Фактор 3) на накопление элементов в ЗООЧ г. Екатеринбург по данным ИНАА

Подобная тенденция прослеживается для элементов, определенных методом ИСП-МС: по результатам факторного анализа наблюдается тесная взаимосвязь макроэлементов с элементами, накапливающимися в избытке в ЗООЧ г. Екатеринбург. Один из факторов воздействует на концентрацию Mn, Bi, Cu, Cd, K, Pb, действуя обратным образом на концентрацию фосфора (Рисунок 6.21). Таким образом, специфичные элементы зольного остатка жителей данного города (Pb, Cd, K), вероятно, накапливаются в костной ткани. При этом не исключено накопление K и Na в костной ткани в виде солей (NaCl, KCl).

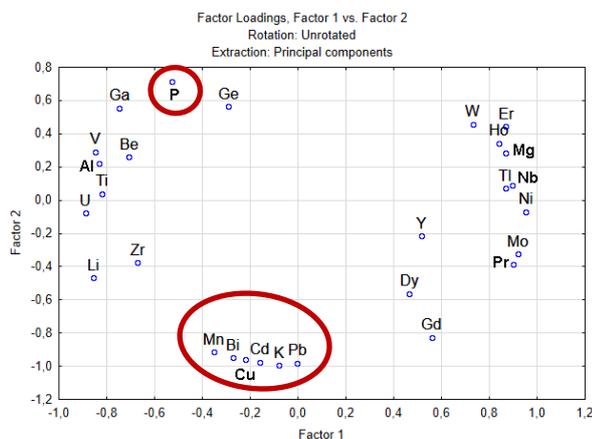


Рисунок 6.21 – Диаграмма факторной нагрузки (Фактор 1, Фактор 2) на накопление элементов в ЗООЧ г. Екатеринбург по данным ИСП-МС

Парный корреляционный анализ выделяет значимые сильные связи для микроэлементов в ЗООЧ г. Екатеринбург: Na-Sb ($r=0,99$), Cr-Sb ($r=0,96$), Na-Cr ($r=0,95$), Cr-Fe ($r=0,94$), Cr-Zn ($r=0,94$), Zn-Sb ($r=0,94$) при критическом коэффициенте $r=0,87$, уровень надежности $p = 0,01$, количество проб $n = 7$. Отмечается значимая обратная связь между Ca-Sr ($r=-0,83$) при уровне надежности $p = 0,05$. Наблюдающиеся тесные взаимосвязи между указанными микроэлементами, вероятно, являются физиологическими. Согласно полученным результатам один из факторов действует на Br,

Sr и Ag противоположным образом относительно других элементов (Ca, Na, Fe, Co, Cr, Zn, Sb), то есть приводит к повышенному накоплению одних и пониженному других. Значительное поступление в организм человека указанных элементов обуславливает замену кальция в составе гидроксилатапата на Sr, а также основных компонентов крови (Fe, Co, Zn, Ca) бромом, стронцием и серебром. Таким образом, избыточное накопление Br, Sr, Ag приводит к дефициту основных микроэлементов, составляющих кровь и костную ткань (Рисунок 6.22). Дефицит железа, в свою очередь, способствует повышенному накоплению свинца в костной ткани. Примечательно, что повшенное накопление Pb отмечается в организме местных жителей по данным исследователей («О состоянии...», 2017)

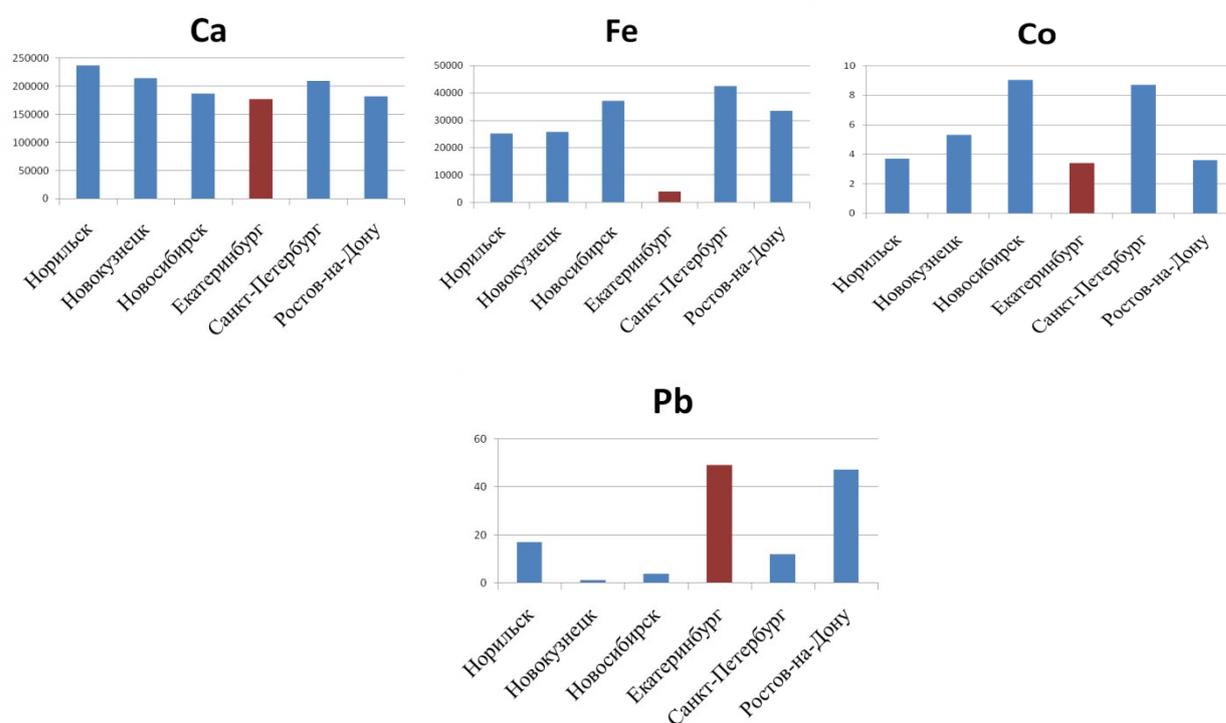


Рисунок 6.22 – Содержание некоторых макро- и микроэлементов (Ca, Fe, Co, Pb) в 300г г. Екатеринбурга по сравнению с другими исследуемыми городами

Согласно литературным данным в качестве основных загрязнителей окружающей среды в исследуемом городе рассматриваются Pb, Zn, Cu, Cd, As, Hg, Ag, Sn, Cr, Ni, W, а также углеводороды (Грязнов и др., 2015). Геохимические исследования биосубстратов жителей города Екатеринбург выявили высокие концентрации Al, Cd, Mn, Ni, V, Pb, Co, Fe, Li, Sn в волосах, Pb в крови, Ni, V, Cu, As, Al в моче детей дошкольного возраста (Афтанас и др., 2015, «О состоянии...», 2017). Многие из представленных элементов (Pb, Cd, Ni, Ag, Cr, V, W) нашли своё отражение в зольном остатке организма человека г. Екатеринбурга, накапливаясь здесь в повышенных концентрациях относительно других городов.

Таким образом, геохимическая специфика ЗООЧ г. Екатеринбурга демонстрирует значительное воздействие окружающей среды на организм местных жителей, заключающееся в интенсивном накоплении ряда элементов, в том числе максимальном из всех исследуемых городов концентрированием брома. Представленный геохимический ряд, вероятно, отражает воздействие основных источников загрязнения атмосферного воздуха в крупном городе со смешанным типом нагрузки (автомобильный транспорт и промышленность), на что указывает, повышенные концентрации в ЗООЧ основных элементов загрязнителей мегаполисов (Ni, Cd, V, Pb и других), а также значительное сходство геохимических спектров данного города, Санкт-Петербурга и Ростова-на-Дону. К сожалению, в условиях крупного российского города с развитой многопрофильной промышленностью разделить факторы воздействия чрезвычайно сложно. Вероятно, геохимическая специфика ЗООЧ данного города представляет собой результат комплексного воздействия выбросов автомобильного транспорта, а также крупнейших промышленных предприятий, расположенных в городе (металлургические, химические, производство резинотехнических изделий и другие). Исходя из полученной информации о накоплении элементов не исключено влияние предприятия ядерно-топливного цикла (Белоярской АЭС), расположенного в пределах 50 километров от г. Екатеринбурга. Тем более, что в ЗООЧ данного города отмечается повышенное накопление Cs, Th, Sc, а также пониженное Th/U отношение (наряду с Санкт-Петербургом) относительно других изученных городов (Рисунок 6.12).

Зольный остаток организма человека г. **Санкт-Петербурга** характеризуется значимо высокими относительно среднего содержаниями Zn, Lu, Ag, Ti, Tb, Mn, Sb, Mo, Na, Rb, W, K, Ge, Li, Ba, Ga, Co, Fe; значимо высокими относительно трех и более городов концентрациями Cu, Tl, Br, Ni, Nb, Mg; в пределах ошибки повышено содержание Ce, Nd, Sm, Cr. Согласно результатам дискриминантного анализа и расчету коэффициентов Жаккара геохимические особенности ЗООЧ г. Санкт-Петербурга наиболее приближены к г. Екатеринбургу, чуть менее – к г. Новосибирску и г. Ростову-на-Дону. По аналогии с представленными городами исследуемая территория отличается многопрофильной промышленностью наряду со значительным вкладом автотранспорта в загрязнение окружающей среды.

В отличие от остальных городов, геохимический спектр зольного остатка жителей г. Санкт-Петербурга характеризуется меньшими коэффициентами концентрации (максимальное накопление в ЗООЧ г. Санкт-Петербурга характерно для Zn ($K_k = 2,5$), в г. Екатеринбурге – Br ($K_k=9$), в Ростове-на-Дону – Ta ($K_k=5,6$)) при большем валовом выбросе загрязняющих веществ в атмосферу исследуемого города по сравнению с

другими. Данная особенность, вероятно, связана с более благоприятными ландшафтными условиями и континентально-морским климатом, которые способствуют эффективному удалению загрязнений и очищению атмосферы данной территории. Среди всех изученных городов лишь Санкт-Петербург отличается низким уровнем пыле-аэрозольного загрязнения («Ежегодник...», 2015). Тем не менее, большой геохимический спектр накапливающихся элементов в ЗООЧ данного города говорит об интенсивном загрязнении атмосферы.

Расчет коэффициентов парной корреляции показывает, что в ЗООЧ г. Санкт-Петербурга установлены сильные значимые корреляции между Be-U ($r=0,83$, Рисунок 6.23), Be-V ($r=0,82$, Рисунок 6.23), Ga-Nb ($r=0,82$) при критическом коэффициенте $r=0,56$, уровень надёжности $p=0,01$, количество проб $n=20$. Не исключено, что данные ассоциации отражают проявление уран-ванадиевых зон складчато-разрывных дислокаций, распространенных на исследуемой территории (Константинович др., 2010). Среди всех значимых корреляций выделяются следующие группы связанных между собой элементов: U-Be-V-Tb-Mn-Mg-Ge-Ga-Mo-Nb, Cu-Co-Zn-Ag-As. Представленные корреляционные связи отражаются в результатах кластерного анализа (Рисунок 6.24).

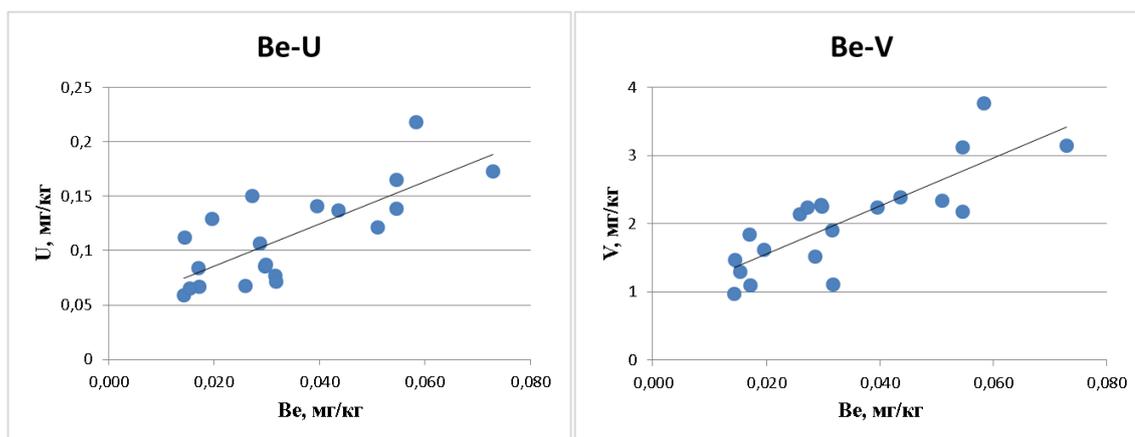


Рисунок 6.23 – Корреляционные связи между Be и U, Be и V в зольном остатке организма человека Санкт-Петербурга ($r=0,83, 0,82$ при критическом коэффициенте $r=0,56$, $p=0,01$, количество проб $n=20$)

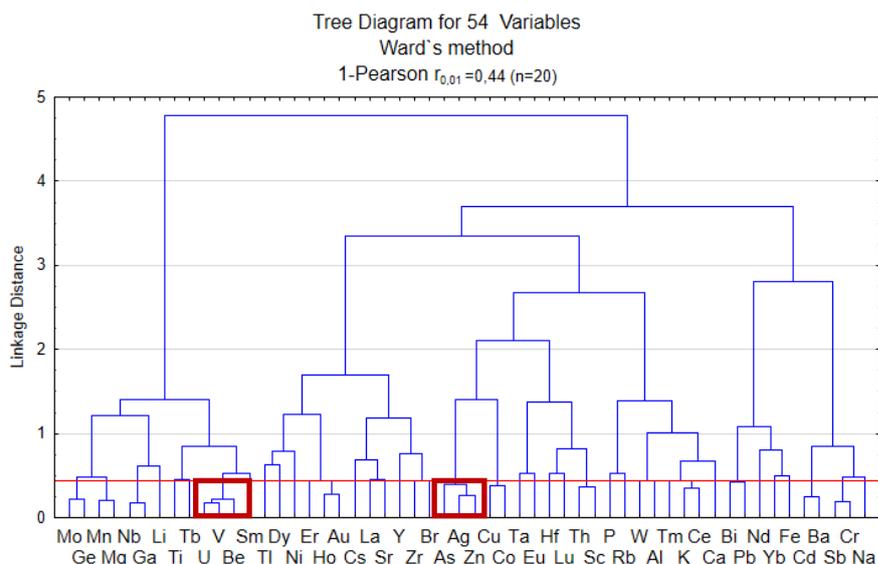


Рисунок 6.24 – Дендрограмма кластерного анализа содержаний элементов в ЗООЧ г. Санкт-Петербурга по данным ИНАА и ИСП-МС (количество проб $n=20$)

По результатам факторного анализа выделяются факторы, оказывающие максимальное влияние на накопление следующих групп элементов: Be-V-Mn-Ge-Nb-U, Zn-As-Ag-Co-Ta, Na-Cr-P-K-Pr (Рисунок 6.25). Кроме того, одним из факторов производится некоторое воздействие на группу элементов Cu-Pb-Bi, которое прослеживается и в ЗООЧ г. Екатеринбурга, а также Ростова-на-Дону.

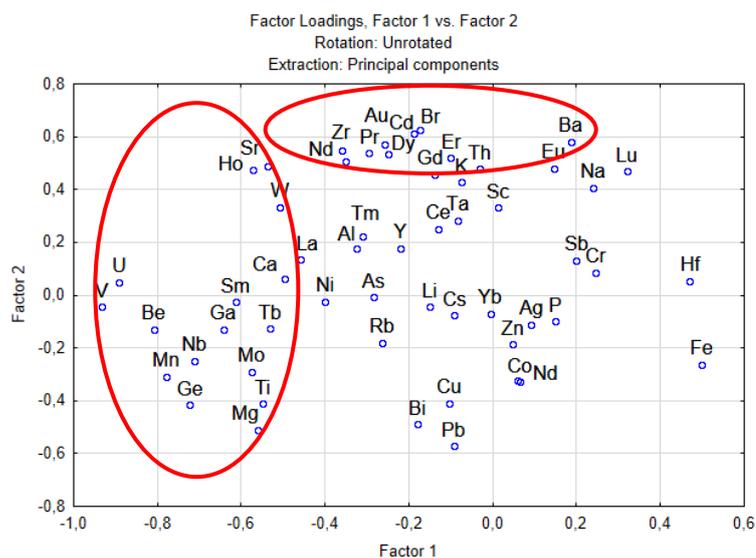


Рисунок 6.25 – Диаграмма факторной нагрузки (Фактор 1, Фактор 2) на накопление элементов в ЗООЧ г. Санкт-Петербурга по данным ИНАА и ИСП-МС

Выделенная первым фактором группа элементов, по-видимому, связана с составом костной ткани, так как данный фактор воздействует в меньшей степени на накопление Ca и Sr. Вероятно, данные элементы откладываются в костной ткани. Ассоциация элементов Na-Cr-P-K-Pr также относится к составу костной ткани и является физиологичной. По сравнению с другими городами обращает на себя внимание слабое накопление в костной

ткани ЗООЧ г. Санкт-Петербурга Al, Zr, редкоземельных элементов (Tm, Er и других), что показано первым фактором. При этом установлено, что антагонистами алюминия в человеческом организме являются Zn, Ag и Cu (Шугалей, 2012), которые содержатся в избытке в ЗООЧ исследуемого города. Известно, что цинк и железо также являются антагонистами свинца в организме человека. Вероятно, антагонистический механизм ограничивает поступление в костную ткань свинца, избыточное количество которого обнаружено в окружающей среде г. Санкт-Петербурга, и, вероятно, обусловлено воздействием автомобильного транспорта, а также многопрофильной промышленности (Уфимцева, Терехина, 2014). Учитывая данный факт, в геохимическом спектре материала из г. Санкт-Петербурга ярко прослеживаются антагонистические отношения элементов.

Согласно литературным данным в почвах исторического центра Санкт-Петербурга значительно повышена концентрация Ni, V, As, Zn, Pb, Cd, Cu, Ba, Cr, а их поступление связывают с интенсивным автомобильным движением (Нестеров, 2009; Уфимцева, Терехина, 2014). Геохимические исследования волос жителей данного города показывают следующий спектр накапливающихся в организме элементов: Al, As, Hg, Sn, Fe, Co, Si, Na, Cu, K, Rb; кроме того, отмечается повышенное накопление Ag в волосах детей (Афтанас, 2012). Исследования зубных камней детей, проживающих в различных районах Санкт-Петербурга показывают активное накопление Zn, Fe, Mn, Pb и Cr. Предыдущие исследования во многом согласовываются с полученными нами данными, так как в зольном остатке жителей Санкт-Петербурга накапливается Zn, Ag, Cu, Mn, K, Na, Rb, Fe, Ba, Cr, Co (основные элементы-загрязнители крупных городов) в повышенных количествах относительно других городов.

Геохимическая специфика ЗООЧ г. Санкт-Петербурга представлена значительным количеством накапливающихся элементов, большинство из которых являются индикаторами выбросов автомобильного транспорта (Zn, Lu, Ti, Tb, Mn, Sb, Rb, W, Ba, Fe, Cu, Br, Nb, Ce, Sm), а также промышленности. Учитывая данные о том, что в составе отработанных газов автомобилей в атмосферный воздух Санкт-Петербурга поступает более 10 тысяч тонн цинка в год, специфика зольного остатка данного города, вероятно, отражает специфику воздействия крупного города со значительным вкладом автомобильного транспорта в загрязнение атмосферы (Рахманин, Леванчук, 2016). Кроме того, прослеживается и воздействие на организм жителей комплекса разноплановых промышленных предприятий. Например, предприятия ЯТЦ, выражающиеся в ЗООЧ в отличительном Th/U отношении (Рисунок 6.12) и накоплении некоторых характерных элементов. Схожесть геохимической спецификации ЗООЧ г. Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, обусловленная, вероятно, геоэкологическими характеристиками

исследуемых территорий только подтверждает данный факт и отражает воздействие на организм местных жителей экосистем крупных городов со смешанным типом нагрузки (автомобильный транспорт и многопрофильная промышленность).

В отличие от остальных городов для **Ростова-на-Дону** характерно наименьшее количество выбросов загрязняющих веществ, однако, ЗООЧ данного города отличается специфичным спектром накапливающихся элементов. Зольный остаток организма человека г. **Ростова-на-Дону** характеризуется значимо высокими относительно среднего содержаниями Ta, Eu, Th, Yb, La, Hf, Ag, Rb, Cr, Ba, а также значимо повышенными относительно трёх других городов концентрациями Pb и Zn. В пределах ошибки повышены содержания Ce, Na, Fe и Sc. По сравнению с данными, полученными ранее для указанного города (Игнатова, 2010), спектр накапливающихся элементов в ЗООЧ исследуемой территории практически не изменился в результате увеличения выборки, что говорит о специфичности геохимического состава ЗООЧ данного города. По элементному составу зольный остаток г. Ростова-на-Дону наиболее приближен к ЗООЧ г. Новосибирска согласно данным дискриминантного анализа и расчета коэффициентов Жаккара. Указанные города отличаются наименьшим количеством выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. При этом специфика данного города также близка к Санкт-Петербургу и Екатеринбург, что, вероятно, обусловлено схожими геоэкологическими характеристиками исследуемых городов: многопрофильной промышленностью и воздействием автомобильного транспорта.

Геохимические особенности ЗООЧ жителей крупных городов со смешанным типом нагрузки заключаются в накоплении тяжелых металлов, а также других элементов-загрязнителей крупных городов: Cu, Zn, Cd, Pb и других. Среди широкого списка элементов, эмиссия которых может быть связана с воздействием автомобильного транспорта (Pb, Zn, Cu, Ni, Mn, Fe, Ba, Ti, Sb, Mg, Ca, Al, Si, Na, As, Br, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, Ta и другие), большое количество концентрируется в ЗООЧ жителей исследуемых территорий. А более половины специфичных элементов в ЗООЧ г. Санкт-Петербурга (Zn, Lu, Ti, Tb, Mn, Sb, Rb, W, Ba, Fe, Cu, Br, Nb, Ce, Sm) могут быть связаны с выбросами автотранспорта. При анализе данных о концентрации элементов в ЗООЧ жителей 3-х исследуемых городов со значительным вкладом выбросов автомобильного транспорта в загрязнение атмосферы обращает на себя внимание одновременное накопление Ag, Ba и Ce. Известно, что серебро и церий используются наряду с Pd и Pt при производстве автомобильных катализаторов; церий – при производстве топлива (Цегельник, 2006). Кроме того, исследователями показано использование Zr/Ce отношения для идентификации пыли автомобильных дорог и её отличия от пыли,

возникающей при выветривании пород (Ramavati et al, 2011, Lyubomirova et al, 2011). Применение данного показателя по отношению к ЗООЧ также позволяет выделить территории с интенсивной транспортной нагрузкой (Рисунок 6.26).

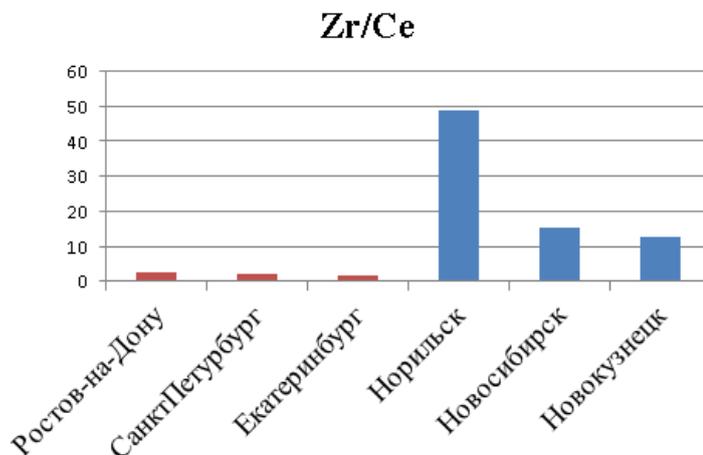


Рисунок 6.26 – Показатель Zr/Ce отношения в ЗООЧ жителей исследуемых городов

Кроме того, отмечается повышенное накопление Br, Rb, Ni, Nb, W, Ti, Sb в ЗООЧ жителей г. Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, для которых характерно максимальное воздействие автотранспорта. Вероятно, накопление элементов, ассоциированных с автомобильными выбросами, в ЗООЧ индивидуально для каждого города и зависит от ландшафтно-геохимических условий. Так, более благоприятные для рассеивания загрязняющих веществ условия в г. Санкт-Петербурге, вероятно, способствуют эффективному удалению вредных примесей, в результате чего элементы-загрязнители концентрируются в организме жителей данного города в меньшем количестве. Ярким примером проявления данного эффекта является летучий бром, содержащийся в бензинах и, вероятно, переходящий в выхлопные газы. Данный элемент накапливается максимально в ЗООЧ г. Екатеринбурга ($K_k=9$), и обнаружен в ЗООЧ санкт-петербуржцев в гораздо меньших количествах ($K_k=1,3$). Следует также учитывать влияние разноплановой промышленности в исследуемых городах (предприятия ЯТЦ, теплоэнергетики, металлургии, химические и другие), которая, вероятно, в значительной мере формирует геохимический спектр организма местных жителей. К сожалению, в крупных городах практически невозможно установить единый источник воздействия, за счет комплексного вклада различных источников в геохимическую обстановку изучаемых городов.

Таким образом, элементный состав ЗООЧ исследуемых городов отражает основные источники воздействия окружающей среды на организм человека и может быть использован в качестве индикатора геоэкологической и ландшафтно-геохимической обстановки изученных территорий. Для зольного остатка организма человека в целом, а

также жителей впервые изученных городов геохимические особенности заключаются в повышенных концентрациях следующих элементов:

ЗООЧ в целом: Au, P, Sb, Bi, Ag, Zn, Ca, Se, Ba, Cr, Cu, Zr, Ni, Mo, Pb, Cd, Fe;

Норильск: Er, Tm, Cs, Sm, Be, Zr, Y, Tb, Ho, Lu, Al, Pr, Dy, Gd, Ni, U, Ce, Cd, Sr;

Санкт-Петербург: Zn, Lu, Ag, Ti, Tb, Mn, Sb, Mo, Na, Rb, W;

Екатеринбург: Br, Rb, Ni, Sr, Cd, Pb, Ba, Hf, Tl, Th, V.

ГЛАВА 7. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Исследования минерального состава организма человека, его органов и тканей активно проводились с 50-х годов прошлого века и продолжают до сих пор (Zipkin, 1970; Betts et al, 1981; Pawlikowski, 1994, 1996, 2011; Мак-Коннел, 1985; Кораго, 1992; Голованова, 2008; Ламанова, 2010; Рихванов и др., 2017; Дериглазова и др, 2017; Дериглазова и др, 2019 и др.). Несмотря на значительный опыт и приобретенные знания в данной области, список найденных минералов в организме человека не превышает 100 наименований (Глава 2, Таблица 2.1). При этом исследователи уделяют особое внимание взаимоотношениям в системе «минерал-органическое вещество», а также считают, что возникновение и рост минерала в живом организме происходит по другим механизмам, отличным от их формирования в абиогенной среде. Этим объясняется возможность возникновения в живом организме магнетита, формирование которого в абиогенной среде невозможно при атмосферных условиях (Кораго, 1992). Таким образом, изучение минералов в живом организме требует особого подхода и осторожности в выводах.

При интерпретации минералогических исследований зольного остатка организма человека стоит учитывать тот факт, что ЗООЧ представляет собой материал, преобразованный под действием высоких температур. В процессе сгорания тела, минералы, вероятно, также претерпевают изменения, касающиеся, в первую очередь, их состава. Однако, результаты проведенного эксперимента, показанные в главе 5, подтверждают, что минеральный и микроминеральный состав озолённой костной ткани в целом отражает состав сухого материала. Таким образом, для ряда минеральных фаз, обнаруженных в ЗООЧ, можно предполагать их наличие в организме человека.

7.1. Минеральный состав зольного остатка организма человека

Исследуемый материал представлен порошком серого цвета с размером фракции от 3 мм до 0,01 мм. Под электронным микроскопом наблюдаются зерна неправильной формы, часто спечённые между собой.

Согласно результатам рентгенофазовой дифрактометрии, гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является основной минеральной фазой (>99,5%), обнаруживающейся в пробах зольного остатка организма человека (Рисунок 7.1). Общеизвестно, что наиболее приближенным к минеральному составу кости является гидроксилapatит, поэтому наличие такой фазы в ЗООЧ естественно и отражает состав костной ткани человека. Помимо гидроксилapatита на дифрактограмме прослеживаются пики α - (иногда β -)

трикальцийфосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и витлокита ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Однако, их количество сравнительно невелико. Появление на рентгенограмме данных минералов демонстрирует изменения, происходящие с костной тканью в процессе сгорания человеческого тела. Известно, что β -и α -трикальцийфосфат появляются при воздействии высокой температуры ($120 - 1100^\circ\text{C}$ и $1100 - 1430^\circ\text{C}$ соответственно) на Ca-дефицитный гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$) или оксиapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$), входящих в состав костной ткани (Евдокимов и др., 2013). То же самое касается и витлокита, образование которого происходит в результате разложения гидроксилapatита при его отжиге, начиная с 700°C . При этом количество образованного витлокита зависит от многих характеристик, в том числе времени нагрева, температуры и pH исходного раствора. Исследованиями показано, что образцы гидроксилapatита, синтезированные из раствора с большим значением pH (8-9) и отожженные при температуре $700-900^\circ\text{C}$, могут сохранять свою фазу полностью или с одновременным присутствием витлокита (Голощаров и др., 2011, Петракова, 2014).

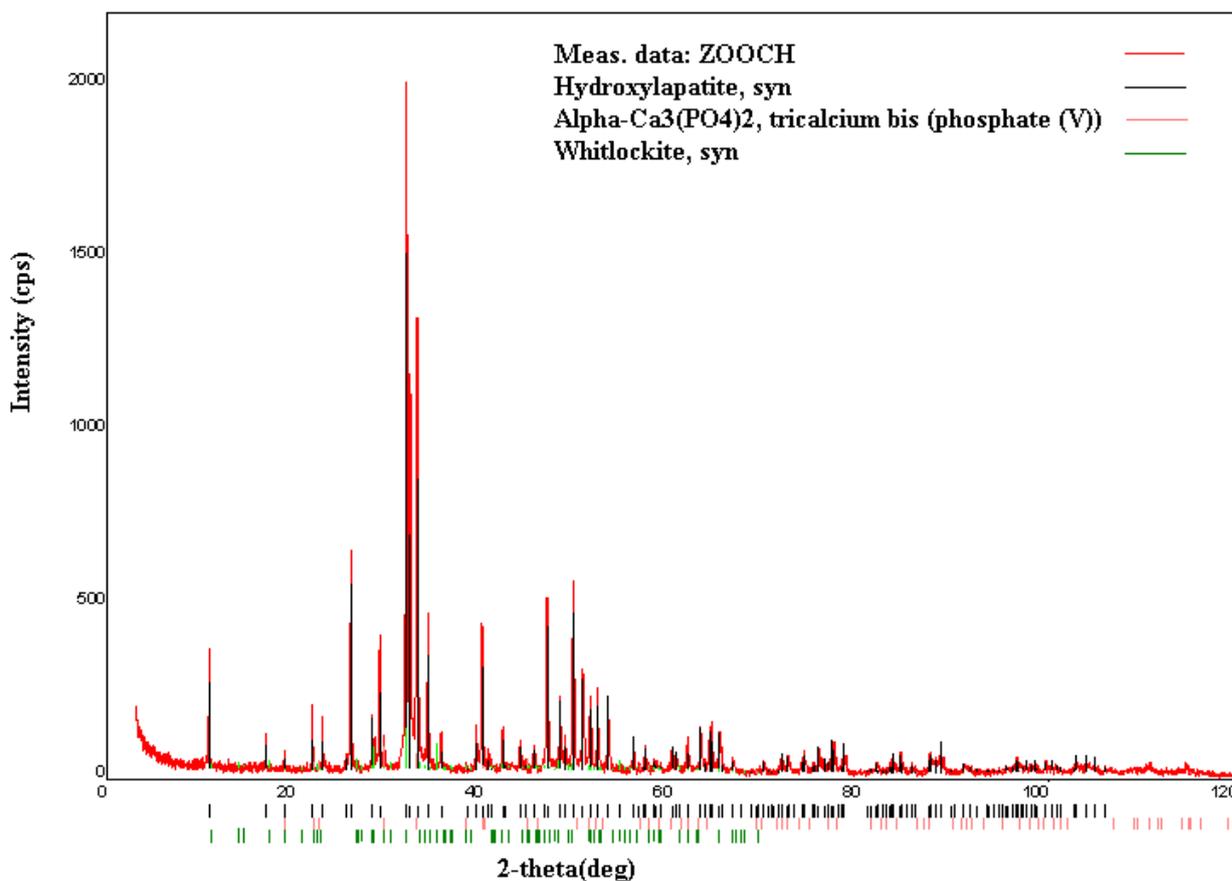


Рисунок 7.1 – Типовая дифрактограмма зольного остатка организма человека

Изучение зольного остатка организма человека с помощью метода сканирующей электронной микроскопии показывает, что более 99% объема пробы представлена агрегатами, вероятно, соответствующими по составу гидроксилapatиту с примесью Na, Mg, K, иногда Al, Si, S, Cl (Рисунок 7.2). Элементный анализ данных агрегатов (Таблица

7.1) позволил составить расчетную стехиометрическую формулу минеральной матрицы, которая может быть представлена в следующем виде: $(Ca_5, Na_1, [K_{0,5}, Mg_{0,2}, Al_{0,2}, Si_{0,1}]) (PO_4)_3(OH, [Cl_{0,1...}])$. При этом Ca/P отношение составляет 2,3, что приближено к отношению данных элементов в золе костной ткани (2,2) и стехиометрическом гидроксилapatите (2,1).

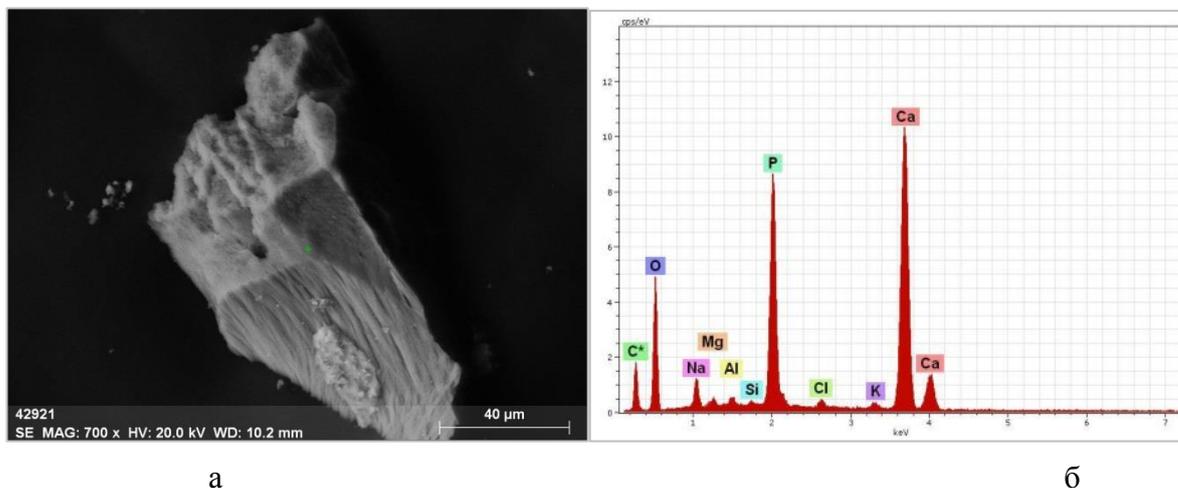


Рисунок 7.2 – Типовой вид(а) и энерго-дисперсионный спектр(б) матрицы ЗООЧ

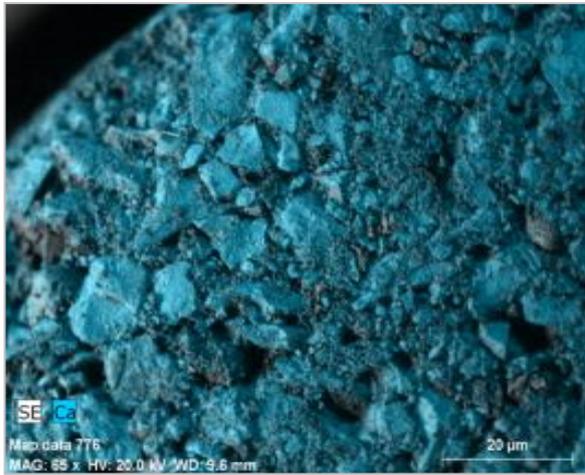
Таблица 7.1 – Содержание матричных элементов в ЗООЧ по данным электронно-микроскопических исследований, % (Среднее по результатам 64 измерений) в сравнении с золой костной ткани

Элемент	Содержание в ЗООЧ, %	Содержание в золе кости, % (Zipkin, 1970)
O	42,5±0,7	-
Ca	31,6±1,4	39,4
P	13,9±0,4	18,0
Ca/P	2,3	2,2
Na	4,2±0,6	0,9
K	3,3±0,6	0,2
Mg	0,7±0,1	0,5
Cl*	0,6±0,1	0,2
S*	0,4±0,1	-
Al*	0,8±0,2	-
Si*	0,3±0,1	-
Сумма	98,3	61,4

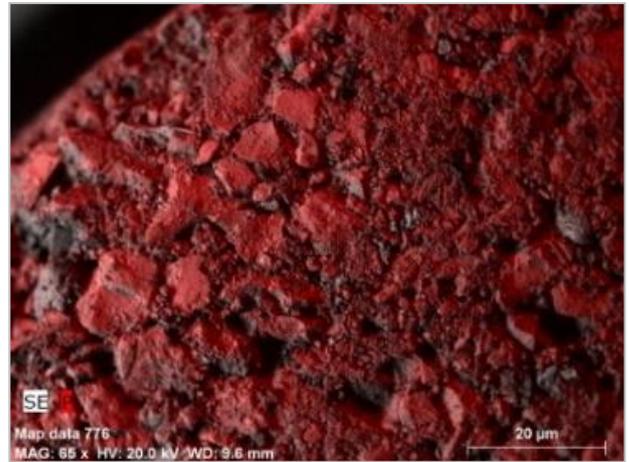
Примечание: * - данные элементы входят в состав исследуемых фаз нерегулярно (встречены в 50% и менее случаев)

Основные матричные элементы (Ca, P) распределены в пробах ЗООЧ равномерно и однородно, что вероятно, указывает на их вхождение в структуру гидроксилapatита (Рисунок 7.3 - а, б). Менее равномерное распределение Na, K и Mg говорит о том, что

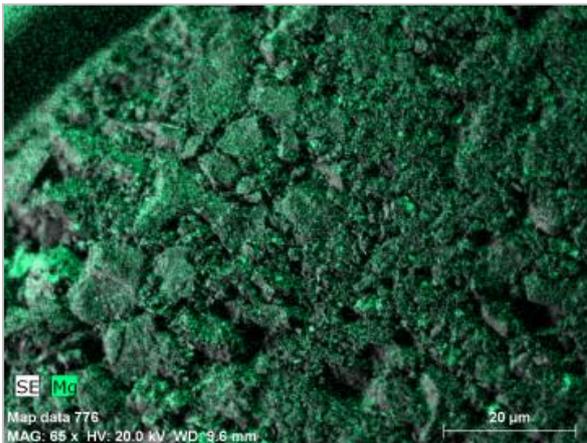
данные элементы в различной степени замещают кальций в гидроксилapatите, наряду с образованием собственных минеральных фаз в местах точечного скопления (Рисунок 7.3 - в, г, д). Остальные элементы распределены в пробах ЗООЧ крайне неравномерно, указывая только на наличие собственных минеральных фаз (Рисунок 7.3 - е).



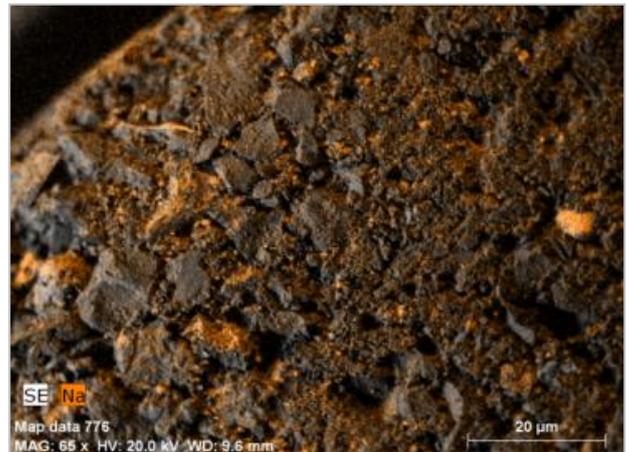
А



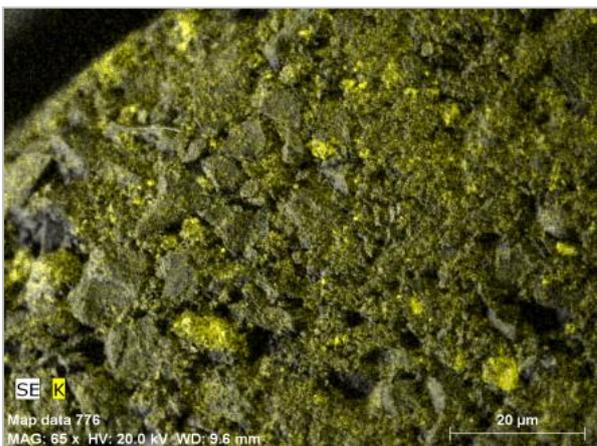
Б



В



Г



Д



Е

Рисунок 7.3 – Распределение элементов в гидроксилapatитовой матрице ЗООЧ: а – Ca, б – P, в – Mg, г – Na, д – K, е – Zn

7.2. Микроминеральный состав зольного остатка организма человека

Электронно-микроскопические исследования показывают, что в гидроксилapatитовой матрице, занимающей более 99 % объема всех проб ЗООЧ, отмечается наличие микроминеральных фаз, разнообразных по составу и строению. Размер данных минеральных зерен колеблется от десятков до единиц микрон, при средней величине 10 мкм. Экспериментальные исследования показывают, что микроминеральные зерна, обнаруженные в золе, во многом отражают состав сухого материала (Глава 5). Кроме того, элементный состав обнаруженных микрофаз зависит от исследуемой территории и подтверждает уникальную специфику зольного остатка жителя каждого города (Рихванов и др., 2017, Дериглазова и др., 2017, Дериглазова и др., 2019).

Говоря о микроминеральных фазах в ЗООЧ, следует отметить, что их изучение проводилось, в первую очередь, с целью подтверждения геохимической специфики ЗООЧ изучаемых городов. Однако в процессе исследования выяснилось, что микроминеральные фазы зольного остатка не только отвечают поставленным целям, но и в некоторых случаях показывают уникальную специфику исследуемых территорий, которую не удалось установить с помощью исследований элементного состава (Дериглазова и др., 2017, Дериглазова и др., 2019). Несмотря на то, что проведенный эксперимент подтверждает незначительное изменение состава некоторых минеральных фаз в процессе озоления, полученные данные относятся к микроминеральному составу ЗООЧ и, вероятно, мало отражают реальный минералогический состав организма человека. Кроме того, точная минералогическая идентификация минеральных фаз на данный момент не представляется возможной из-за отсутствия прибора для микродифрактометрии. Поэтому наименование минеральных фаз производится только с помощью формул, рассчитанных по данным элементного состава, полученного с помощью электронного микроскопа для данных фаз.

Из 62 химических элементов, концентрация которых определена в ЗООЧ методом ИНАА и ИСП-МС, 30 элементов образуют в зольном остатке собственные минеральные фазы или входят в её состав в виде примеси (Таблица 7.2). Кроме матричных элементов (Ca, P, O, Na, Mg) и других, входящих в состав гидроксилapatита (Al, Si, S, Cl), наиболее часто в ЗООЧ встречаются минеральные фазы железа, часто в виде оксидов и интерметаллических соединений (Рисунок 7.4), а также бария, вероятно, в виде барита (Рисунок 7.5). Минеральные фазы железа, вероятно, отражают состав крови, которая занимает 7,8% массы тела человека, поэтому их частая встречаемость в ЗООЧ вполне естественна. В связи с этим вызывает интерес частое обнаружение микроминеральных частиц бария в виде минерала из группы барита. В литературных данных описано нахождение барита в легких литейщиков (Мак-Коннел, 1985), кроме того,

экспериментальные исследования костной ткани подтверждают наличие минеральных фаз бария (вероятно, в виде барита) в сухой и озолённой костной ткани свиньи домашней. Учитывая способность бария (наряду со стронцием) заменять кальций в составе гидроксилапатита, минеральные фазы данного элемента, вероятно, имели первоначальное отношение к костной ткани человека.

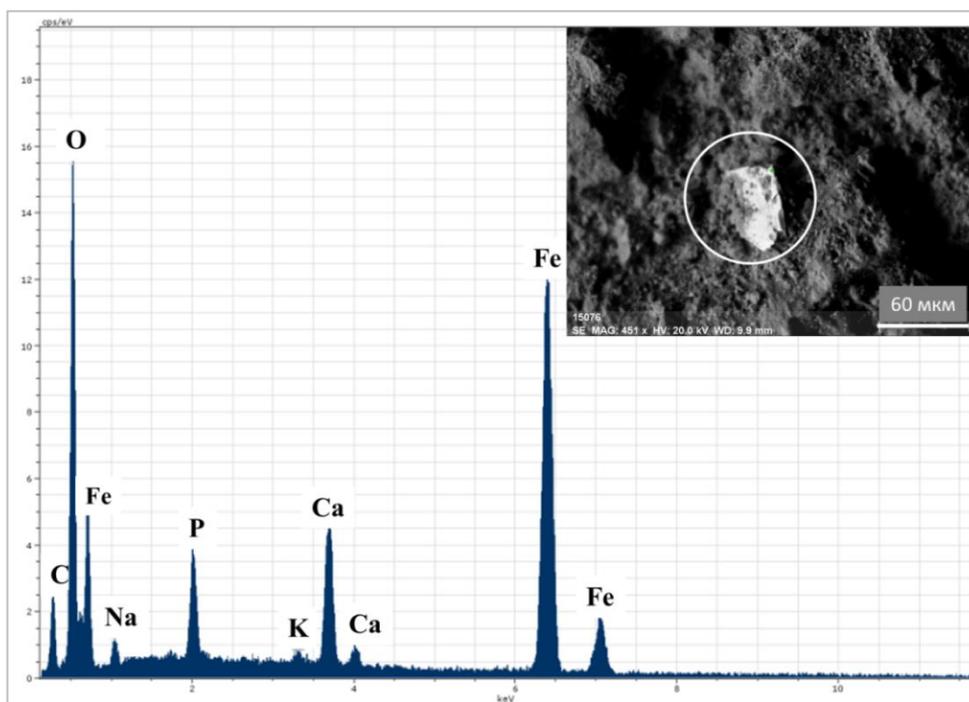


Рисунок 7.4 – Минеральная фаза железа (в виде оксида) и её энерго-дисперсионный спектр в точке исследования состава

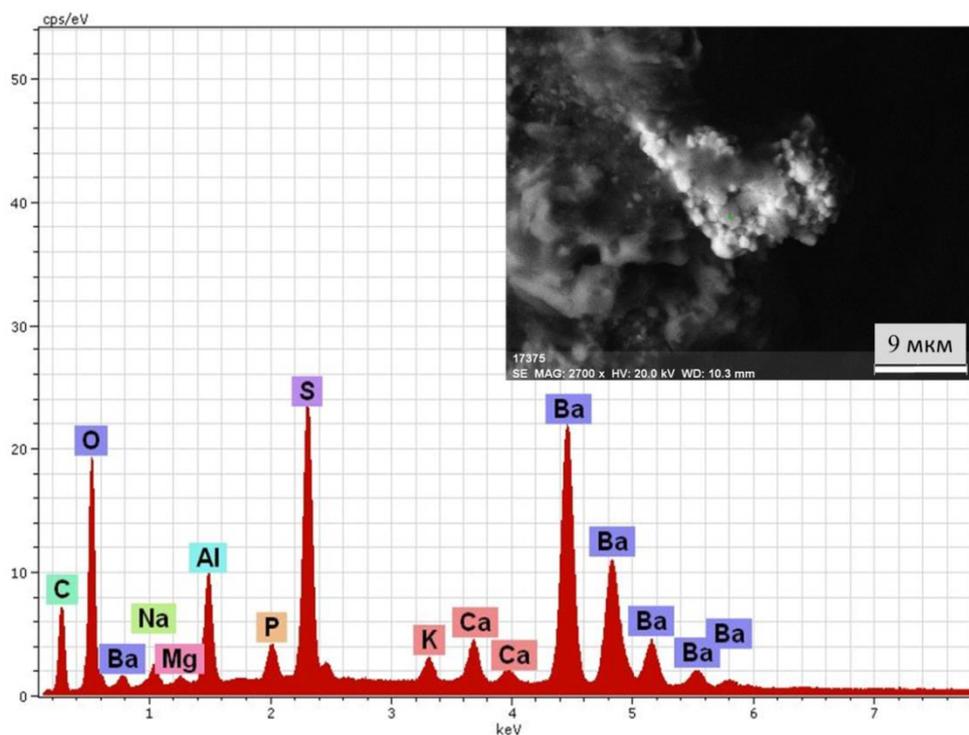


Рисунок 7.5 – Минеральная фаза бария (в виде минерала из группы барита) и её энерго-дисперсионный спектр в точке исследования состава

Таблица 7.2 – Химические элементы в ЗООЧ, образующие минеральные фазы и их встречаемость

Город Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону
O	O	O	O	O	O	O
Na	O	O	O	O	O	O
Mg	O	O	O	O	O	O
P	O	O	O	O	O	O
K	O	O	O	O	O	O
Ca	O	O	O	O	O	O
Al	++	++	++	++	++	++
Si	++	++	++	++	++	++
S	++	++	++	++	++	++
Cl	++	++	++	++	++	++
Ti	+	+	+	+	+	+
Cr	+(X)	+(X)	+(X)	+(X)		
Mn	+	+	+	+	+	+
Fe	++	++	++	++	++	++
Ni	+	+	+	+	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+
Zn	+	+	+	+	+	+
As	X	X			X	
Sr	X			X	X	
Zr	X			X		
Nb					X	
Ag	+	+	+		+	
Sn	X	X		X		
Ba	+	+	+	+	+	+
La	X		X	X		
Ce	X		X	X		
Nd	X		X	X		
Hf	X					
W				X		

Город Элемент	Норильск	Новокузнецк	Новосибирск	Екатеринбург	Санкт-Петербург	Ростов-на-Дону
Pt	X					
Au	X		X			
Pb	+	+	+	+	+	+
Bi				X		
Th	+		+			+

Примечание: O - матричные элементы, минеральная фаза которых представлена гидроксилпатитом и встречается во всех городах. ++ - часто встречающиеся минеральные фазы, обнаруженные в большинстве проб, + - минеральные фазы, встречающиеся в пробах двух и более городов, X – специфичные минеральные фазы, встречающиеся в пробах одного - трех городов и отражающие геохимические особенности исследуемой территории, +(X) – в пробах присутствуют специфичные и типичные фазы;

Среди представленного списка наибольший интерес представляют те элементы, минеральные фазы которых являются специфичными и встречаются в ограниченном количестве проб. Зачастую, такие минеральные фазы подчеркивают геохимическую специфику ЗООЧ, а также выявляют специфичные особенности, которые не были обнаружены с помощью исследований элементного состава. Подробная характеристика микроминеральных фаз, найденных в пробах ЗООЧ каждого исследуемого города, представлена ниже.

В ЗООЧ г. **Норильска** были обнаружены собственные минеральные фазы 16 химических элементов – максимальное количество среди всех исследуемых территорий (Таблица 7.3). При этом многие из них являются специфичными и не встречаются в ЗООЧ других исследованных городов. Разнообразие и количество обнаруженных минеральных фаз в пробах г. Норильска отражает геохимическую специфику материала, который накапливает максимальное количество элементов среди всех исследуемых территорий. В первую очередь, обращает на себя внимание частая встречаемость и разнообразие минеральных форм меди (оксиды, сульфиды, самородная медь (Рисунок 7.6), интерметаллические соединения с Ni, Fe, Sn). Несмотря на то, что элементный анализ не выявил значительных концентраций меди в ЗООЧ жителей г. Норильска, наличие микроминеральных фаз подобного состава показывает воздействие комплекса промышленности по добыче и переработке медно-никелевых руд. При этом, минеральная фаза меди (в виде соединения с серой) была выявлена только в ЗООЧ жителей г.

Норильска и Новокузнецка, вероятно, подтверждая высокие концентрации соединений серы в организме местных жителей и окружающей среде. Кроме того, установлена частая встречаемость частиц алюминиево-кремниевого состава, а также непосредственно алюмосиликатов (Рисунок 7.7) и силикатов, что также характерно также для ЗООЧ г. Новокузнецка. Наличие таких минеральных фаз не только подтверждает высокие концентрации алюминия в исследуемом материале, но и подтверждает значительную пылевую нагрузку, которая приходится на жителей данных территорий. Таким образом, промышленно ориентированные города – Норильск и Новокузнецк – испытывают влияние пылевого фактора, который находит отражение не только в значительной концентрации алюминия и кремния в ЗООЧ, но и в наличии микроминеральных частиц соответствующего состава.

Среди уникальных фаз, обнаруженных исключительно в зольном остатке г. Норильска, выделяется минеральная фаза платины (Рисунок 7.11), которая отражает специфику производства. Общеизвестно, что г. Норильск является одним из крупнейших производителей платиновых концентратов в мире. Установлено, что концентрация платины в моче рабочих промышленных предприятий, имеющих дело с её производством и использованием, в тысячи раз превышает концентрацию данного металла у людей, не подвергающихся воздействию (Schierl et al, 1998). Учитывая чрезвычайно низкую концентрацию платины в организме человека вообще («Fourth national report...», 2009, 2017), наличие данной частицы указывает на специфику изучаемой территории и наличие в перерабатываемых рудах минерала платины – сперрилита ($PtAs_2$). Специфичными также являются минеральная фаза циркония (вероятно, в виде минерала циркона- Рисунок 7.9), La, Ce - содержащая фосфатная фаза, возможно, в виде монацита – Рисунок 7.10), а также золотосодержащая, обнаруженные одновременно в одной пробе ЗООЧ. При этом, все эти микрочастицы, включая платину, были обнаружены в пробах ЗООЧ мужчин. Вероятно, данные минеральные фазы характерны для организма рабочих промышленных предприятий г. Норильска. Микроминеральная фаза циркония и редких земель также являются специфичными и подтверждают высокие концентрации Zr, Ce, Nd в ЗООЧ г. Норильска. По данным исследователей минеральные фазы циркона и монацита, найденные в золе сожженной биомассы, могут иметь как первичный, так и вторичный генезис. Однако, преимущественно данные минеральные фазы имеют первичное происхождение и переходят из сухого вещества в золу без изменения фазового состава (Vassilev et al, 2013). Учитывая тот факт, что один из найденных кристаллов циркона отличался частичным сохранением кристаллической формы, данные минеральные фазы, найденные в ЗООЧ г. Норильска, могут иметь первичное происхождение и отражать

наличие данных частиц в теле человека. В поисках источника поступления специфичных элементов и микроминеральных фаз в организм местных жителей в главе 6 была рассмотрена рабочая гипотеза об использовании в производстве сырья с высоким содержанием данных элементов (например, циркон-ильменитовых песков). Косвенным подтверждением данной гипотезы может быть нахождение в пробах зольного остатка г. Норильска минеральных фаз циркония, La, Ce, Nd и Th.

Среди других минеральных фаз специфичными для ЗООЧ г. Норильска также являются микрочастицы сурьмяного, мышьякового (Рисунок 7.8) и стронциевого составов, обнаруженные в единичном количестве, подтверждающие высокие концентрации данных элементов и активно используемые в цветной металлургии (McGowan, 2010). Учитывая тот факт, что сульфиды мышьяка образуются при сплавлении оксида или элементарного мышьяка с серой, можно сделать вывод, что обнаруженное соединение является вторично образованным, однако, оно также подтверждает высокие концентрации мышьяка и серы в исследуемом материале и отражает воздействие предприятий цветной металлургии на организм человека. В пробах г. Норильска был также найден барит с примесью хрома, отражающий, согласно экспериментальным данным (Глава 5), повышенное содержание хрома в исходном материале.

Таблица 7.3 – Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Норильска по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
Al	20×60	Al (49), O (41)	Si (2), S (1)	-	Корунд
Si (Рис.7.7)	30×10	Si (48), O (34)	Al (9), иногда Fe (4)	-	Кварц
	40×72	Si (18), O (39), Fe (15), Ti (11), иногда Zn (17) вместо Fe	Mn (9), Al (3)	Pb	Алюмосиликаты
Ca	30×30	Ca (52), O (47)	Cl (2), иногда Ti (6), Si(5), Al (2)	Fe	Карбонат кальция
	200×50	Ca (39), O (21), Si (28)	Al (4), Fe (2), P*(1)	-	Волластонит

Окончание Таблицы 7.3

Fe	2×3	Fe (50), O (38)	Ni (7), Mn (3),	S	Оксид железа
	20×20	Fe (82)	O (6), Mn (1)	Al, Si	Самородное железо
Cu (Рис.7.6)	1×1	Cu (85), O (13)	-	-	Оксид меди (куприт)
	6×3	Cu (75), S (18)	O (3)	Al, Si	Сульфид меди
	4×2	Cu (83)	O (3), Sn (3), Ni (3), Fe (2)	-	Интерметаллическое соединение с Sn, Ni, Fe
	1,5×1,5	Cu (27), O (19), Sn (26)	Cl (3), Al (2)	Si, S	Бронза
Zn	1×1	Zn (72), O (17)	-	Cu, Al, S	Оксид цинка
As (Рис.7.8)	7×5	As (53), S (34),	O*(7), Ca*(2), P*(1)	Na*, Cu, K*, Al*, Si*	Сульфид мышьяка (Аурипигмент)
Sr	12×7	Sr (34), O (30), Zn (15), Si (12)	Ti (3), Al (1)	-	Стронцийсодержащая фаза с Zn и Si
Zr (Рис.7.9)	40×20× 15	Zr (41), O (44), Si (11)	Al (2), иногда Hf (1 %)	-	Циркон
Ag	1×1	Ag (34), O (29), Si (10)	Al (4)	Fe, Cu, S	Силикат серебра
Sn	6×4	Sn (62), O (32)	Al (3), Fe (2)	Cu, Si	Оксид олова (касситерит)
Sb	1×1	Sb (26), O (16), Ni (18), Cu (18)	Zn (5), Si (7), Ti (3), Al (2)	S	Сурьмасодержащая минеральная фаза
Ba	2×3	Ba (25), O (31), Zn (10)	S (6), иногда Fe (9), Cu (2), Ti (8), Pb (6)	Si*, Al*, Cr	Барийсодержащая минеральная фаза с Zn, Cr
	1×1	Ba (46), O (36), S (10)	-	-	Барит
Ce (Рис.7.10)	2×2	O (30), Ce (24), P (14), La (12)	Nd (10), Th (3)	-	Монацит
Pt (Рис.7.11)	1×1	Pt(45), O (27)	Cu (2)	Ti, Si*, Fe	Самородная платина с медью
Au	1,25×2, 5	Au (33), O (15), Cu (19)	Ag (3)	Al*, Si*, Fe	Интерметаллическое соединение с Cu, Ag
Pb	1×1	Pb (39), O (31)	Cl (6), Ca*(5)	Al*, P*	Оксид свинца

Примечание * -Здесь и далее: такие элементы как Ca, O, P, Na, K, Mg, S, Cl, Al и Si входят в состав матрицы ЗООЧ. При исследовании микрофаз данные элементы могут

обнаруживать свое присутствие в виде шума, возникающего в результате рассеяния электронов, который искажает реальный состав исследуемого агрегата.

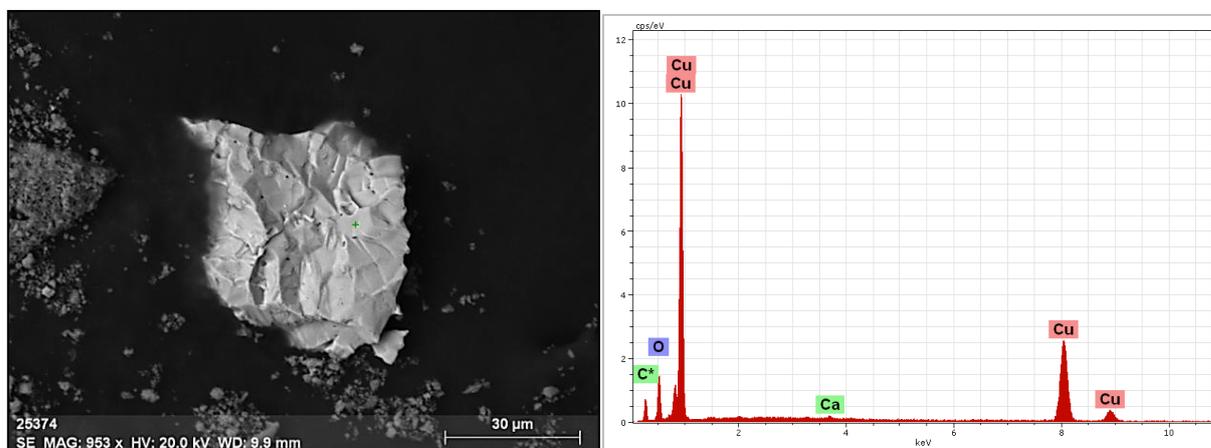


Рисунок 7.6 – Общий вид медьсодержащей минеральной фазы (в виде самородной меди) в ЗООЧ г. Норильска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

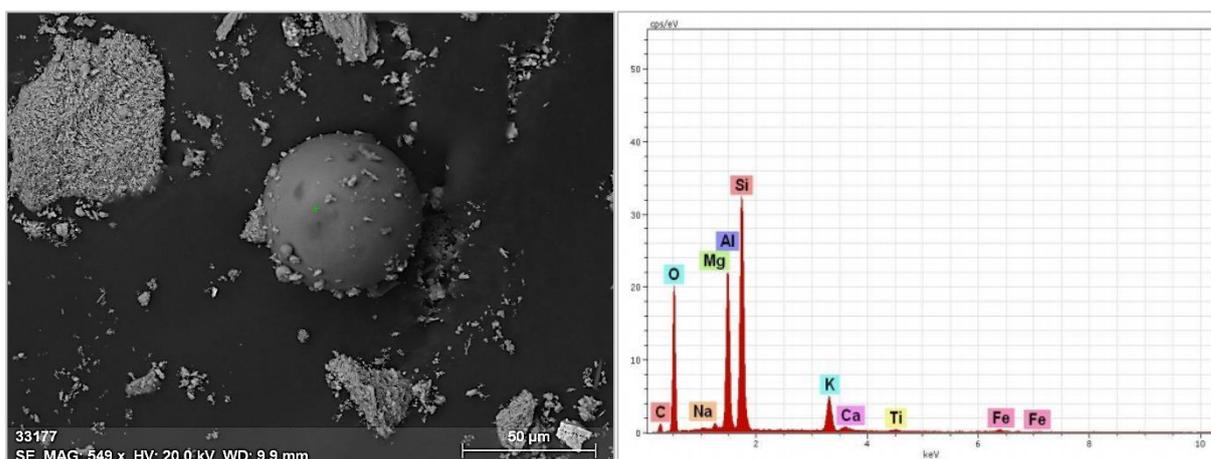


Рисунок 7.7 – Общий вид алюмосиликатной минеральной фазы в ЗООЧ г. Норильска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

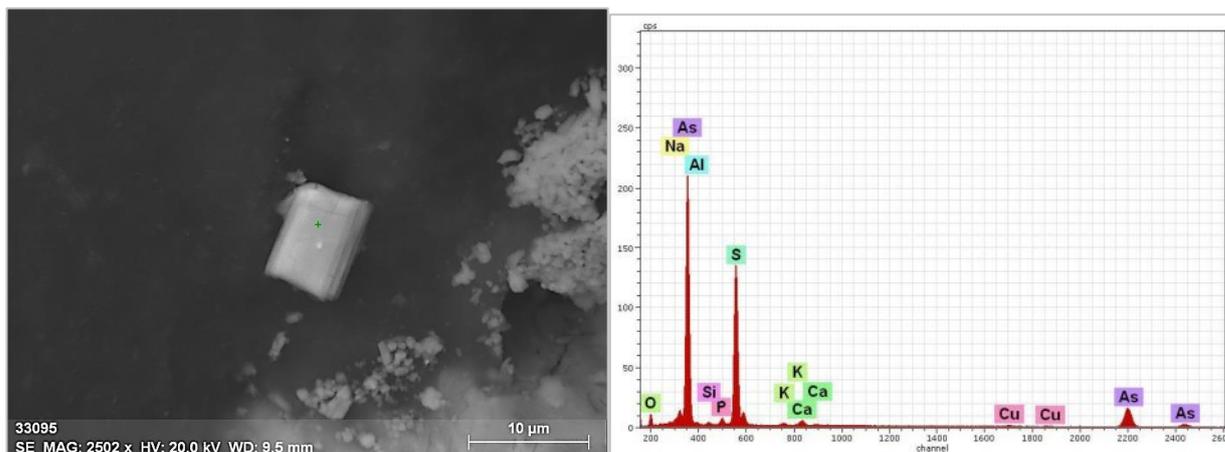


Рисунок 7.8 – Общий вид мышьяксодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Норильска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

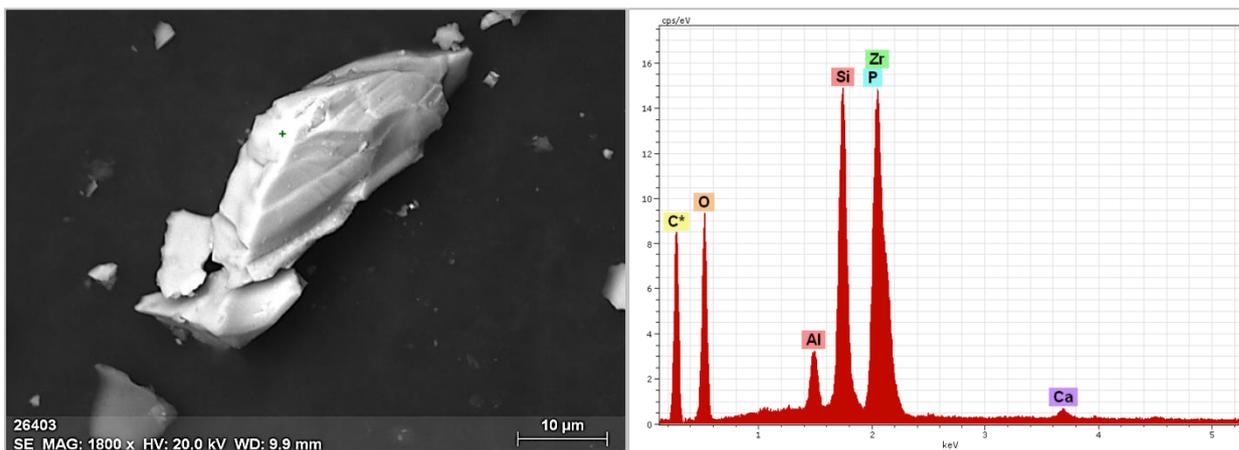


Рисунок 7.9 – Общий вид цирконийсодержащей минеральной фазы (в виде циркона) и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

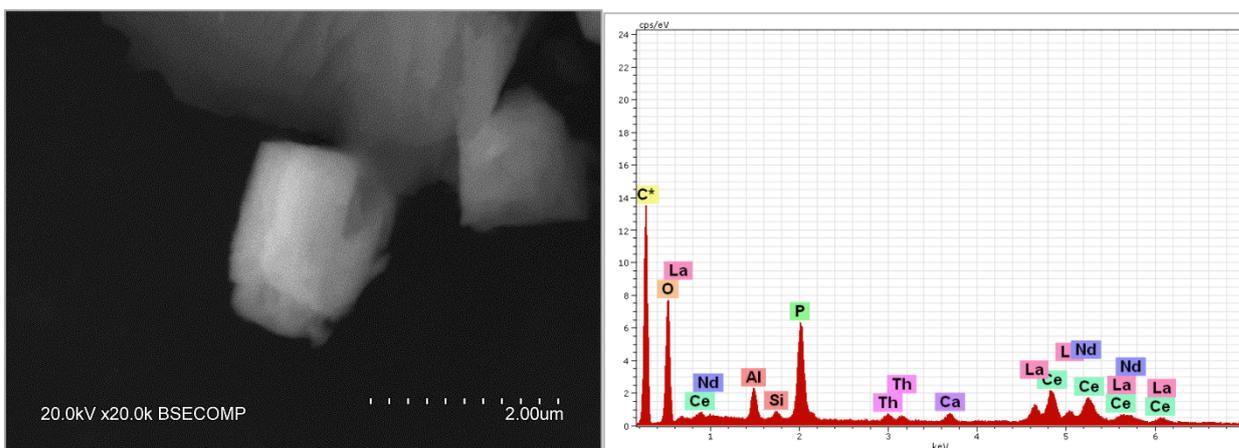


Рисунок 7.10 – Общий вид фосфатсодержащей минеральной фазы, Th и редкоземельные элементы (в виде монацита) в ЗООЧ г. Норильска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

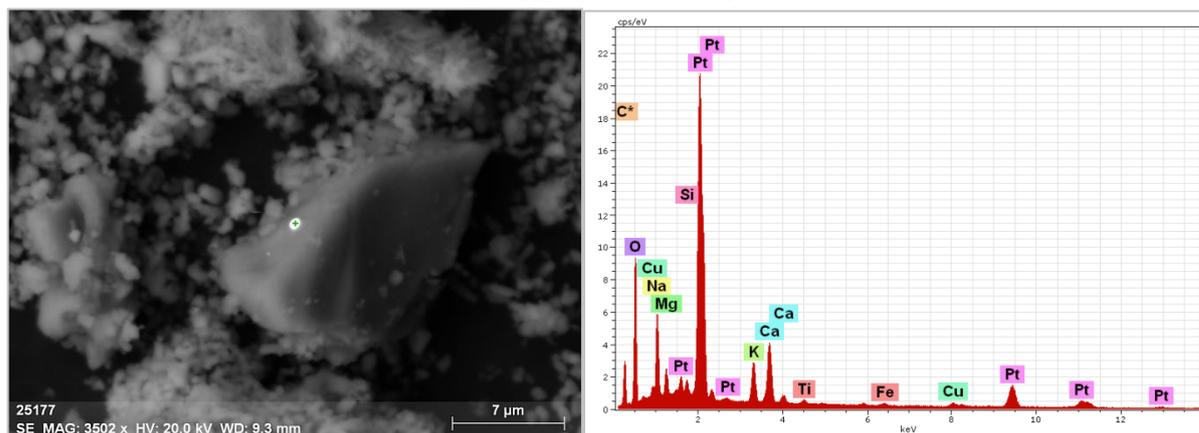


Рисунок 7.11 – Общий вид платиносодержащей минеральной фазы с медью в ЗООЧ г. Норильска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

В составе зольного остатка организма жителей г. **Новокузнецка** были найдены собственные микроминеральные фазы 8 химических элементов (Si, K, Fe, Cu, Zn, Ag, Ba, Pb), не считая матричных минералов, приближенных по составу к гидроксилapatиту (Таблица 7.4). Среди них наиболее распространенными являются минеральные фазы Fe.

Обращает на себя внимание значительное разнообразие соединений данного элемента, который, в отличие от всех остальных городов, представлен не только оксидами (Рисунок 7.4), но самородным железом, интерметаллическими соединениями, сульфидами, а также, вероятно, алюминатами. При этом сульфид железа, обнаруженный только в ЗООЧ данного города, применяется в качестве сырья при производстве чугуна (Вегман и др., 2004). Возможно, что данная частица является отражением металлургической промышленности, развитой на исследуемой территории. Минеральная фаза железа с алюминием, вероятно, в виде алюмината железа (Рисунок 7.13), представляет собой соединение, образующееся при спекании оксидов железа и алюминия. Внешний облик данной частицы подтверждает её генезис, так как алюминаты железа представляют собой кристаллы кубической сингонии. Данная частица ярко демонстрирует тот факт, что найденные минеральные фазы не всегда отражают реальный микроминеральный состав человеческого тела. Тем не менее, найденная частица подтверждает высокие концентрации алюминия в организме жителей г. Новокузнецка. Другой отличительной особенностью зольного остатка г. Новокузнецка является вхождение алюминия в состав большинства минеральных фаз в виде главных, сопутствующих и примесных элементов, что отражает повышенное накопление элемента в ЗООЧ данного города по сравнению с другими городами и показано в главе 6. Наличие в исследуемых пробах соединений Fe с As, Ni, Cu (Рисунок 7.14) также подтверждает геохимические особенности зольного остатка жителей исследуемого города, заключающиеся в высоких концентрациях мышьяка. Значительное его накопление в г. Новокузнецке, вероятно, связано с воздействием предприятий металлургии и сжиганием угля, содержащего избыточное количество данного элемента. В литературе описано наличие минеральной фазы Ni-Fe-As в золе биомассы. При этом отмечается, что данная фаза имела первичное происхождение, то есть при озолении не претерпела фазовых превращений и отражает состав сухого вещества (Vassilev et al, 2013). Не исключено, что мышьяк содержащая частица интерметаллического состава, найденная в ЗООЧ г. Новокузнецка, имела первичный генезис и отражает наличие данных фаз в организме человека. В таком случае её состав (Fe, Ni, Cu, As) может отражать деятельность металлургической промышленности.

При рассмотрении минералогических особенностей ЗООЧ г. Новокузнецка отмечается его повышенное сходство с материалом из г. Норильска. ЗООЧ исследуемых городов характеризует повышенное содержание S и Cl в исследуемых агрегатах. В отличие от других изученных городов в зольном остатке жителей Новокузнецка хлор, вероятно, входит в состав костной ткани в больших количествах (до 11%), кроме того, распространены соединения металлов (Fe, Cu, Ag, Ba) с серой, вероятно, в виде

сульфидов. Несмотря на то, что определение валового количества S и Cl в ЗООЧ не проводилось, данный факт может косвенно указывать на повышенное содержание данных элементов в организме местных жителей. Тем более, г. Новокузнецк наряду с Норильском характеризуется повышенной концентрацией диоксида серы в атмосферном воздухе, а его выбросы связаны с деятельностью предприятий металлургии и сжиганием угля.

Специфичная барийсодержащая частица с хромом была обнаружена исключительно в металлургически нагруженных городах - Новокузнецке и Норильске (Рисунок 7.16). Эксперимент, описанный в главе 5, показывает, что минеральная фаза подобного состава была обнаружена в золе костной ткани, и, вероятно, являлась вторично образованной. При этом она была индикатором нахождения хромсодержащих частиц в сухой кости. Не исключено, что частицы с высоким содержанием хрома концентрируются в костной ткани жителей г. Новокузнецка и Норильска, отражая воздействие металлургических предприятий. Выделяется и наличие в ЗООЧ исследуемых городов алюмосиликатов (Рисунок 7.12). Нахождение данных частиц в пробах г. Новокузнецка и Норильска указывает на воздействие пылевого фактора.

Таблица 7.4 – Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Новокузнецка по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
Si (Рис. 7.12)	120*60	O (45), Si (18), Al (14), K (12)	Ca*(5), P*(2), Na*(2)	Mg*, Fe*	Алюмосиликат
K	5*5	K (38), Cl (31), O (21)	Ca*(7), P*(1)	Mg*	Сильвин
Ca	120*60	Ca (39), O (49), Cl (11)		Na*, Mg*, P*	Хлорид кальция (антарктитит)
Fe (Рис. 7.13, Рис. 7.14, Рис. 7.15)	40*20	Fe (91)	O*(3), P*(3), Ca*(1), Al*(1)	Mn	Самородное железо
	10*5	Fe (74)	O*(9), Ni (6), Ca*(3), As (3), P*(2), Cu (2)	Na*, Al*, Si*	Интерметаллическое соединение с Ni, As, Cu
	От 10*10 до 100*100	Fe (61), O (32)	Al (3), Mn (1)	Na*, Mg*, Si*, P*	Оксид железа
	20*20	Fe (53), Al		Mg*, Si*	Алюминат железа

		(25), O (19)		P*, K*, Ca*	
	1*1	Fe (40), O (20), S (19), Ca (13)	P*(5), Na*(1)	Mg*, Al*, K*	Сульфат железа
	10*2	Fe (32), Ba (32), O (28)	Ca*(3), P*(2)	Al*, Ti, Mg*, Si*	Железо- барийсодержащая минеральная фаза
Cu	3*3	Cu (84), O (12)	Ca*(2), P*(1),	Al*	Оксид меди (куприт)
	3*2	Cu (66), S (23),	O (7)*, Ca*(2)	P*, Al*	Сульфид меди
	3*3	Cu (61), O (20), Zn (17)		K*, P*, S*, Al*	Интерметаллическое соединение с цинком
	7*6	Cu (48), Al (22) S (15), O (11)	Ca*(2)	P*, Si*, Mg*	Сложная минеральная фаза меди и алюминия с серой
	6*2	Cu (31), O (23), Sn (13), Fe (11), иногда P b (12)	Al (6), Ni (5), Ca*(2)	P*, Si*	Интерметаллическое соединение
Zn	15*3	Zn (71), O (25)	Ca*(5), P*(4), Al* (1)	K*	Оксид цинка
Ag	6*6	Ag (85), S (9)	O*(6), Ca*(1)	Al*	Сульфид серебра
Ba (Рис.7.16)	3*2	Ba (39), O (36), Cr (11)	Ca*(6), S (3), Mg*(2), P*(1), Al*(1), иногда Cl (3)	Fe	Барийсодержащая минеральная фаза с примесью хрома
Pb	5*5	Pb (53), O (24), Ca (12)	P*(3), Na*(1), Cu (1), Fe (1)	Mg*, Al*	Оксид свинца

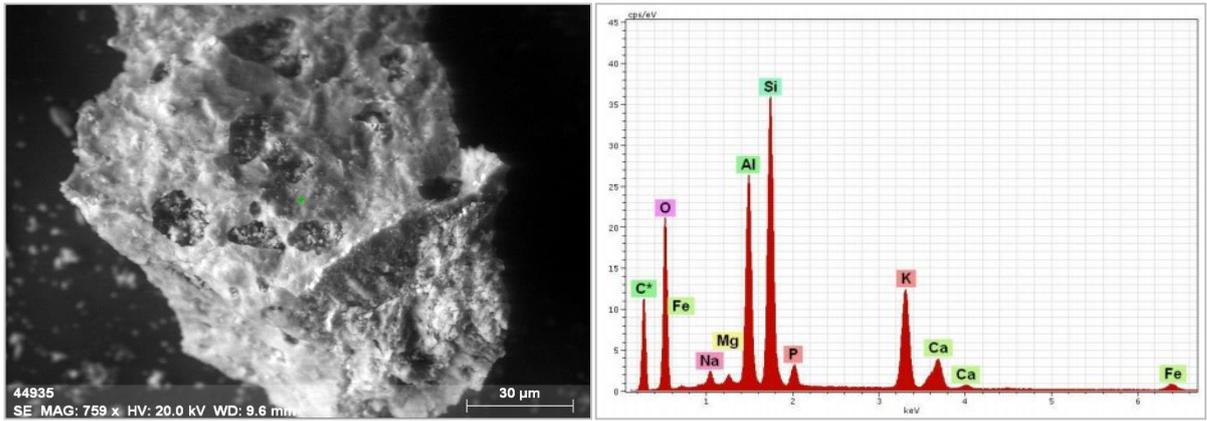


Рисунок 7.12 – Общий вид Si-Алминеральной фазы (в виде алюмосиликата) и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

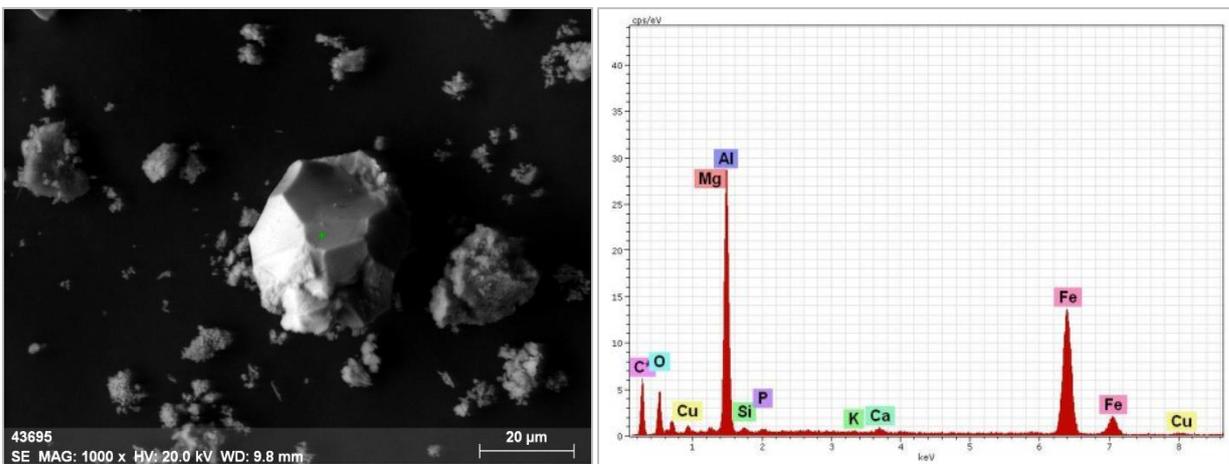


Рисунок 7.13 – Общий вид железосодержащей минеральной фазы (вероятно, в виде алюмината железа) и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

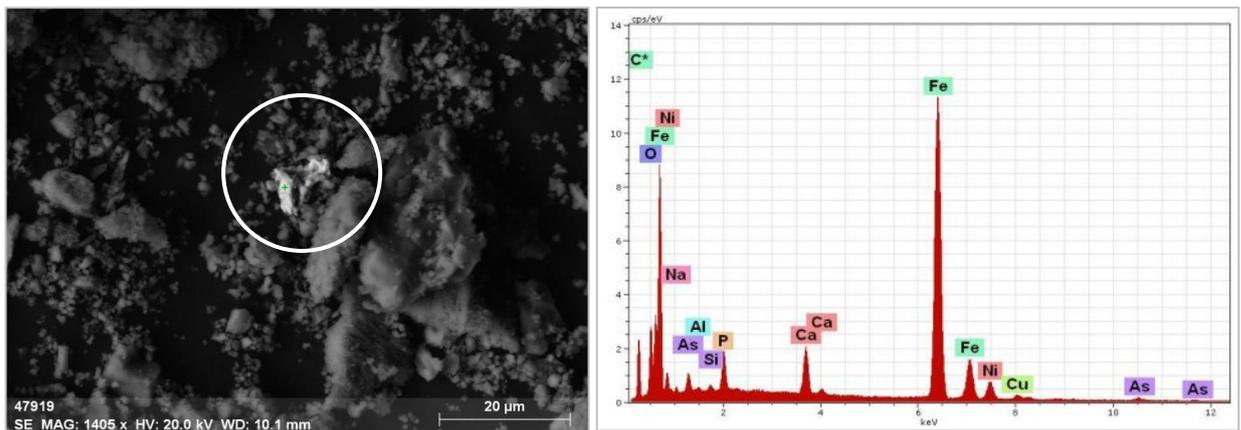


Рисунок 7.14 – Общий вид железосодержащей минеральной фазы (в виде интерметаллического соединения с Ni, As, Cu) и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

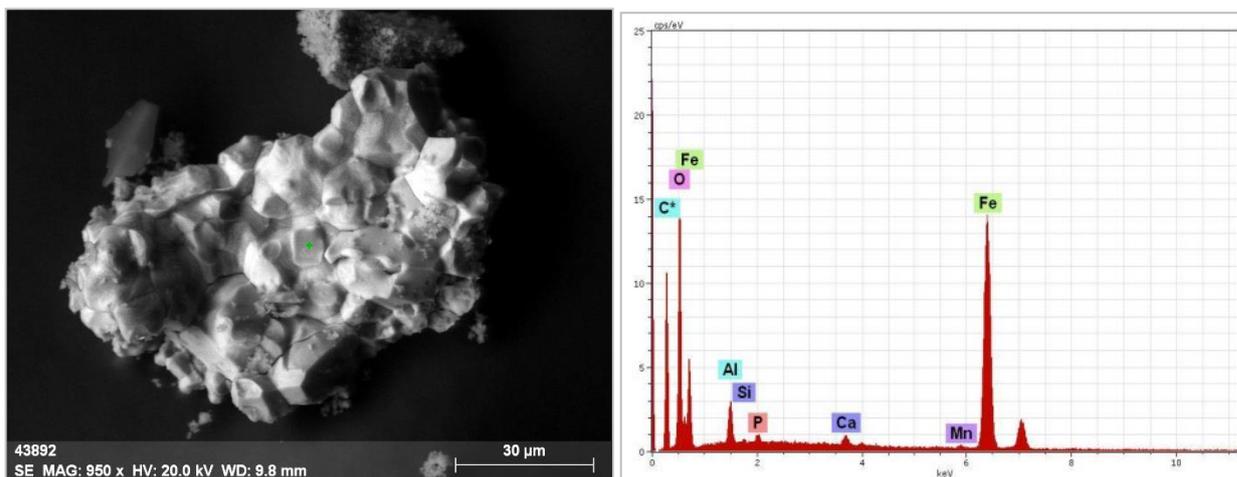


Рисунок 7.15 – Общий вид железосодержащей минеральной фазы (в виде оксида железа с примесью марганца) и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

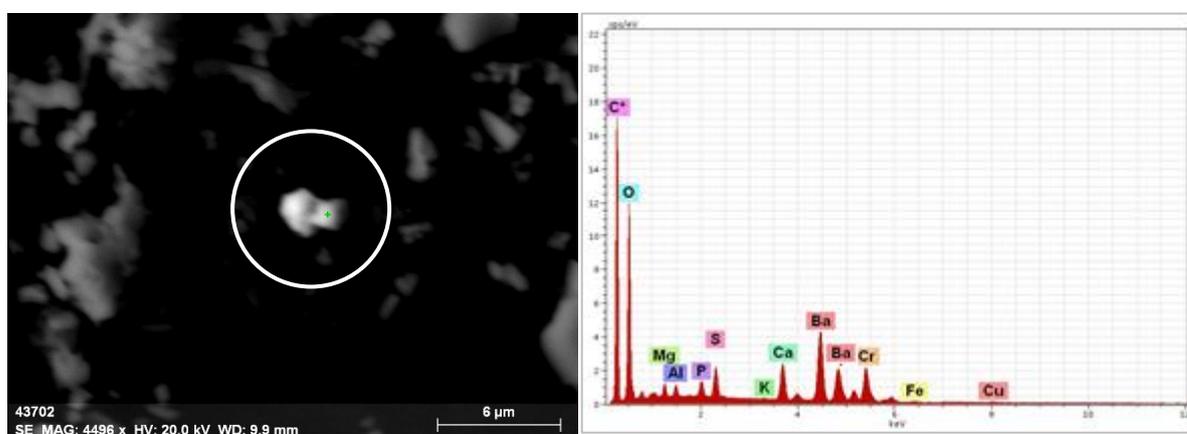


Рисунок 7.16 – Общий вид барийсодержащей минеральной фазы (в виде барита с примесью хрома) и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

В 3004 г. **Новосибирска** найдены собственные микроминеральные фазы 9 химических элементов: Cr, Fe, Cu, Zn, Ag, Ba, Ce, Au, Pb (Таблица 7.5). Из них специфичными являются минеральные фазы хрома (в виде интерметаллического соединения), золота (в виде самородного золота) и бария (в виде барита), часто встречающиеся в пробах данного города и отражающие высокие концентрации данных элементов в 3004. При этом хром не только формирует собственные минеральные фазы (Рисунок 7.18), но и входит в состав специфических Au, Pb-содержащих минеральных фазы в виде примесного элемента. Особый интерес представляет минеральная частица золота в виде самородного металла (Рисунок 7.17), найденная в пробах 3004 и отражающая, вероятно, воздействие Новосибирского аффинажного завода. В исследуемых пробах 3004 было обнаружено 5 частиц подобного состава, что, наряду с составом минеральной фазы, указывает на исключительную специфичность данного минерального образования для жителей исследуемого города.

Несмотря на то, что в зольном остатке организма человека г. Новосибирска не выявлено высоких концентраций Ce, La, Th, микроминеральные фазы данных элементов, найденные в пробах исследуемого города, вероятно, отражают воздействие Новосибирского завода по производству химконцентратов и также являются специфичными (Рисунок 7.19, 7.20). Известно, что НЗХК является одним из крупнейших производителей полирующих порошков на основе диоксида церия, а Новосибирский оптико-механический завод – одним из основных его потребителей (Цегельник, 2006).

Таблица 7.5 – Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Новосибирска по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
Cr (Рис.7.18)	2*2	Cr (11) O (49) Ca (18)	P*(8), Zn (6), Fe (4), Ni (2), Na*(2), Cu (1)	Mg*, K*	Интерметаллическое соединение с Zn, Fe, Ni, Cu
Fe	10*10	Fe (57), O (38)	Ca*(1), Na*(1), Al*(1)	P*, K*	Оксид железа
	1*1	Fe (40), Ni (34)	O*(9), Cu (5), Ca*(4), P*(3), Na*(2), Mg*(1)	Al*, K*	Интерметаллическое соединение с Ni, Cu
	10*10	Fe (80)	O*(8), Na*(4), P*(2), Ca*(2), Al*(1)	Mg*, Si*, K*, Mn	Самородное железо
Cu	3*3	Cu (80), O (11)	Al*(3), Ca*(2) P*(2), S (1), Th (1)	K*, Si*	Оксид меди
Zn	5*2	Zn (56), O (27)	Ca*(9), P*(5)	K*	Оксид цинка
Ag	3*3	Ag (39), O (32), Ca (13)	P*(5), Na*(4), K*(3)	Mg*, Fe, Al*	Оксид серебра
Ba	3*3	Ba (43), O (27), S (11)	Ca (10), Na*(2), K*(1), P*(1), Al*(1), Si*(1)	Mg*	Барит
Ce (Рис. 7.19 Рис.7.20)	3*2	Ce (28), Fe (21), O (16)	Al*(6), Ca*(6), P*(4), Na*(2)	Mg*, Si*, Cl, K*	Церийсодержащая минеральная фаза с железом

	10*20	Ce (17), O (37), La (15), Ca (12),	Si*(5), P*(4), Nd (4), Th (1)	K*, Na*, Mg*	Церийсодержащая фаза с кальцием
Au (Рис.7.17)	10*10	Au (68), O (13)	Na*(5), Ca*(5), P*(5), Al*(4), K*(2), Mg*(1), Cl(1)	Ti, Si*,Cr, Cu	Самородное золото
Pb	5*5	Pb (31), O (33), Ti (15)	Na*(5), Ca*(3), P*(2), K*(2), Al*(1), Mg*(1)	Si*	Титанат свинца
	3*3	Pb (42), O (31), (15),Ca (16)	P*(6), Na*(2), Cr (1)	K*	Оксид свинца

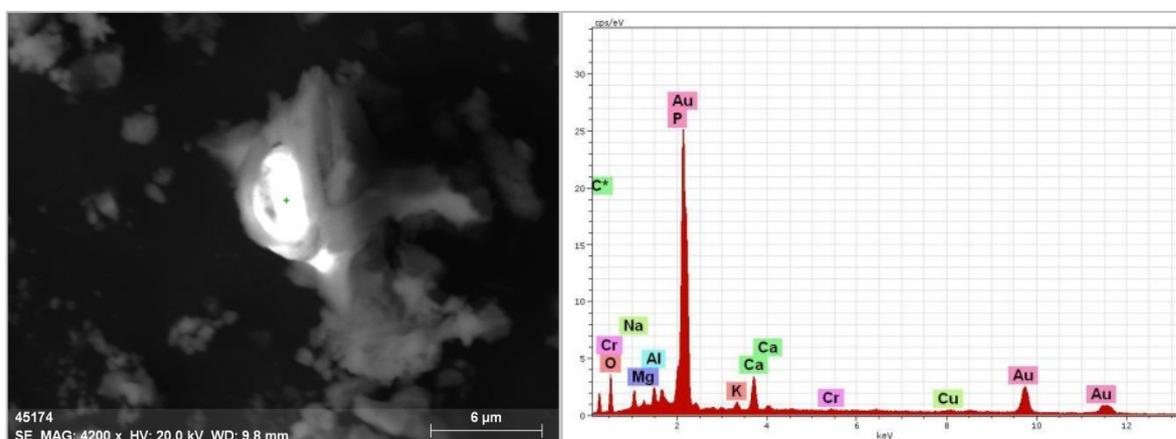


Рисунок 7.17 – Общий вид золотосодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Новосибирска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

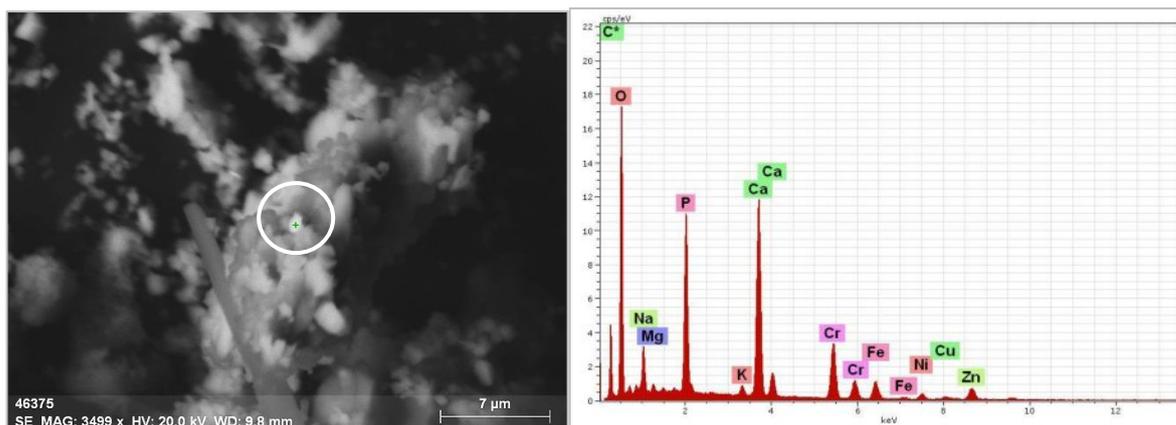


Рисунок 7.18 – Общий вид хромсодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Новосибирска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

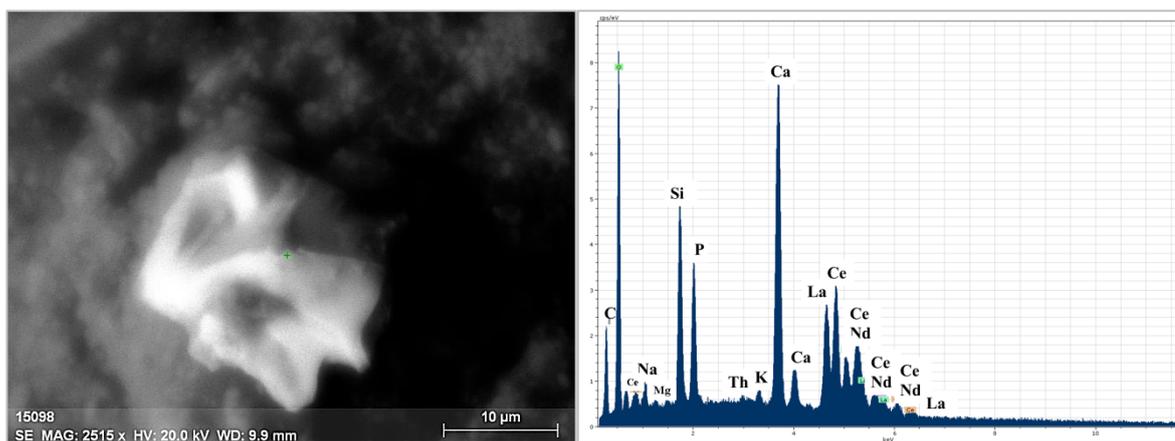


Рисунок 7.19 – Общий вид микроминеральной фазы, содержащей Th и редкоземельные элементы с кальцием в ЗООЧ г. Новосибирска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

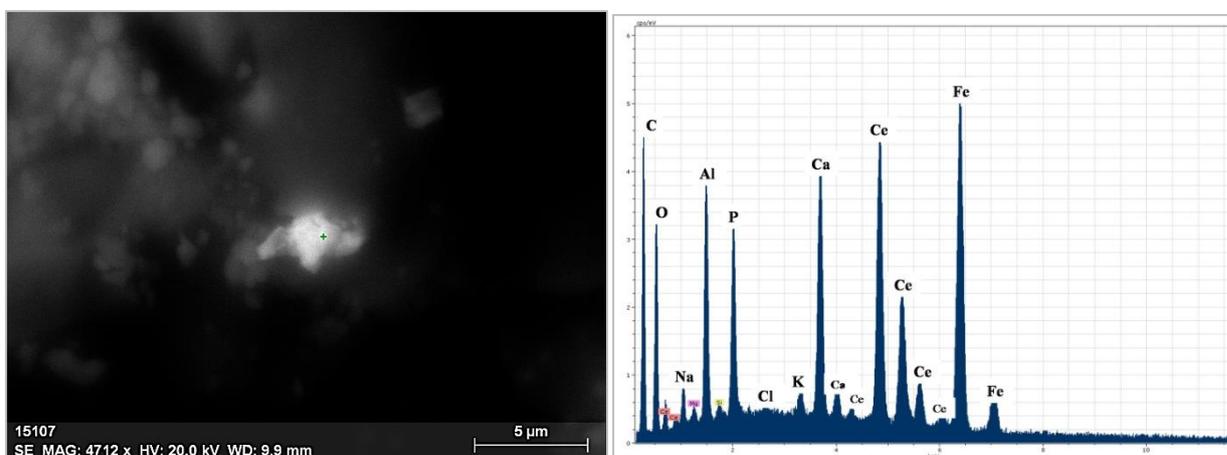


Рисунок 7.20 – Общий вид микроминеральной фазы, содержащей Fe и Ce в ЗООЧ г. Новосибирска и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

Зольный остаток организма человека г. **Екатеринбурга** характеризуется наличием микроминеральных фаз следующих элементов: K, Fe, Cu, Zn, Zr, Ag, Sn, Ba, La, W, Pb, Bi (Таблица 7.6). Среди представленных микрофаз в пробах ЗООЧ жителей данного города наиболее часто встречаются свинецсодержащие (Рисунок 7.25), калий-хлорсодержащие, вероятно, в виде сильвина (Рисунок 7.21), барийсодержащие, вероятно, в виде барита (Рисунок 7.26). Ранее в главах 3 и 6 отражена геохимическая специфика различных сред г. Екатеринбурга и биосубстратов его жителей, а также показано отражение данной спецификации в элементном составе организме жителей данного города. Обнаруженные минеральные фазы подчеркивают геохимическую специфику зольного остатка жителей г. Екатеринбурга, подтверждая повышенные концентрации Sr, Pb, Ba, K, La, Ti, Ag, Cr, Ce в нём. Кроме того, предположения о накоплении солей в костях жителей данного города подтверждаются обнаружением калий-хлорсодержащих частиц (возможно, сильвина) в пробах ЗООЧ. Наличие свинецсодержащих частиц не только отражает геохимическую специфику ЗООЧ, но и соотносится с литературными данными о значительной

концентрации свинца в крови местных жителей («О санитарно-эпидемиологическом...», 2017), который, вероятно, также откладывается в костной ткани, что показано в главе 6. Несмотря на то, что определение содержания олова в зольном остатке жителей г. Екатеринбурга не проводилось, имеются данные о повышенной концентрации данного элемента в волосах местных жителей (Афтанас и др., 2013), что подтверждается наличием минеральной фазы (Рисунок 7.23).

Специфичная микрофаза вольфрама также обнаружена исключительно в ЗООЧ данного города (Рисунок 7.24). При этом экспериментальными данными показана возможность присутствия вольфрамсодержащих частиц в сухом материале костной ткани и выдвинуто предположение о первичном генезисе таких частиц (Глава 5).

Особый интерес вызывает и нахождение в пробах сложных минеральных фаз Zr с Ti и Cr (Рисунок 7.22), а также La, Ce, Nd (Рисунок 7.27). Похожие по составу минеральные фазы были обнаружены в ЗООЧ г. Норильска, что может указывать на их отношение к деятельности предприятий цветной металлургии. В 47 километрах к западу от г. Екатеринбурга расположен Среднеуральский медеплавильный завод. Известно, что почва и растительность, произрастающая в зоне воздействия данного предприятия, накапливает Cr, Ti, Sn, Bi и другие (Пасынкова, 1979). Значительное накопление Bi и Cr отмечено у рыб в зоне воздействия крупного медеплавильного комбината (Гашкина и др., 2015) Кроме того, минеральная фаза висмута и олова были также обнаружены в ЗООЧ данного города.

В исследуемом материале не обнаружены микрочастицы брома, максимальные концентрации которого наблюдаются в зольном остатке жителей г. Екатеринбурга и, вероятно, связаны с высоким уровнем загрязнения атмосферного воздуха. Согласно классификации В. И. Вернадского бром относится к рассеянным элементам (Вернадский, 1934), а исследователи не выделяют специфичного органа-концентратора данного элемента (Верховская, 1962). Таки образом, бром в живом веществе, вероятно, находится в рассеянной форме, что подтверждается фактом отсутствия минеральной формы данного элемента при его значительных концентрациях в ЗООЧ данного города.

Таблица 7.6 – Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Екатеринбурга по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
К	10*10	К (42), Cl	Ca*(2), Na*(1),	Al*, Mg*,	Сильвин

(Рис.7.21)		(39), O (14)	иногда Ti (9)	P*, S	
Fe	40*20	Fe (65)	O*(9), Ca*(7), Zn (7), P*(2), Mn (2), Cl (1), Na*(1), Al*(1)	K*, Si*, Mg*	Интерметаллическое соединение с Zn, Mn
	30*10	Fe (81)	Ca*(5), P*(4), Na*(3), K*(2), O*(2), Si*(1)	Mg*, Al*, Cl	Самородное железо
	20*20	Fe (63), O (26)	Ca*(4), P*(2), Na*(2)	Mg*, Cl, K*,	Оксид железа
Cu	30*15	Cu (44), Zn (18),	Ca*(9), P*(7), Na*(6), O*(5) S (4), Al*(2), K*(2), Mg*(2)	Cl, Si*	Интерметаллическое соединение
	15*15	Cu (79), O (11)	-	-	Оксид меди
Zn	30*30	Zn (50), Cl (11), O (18)	K(9), Ca*(4), Na*(3), P*(3)	Al*, Mg*, Si*	Цинксодержащая фаза с хлором
Zr (Рис.7.22)	От 60*40 до 1*1	Zr (37), O (38)	Ti (9), Cr (7), Ca*(4), Mg*(2), Na*(2), K*(1)	-	Оксид циркония (бадделеит) с хромом
Ag	10*2	Ag (74), O (14)	S (4), Ca*(3), Al*(3)	P*, Cu	Серебросодержащая фаза с серой
Sn (Рис.7.23)	10*5	Sn (45), O (31), Al (11)	Ca*(5), Na*(2), P*(2)	Mg*, Si*, Cl, Fe	Оловосодержащая фаза с алюминием
Ba (Рис.7.26)	30*20	Ba (67), O (28)	S (5), Na*(1), иногда Co (1,0)	Sr, Ca*, P*, Cl, Al*, Mg*,	Барийсодержащая фаза со стронцием, кобальтом
La (Рис.7.27)	1*1	La (22), O (24), Ce (20), Ca (14)	S (6), P*(5) Nd (4), Na*(3)	Mg*, K*, Al*, Si*, Cl	Лантан и церийсодержащая фаза с кальцием и серой
W (Рис.7.23)	1*1	W (37), O (24), Ca (11)	K*(9), P*(8), Cl (7), Na*(3)	Fe, Al*	Вольфрамсодержащая фаза
Pb (Рис.7.25)	1*1	Pb (45), O (15), Cl (22) или Al (13),	K*(9), Ca*(4), Na*(3), P*(2), иногда Si*(5), Ag (6)	Mg, K	Свинцовсодержащая фаза

Bi	0,5*0,5	O (36), Ca (23), Bi (14), P (12)	Na*(8), Mg*(4), Zn(2), K*(2)	Al*, Si*	Интерметаллическое соединение с цинком
----	---------	----------------------------------	------------------------------	----------	--

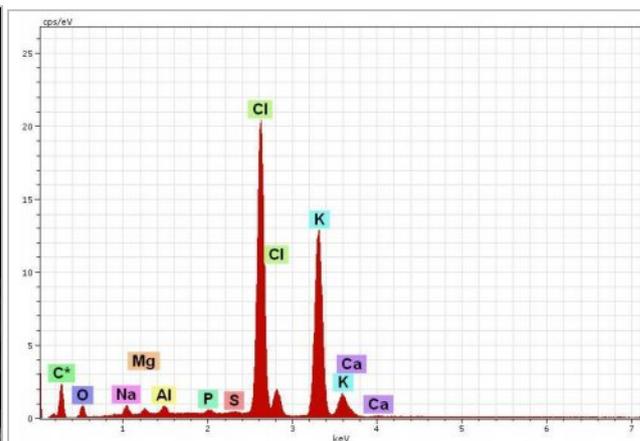
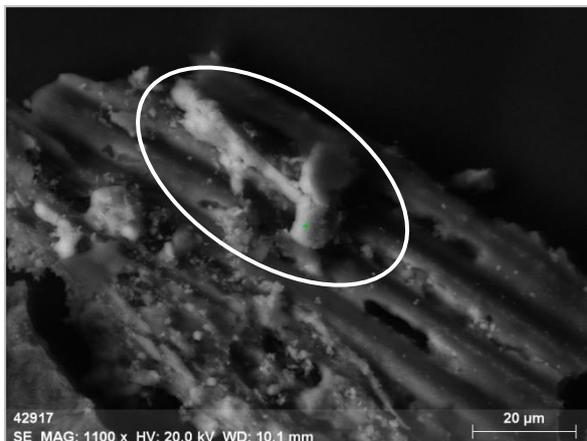


Рисунок 7.21 – Общий вид минеральной фазы, содержащей K и Cl в ЗООЧ г. Екатеринбурга и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

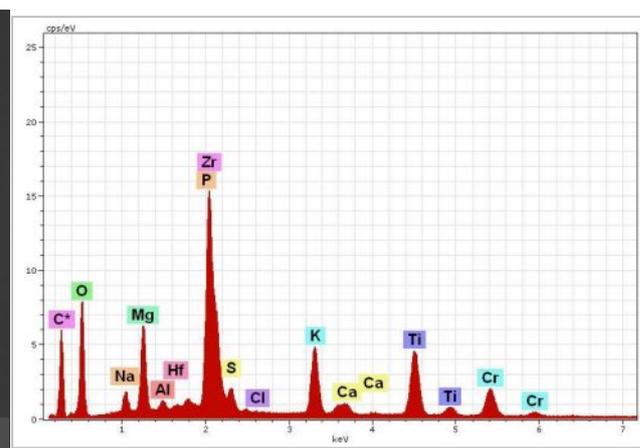
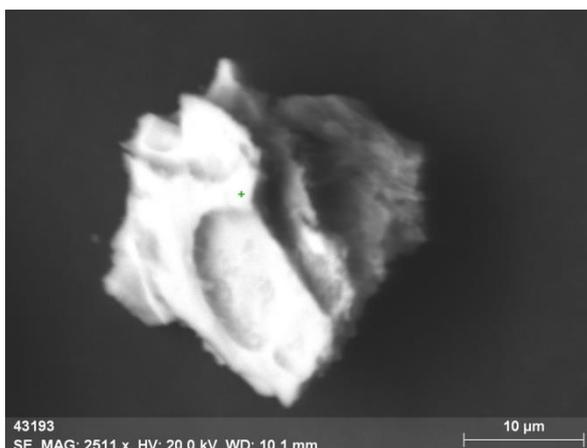


Рисунок 7.22 – Общий вид цирконийсодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Екатеринбурга и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

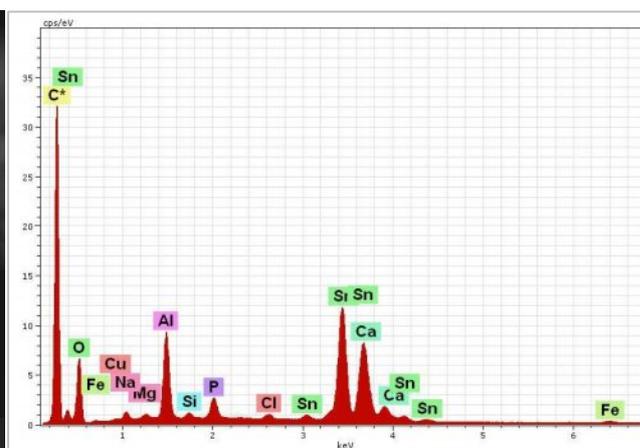


Рисунок 7.23 – Общий вид оловосодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Екатеринбурга и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

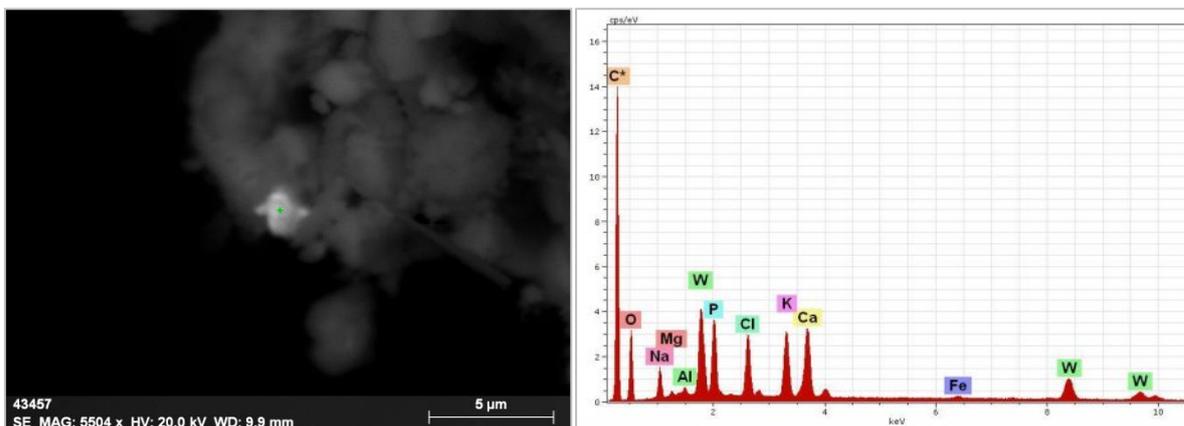


Рисунок 7.24 – Общий вид вольфрамсодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Екатеринбург и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

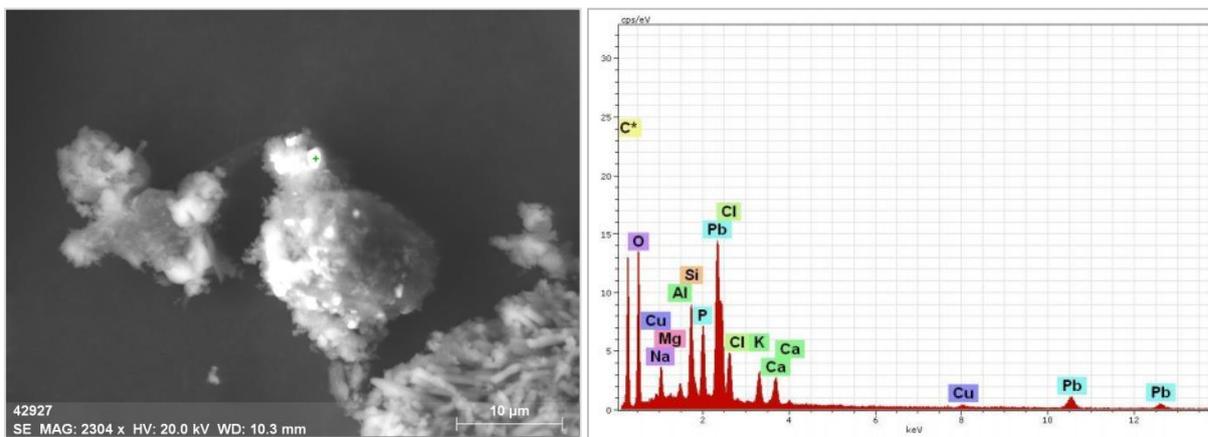


Рисунок 7.25 – Общий вид свинцовсодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Екатеринбург и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

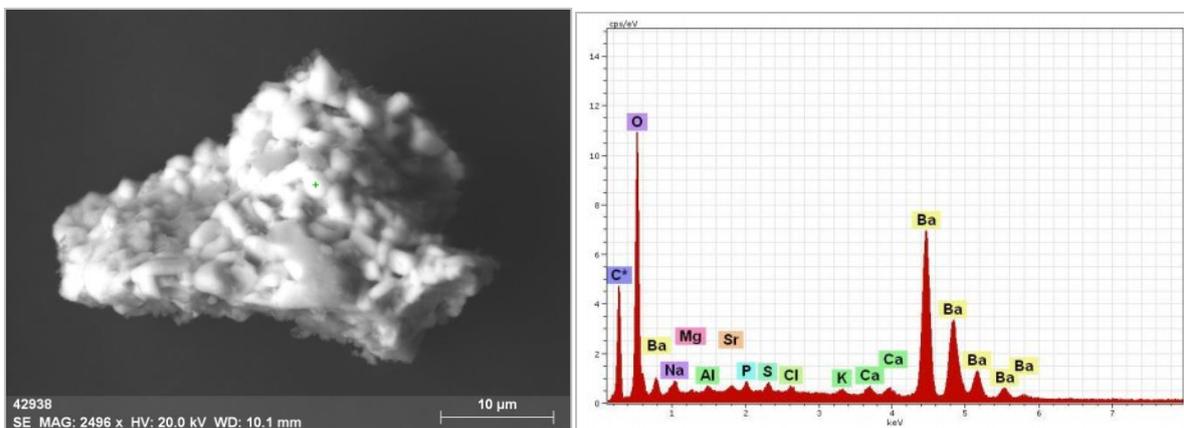


Рисунок 7.26 – Общий вид барийсодержащей минеральной фазы со стронцием в ЗООЧ г. Екатеринбург и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

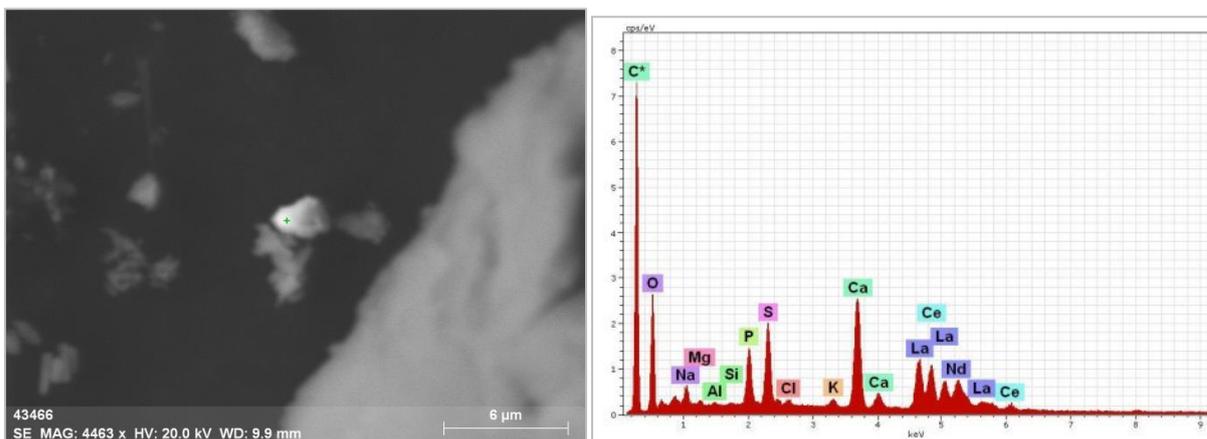


Рисунок 7.27 – Общий вид минеральной фазы, содержащей редкоземельные элементы, в ЗООЧ г. Екатеринбург и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

В ЗООЧ г. **Санкт-Петербурга** было обнаружены микроминеральные фазы 6 химических элементов: Fe, Zn, Nb, Ag, Ba, Pb (Таблица 7.7). Среди специфичных фаз наиболее распространены минеральные образования цинка в виде оксидов (Рисунок 7.28) и интерметаллических соединений, а также ниобия в виде оксида, иногда со стронцием (Рисунок 7.29), подтверждая высокие концентрации данных элементов в зольном остатке исследуемого города. Вероятным источником поступления Nb и Zn в организм петербуржцев может быть воздействие автомобильного транспорта, как основного загрязнителя атмосферного воздуха. Тем более, что по данным исследователей в атмосферный воздух данного города ежегодно поступает более 10 тысяч тонн Zn с выбросами автомобильного транспорта (Рахманин, Леванчук, 2016). Однако, кроме высокой транспортной нагрузки, в Санкт-Петербурге имеется производство оксида ниобия (с примесью стронция), что может стать дополнительным источником поступления данных элементов и образования Nb- содержащих частиц.

Среди других минеральных фаз специфичной является свинецсодержащая фаза с сурьмой и титаном (Рисунок 7.30), отражающая высокую концентрацию данных элементов. Обращает на себя внимание распространенность интерметаллических соединений Fe и ZnAl, Ag, Ni, Cu и другими элементами. Специфичной также является железосодержащая минеральная фаза в виде интерметаллического соединения с никелем, алюминием, медью и мышьяком. ЗООЧ г. Санкт-Петербурга, наряду с Новокузнецком и Норильском, характеризуется наличием проб с высоким содержанием As, в отличие от других городов, где концентрация данного элемента во всех пробах определена ниже предела обнаружения. Состав найденной минеральной фазы, а также несколько повышенное содержание мышьяка позволяет предположить накопление данного элемента в организме местных жителей. Тем более, что исследованиями установлены повышенные концентрации As в волосах населения исследуемого города (Афтанас, 2012), а в

атмосферный воздух Санкт-Петербурга только от автомобильного транспорта ежегодно поступает более 1 тонны мышьяка и его соединений (Рахманин, Леванчук, 2016). Минеральные фазы, содержащие данный элемент, были найдены в ЗООЧ Санкт-Петербурга, Новокузнецка и Норильска и являются специфичными. Учитывая тот факт, что все соединения мышьяка являются канцерогенными и токсичными, указанные города, вероятно, подвержены наибольшей техногенной нагрузке.

Таблица 7.7 – Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Санкт-Петербурга по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
Fe	10*20	Fe (56), O (27)	Ca*(5), Al*(4), Na*(3), P*(3)	Mg*, K*, Si*	Оксид железа
	10*10	Fe (63),	Ca*(10), Na*(10), O*(7), P*(2), Al*(3), Mg*(2), Si*(2)	K*, Ti, Cu, S, Mn	Самородное железо
	10*5	Fe (59), Al (20)	Ag (5), O*(5), Ca*(3), Na*(3), P*(2), Cu (1), S (1)	Mg*, Mn, Si*	Интерметаллическое соединение с Al, Ag
	20*10	Fe (31), Ca (18), Ni (13),	O*(10), Na*(8), P*(7), Al*(3), K*(2), Cu (2), As (2), Mg*(2)	S	Интерметаллическое соединение с Ni, Al, Cu, As
Zn (Рис. 7.28)	От 2*2 до 30*20	Zn (49), O (34)	P*(6), Ca*(5), K*(3), Mg*(1), Al*(1)	S, Fe	Оксид цинка
	6*7	Zn (57), Cu (11)	Al (8), Ca*(5), O*(5), Na*(4), P*(4), K*(1), Si*(1), Mg*(1)	Mn, Fe, Ni	Интерметаллическое соединение с Cu, Al, Ni
	3*3	Zn (48), Al (30)	P*(9), Ca*(7), O*(2), Mg*(1), K*(1)	Fe	Интерметаллическое соединение с Al
	30*30	Zn (39), Fe (12), O (23)	Ca*(9), P*(5), Al*(1), K*(1)	Mg*	Интерметаллическое соединение с Fe

Nb (Рис. 7.29)	10*20	Nb (35), O (31), Ca (16)	P*(6), Na*(4), K*(2), Ti (2), Fe (1), иногда Sr (6)	Mg*, Cl,	Оксид ниобия
Ag	8*4	Ag (31), O (31), Ca (12)	S (5), P*(4), Na*(2), Cl (1), K*(2), Fe (1)	Mg*	Серебросодержащая минеральная фаза с серой
Ba	7*7	Ba (46), O (32)	S (9), Al*(5), Ca*(2), Na*(1), K*(1)	Mg*	Барит
Pb (Рис. 7.30)	3*3	Pb (15), Sb (13), O (44)	Ca*(9), Ti (4), Na*(4), Si*(3), P*(3), Al*(2), Mg*(1)	K*, Fe, Cu	Свинцоводержащая фаза с сурьмой
	5*5	Pb (47), O (33), Al (15)	Ca*(2), Cu (1), Na*(1)	P*, K*, Mg*	Свинцоводержащая фаза с алюминием

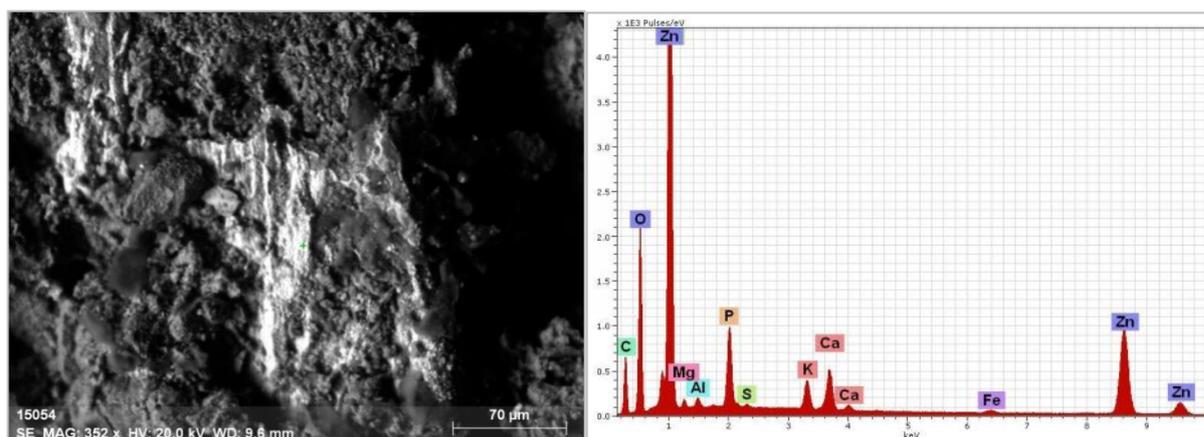


Рисунок 7.28 – Общий вид цинксодержащей минеральной фазы (в виде оксида цинка) в ЗООЧ г. Екатеринбург и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

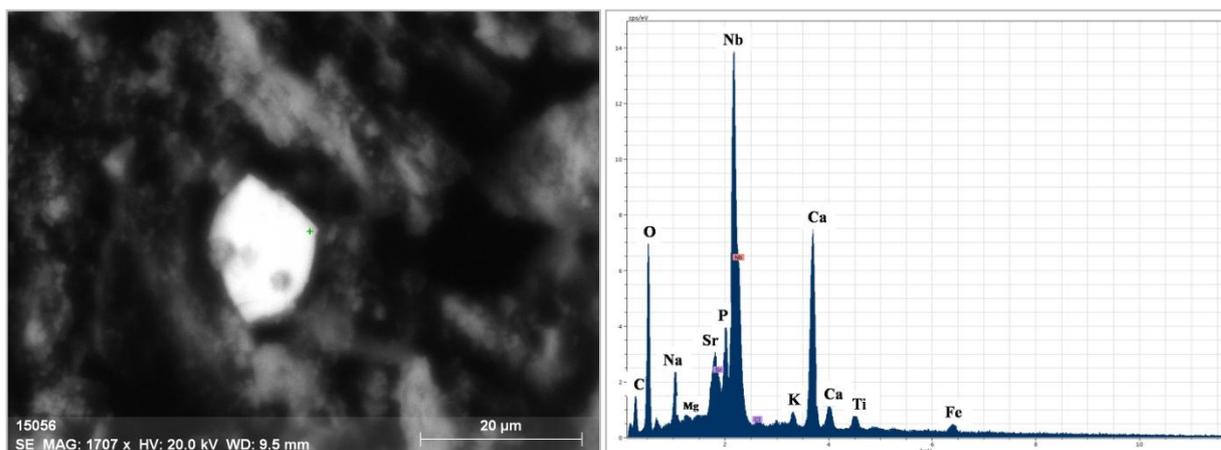


Рисунок 7.29 – Общий вид минеральной фазы, содержащей Nb и Ti в ЗООЧ г. Екатеринбург и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

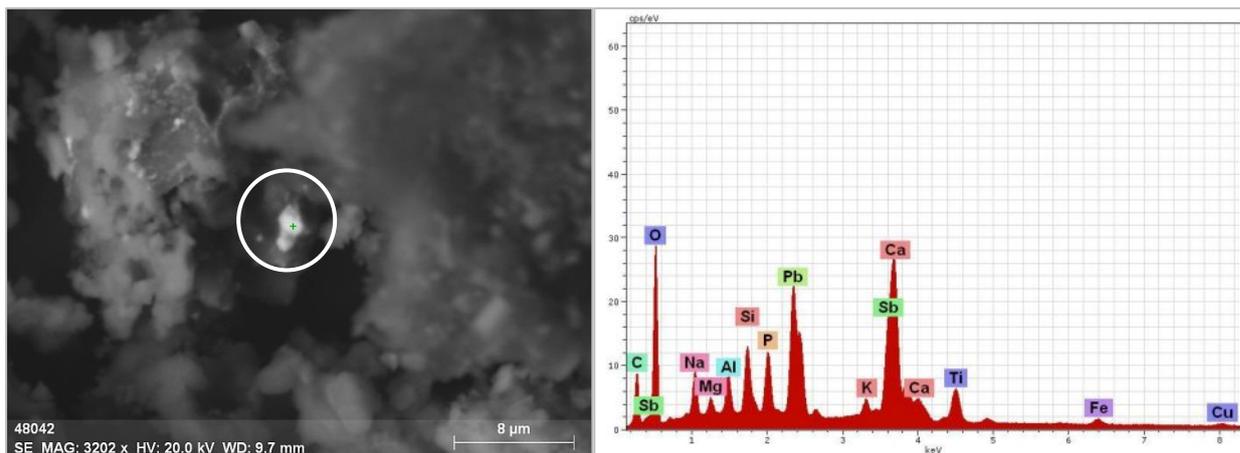


Рисунок 7.30 – Общий вид сложной минеральной фазы, содержащей Pb, Sb и Ti в ЗООЧ г. Екатеринбурга и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

При исследовании проб ЗООЧ г. **Ростова-на-Дону** были обнаружены собственные микроминеральные фазы 8 химических элементов: K, Fe, Cu, Ni, Zn, Ba, Pb, Th (Таблица 7.8). Кроме общераспространенных частиц (Fe, Cu, Zn, Ba - содержащих и других), в пробах зольного остатка организма человека найдена собственная минеральная фаза Th с Ag, Cu (Рисунок 7.32). Данная фаза специфична для проб исследуемого города и подтверждает геохимические особенности ЗООЧ г. Ростова-на-Дону, заключающиеся в высоких концентрациях Th и Ag. Частая встречаемость свинец- (Рисунок 7.33) и цинксодержащих зерен, а также хлорсодержащих частиц, вероятно, в виде сильвина (Рисунок 7.31) показывает специфичность данных агрегатов и подтверждает высокие концентрации Pb и Zn в ЗООЧ. Примечательно нахождение в ЗООЧ г. Ростова-на-Дону уникальной фазы, содержащей цинк и титан (вероятно, титанат свинца). Несмотря на то, что в ЗООЧ г. Ростова-на-Дону не выявлены значительные концентрации титана, его совместное нахождение с цинком может указывать на воздействие предприятия лакокрасочной промышленности (Эмпилс), производящего цинковые белила. Наряду с тем, что чрезвычайно высокие концентрации цинка были обнаружены в окрестности данного предприятия (Капралова, 2012), известно, что диоксид титана широко применяется в лакокрасочной промышленности (в том числе на данном предприятии) в качестве пигмента, придающего краске белый цвет.

Таблица 7.8 – Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Ростова-на-Дону по данным электронной микроскопии

Элемент	Размер, состав и характеристика минеральной фазы				
	Размер, мкм	Главные элементы, >10%	Сопутствующие элементы, 1-10%	Примеси, <1%	Предполагаемая форма нахождения
К (Рис.7.31)	10*10	К (28), Cl (25), O (24)	Ca*(7), Al*(4), P*(3), Na*(1),	Mg*, Si*, S, Cu	Сильвин
Fe	10*50	Fe (57), O (16)	Ca*(9), P*(5), Na*(4), K*(2), иногда Ti (1), Mn (1)	Cl, S, Si*, Al*, Mg*	Оксид железа
	20*10	Fe (80)	O*(5), Ca*(4), P*(3), Na*(3), K*(1)	Si*, Mg*, Al*, Cl	Самородное железо
Cu	10*10	Cu (79), O (11)	Ca*(4), P*(2), Al*(1)	Na*, Mg*, Si*	Оксид меди
Ni	1*1	Ni (57), O (17),	Ca*(9), P*(2), Na*(1)	Al*, Si*, S, Cl, K*	Оксид никеля
Zn	10*10	Zn (64), O (21)	Si (8), Al (8), Ca*(3)	Mg*, P*, S, Cl, K*	Оксид цинка
	3*3	Zn (34), O (20), Ti (18)	Na*(6), Al*(4), Ca*(3), P*(2), K*(1)	Mg*, Si*, S, Cl, Cu	Титанат цинка
Ba	4*2	Ba (44), O (28)	Ca*(10), P*(8), Cl (3), S (3), Na*(2), Al* (2)	Mg*, Si*, K*	Барийсодержащая минеральная фаза (барит?)
Pb (Рис.7.33)	4*4	Pb (80), O (12)	Ca*(1), Cu (1), Si*(1), Cl (1), иногда Ti (1)	Na*, Al*, P*, Fe	Оксид свинца
Th (Рис.7.32)	3*3	Th (38), Ag (20), Cu (11), O (11)	Ca*(8), S (5), P*(2), Na*(3), Al*(1)	Mg*, Si*, Cl	Торийсодержащая минеральная фаза с Ag, Cu, S

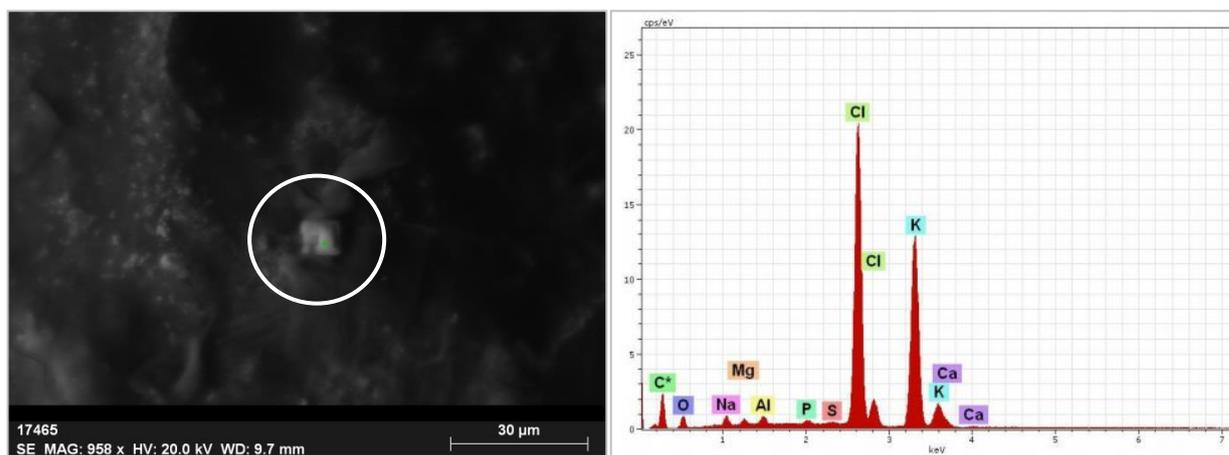


Рисунок 7.31 – Общий вид минеральной фазы, содержащей K и Cl в 300Ч г. Ростова-на-Дону и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

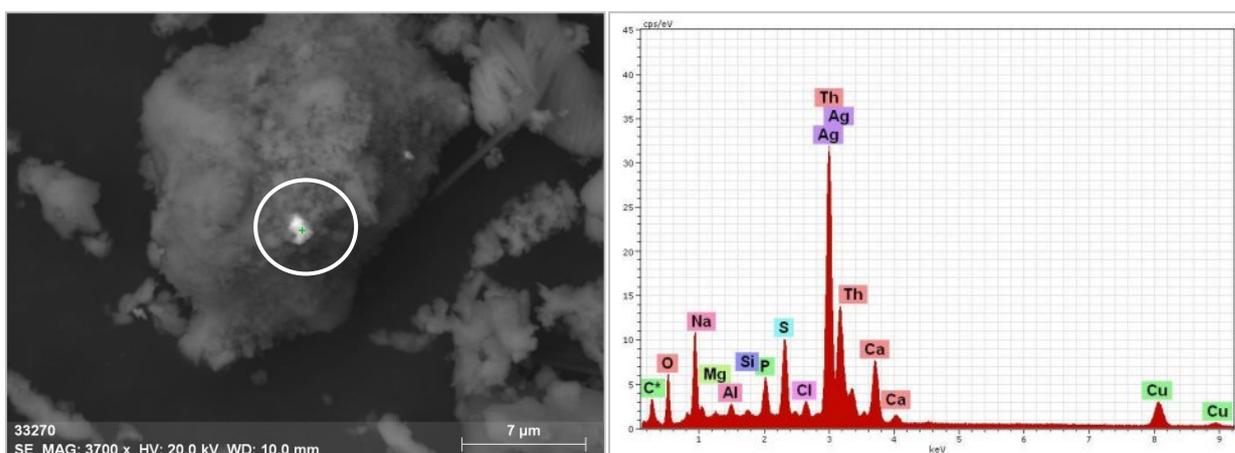


Рисунок 7.32 – Общий вид сложной минеральной фазы, содержащей Th, Ag, Cu, S в 300Ч г. Ростова-на-Дону и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

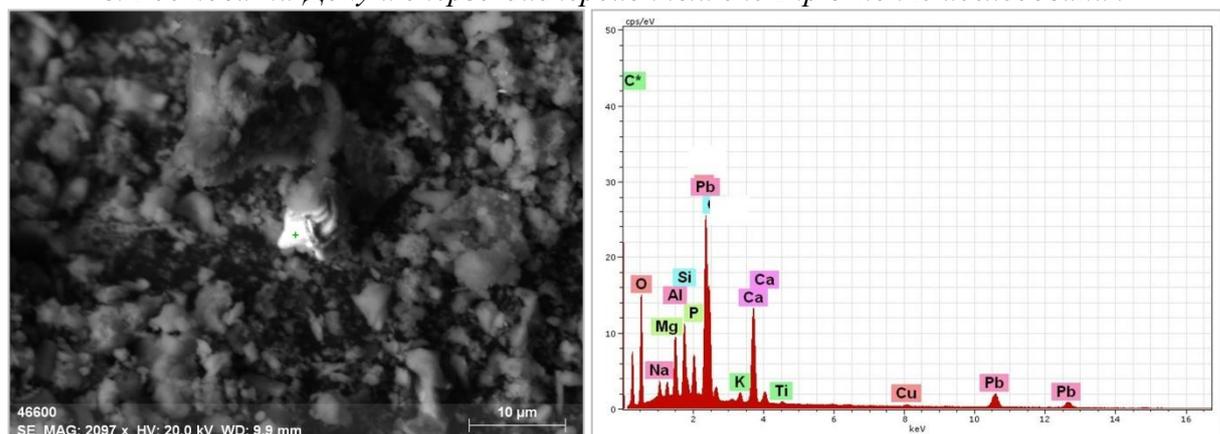


Рисунок 7.33 – Общий вид свинецсодержащей минеральной фазы в 300Ч г. Ростова-на-Дону и энерго-дисперсионный спектр в точке исследования

Найденные микроминеральные фазы во многом отражают геохимические особенности исследуемых городов, описанные в главе 6, а также выявляют специфику, которую не удалось установить с помощью элементного анализа. Особенно ярко геохимическая специфика территории проявляется в наличии уникальных

микроминеральных фаз: Pt, Au в Норильске, отражающая добычу и переработку платиновых руд, Се, Au – в Новосибирске, проявляющая деятельность по производству и потреблению порошков на основе диоксида церия и аффинажного производства, соответственно, и т.д.

Установлено, что для городов, специализирующихся на металлургической деятельности, характерно наличие алюмосиликатных минеральных фаз, отражающих воздействие пылевого фактора, а также хромсодержащие минеральные фазы. Кроме того, для проб ЗООЧ г. Новокузнецка и Норильска отмечается наличие соединений металлов (Cu, Zn, Fe, Ag) с серой, что вероятно, подтверждает более высокие концентрации серы в организме жителей данных городов. Известно, что металлургическая деятельность и сжигание угля – основные источники антропогенного загрязнения атмосферного воздуха диоксидом серы. Этот факт находит отражение в ЗООЧ крупнейших промышленных центров.

С другой стороны, для тех городов, где наблюдается многофакторная нагрузка на окружающую среду (разнопрофильные промышленные предприятия и автотранспорт), характерно наличие и сложных частиц разнообразного состава, содержащих Nb, Sr, W, Bi, Th и прочих. Кроме того, отмечается частая встречаемость свинец- и цинксодержащих микроминеральных фаз, что может быть отражением высокой транспортной нагрузки в указанных городах.

Таким образом, главной минеральной фазой зольного остатка организма человека является гидроксилпатит, среди которого выделяются микроминеральные фазы 30 химических элементов, отражающие эколого-геохимическую специфику изучаемых территорий, в том числе

- *оксиды (Fe, Cu, Zn, Pb);*
- *хлориды (K);*
- *сульфиды и сульфаты (Ba, Fe, Zn);*
- *фосфаты (Ce-La-Nd-Th (Норильск, Новосибирск));*
- *силикаты (Zr (Норильск));*
- *самородные металлы (Au (Новосибирск, Норильск), Pt (Норильск));*
- *интерметаллические соединения (Fe-Ce (Новосибирск), Fe-As-Ni-Cu (Новокузнецк), Nb-Ti-Sr (Санкт-Петербург), Pb-Sb-Ti (Санкт-Петербург), Th-Ag (Ростов-на-Дону), Bi-Zn (Екатеринбург)).*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя представленные в работе данные, можно сделать следующие выводы:

1. Зола костной ткани отражает геохимические особенности сухого материала и может быть использована для исследования минералого-геохимических особенностей исходного объекта.
2. В процессе высокотемпературного озоления костной ткани (1000-1100 °С) происходит концентрирование Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, W, Au, Bi, U и улетучивание Br, Hg, Sn.
3. Существует некоторая зависимость концентрации ряда элементов в озолённой ткани от её концентрации в сухой ткани (Mg, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Cd, Sb, Ce, Pr, W, Pb и U). Таким образом, существует перспектива пересчета концентрации элементов в золе на её содержание в сухом веществе.
4. Минеральные фазы, обнаруженные в золе костной ткани могут иметь первичный (без изменения фазового состава в процессе озоления) и вторичный (новообразованный) генезис. Однако, и те, и другие во многом отражают геохимические особенности сухого и озолённого исследуемого материала.
5. Элементный и минеральный состав зольного остатка организма человека отражает общепринятые представления о составе человеческого тела.
6. Зольный остаток организма человека жителя исследуемой территории может быть использован в качестве индикатора её ландшафтно-геохимической и геоэкологической обстановки.
7. Концентрирующиеся в ЗООЧ элементы отражают основные источники загрязнения окружающей среды: металлургическая промышленность (Норильск, Новокузнецк, Новосибирск) или многофакторная нагрузка (Санкт-Петербург, Екатеринбург, Ростов-на-Дону).
8. Микроминеральный состав ЗООЧ не только подтверждает геохимические особенности исследуемого материала, но и выявляет уникальные особенности, которые не удалось установить с помощью исследования элементного состава материала.
9. Кроме специфических минеральных фаз, ярко отражающих геохимические особенности промышленных предприятий (Pt – в Норильске, Se, Au – в Новосибирске и др.) в ЗООЧ промышленно-ориентированных городов установлено значительное количество алюмосиликатных и серосодержащих минеральных фаз отражающих воздействие пылевого фактора и повышенное количество серы в окружающей среде и организме местных жителей. В ЗООЧ городов с

многофакторной нагрузкой установлено значительное количество сложных микроминеральных фаз Pb, Zn, Sb, Ti, Nb, Sr, W, Bi и других.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЗООЧ – зольный остаток организма человека

ОМА – органо-минеральный агрегат

ЖВ – живое вещество

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцын А.П. и др. Микроэлементозы человека/ А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова – М: Медицина, 1991. – 245с.
2. Ананина О. А. и др. Заболеваемость злокачественными новообразованиями населения г. Норильска. Формирование групп повышенного риска / Писарева Л. Ф., Одинцова И. Н., Христенко Е. Л., Попкова А. Г., Христенко И. Д. // Сибирский онкологический журнал. – 2013. – № 4 (58). – с. 11.
3. Арбузов С. И., Ершов В. В. Геохимия редких элементов в углях Сибири / Томск: Изд.дом «Д-Принт», 2007 – 468 с.
4. Артамонова С. Ю. Уран в техногенных аэрозолях промышленных районов Новосибирска // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – с. 507-513
5. Артамонова С. Ю. Техногенные аэрозоли в зоне влияния Новосибирского завода химконцентратов // Материалы X Международного научного конгресса и выставки Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2014, – с. 1-7
6. Артамонова С. Ю. Уран и торий в техногенных аэрозолях в районе г. Новосибирска // Сборник материалов V Международной конференции: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. – 2016, – с. 74-79
7. Афтанас Л. И. и др. Элементный статус населения России Часть 1: Общие вопросы и современные методические подходы к оценке элементного статуса индивидуума и популяции / Афтанас Л. И. и др. под ред. А. В. Скального, М. Ф. Киселева – СПб : Медкнига "ЭЛБИ-СПб", 2010. – 414 с.
8. Афтанас Л. И. и др. Элементный статус населения России **Часть. 3:** Элементный статус населения Северо-Западного, Южного и Северо-Кавказского федеральных округов./ Афтанас Л. И. и др. под ред. А. В. Скального, М. Ф. Киселева – СПб : Медкнига "ЭЛБИ-СПб", 2012. – 447 с
9. Афтанас Л. И. и др. Элементный статус населения России **Часть. 4:** Элементный статус населения Приволжского и Уральского федеральных округов. / Афтанас Л. И. и др. под ред. А. В. Скального, М. Ф. Киселева – СПб : Медкнига "ЭЛБИ-СПб", 2013. – 575 с
10. Афтанас Л. И. и др. Элементный статус населения России **Часть. 5:** Элементный статус населения Сибирского и Дальневосточного федеральных округов / Афтанас Л. И. и др., под ред. А. В. Скального, М. Ф. Киселева – " СПб : Медкнига "ЭЛБИ-СПб", 2014. – 543 с.

11. Ажажа В. М. и др. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения / Ажажа В. М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998. – 89 с.
12. Бабенко О. А. и др. Структура, химический состав и механические свойства костной ткани под влиянием природных цеолитов и фтора / Бабенко О. А., Гайдаш А. А., Баширов Р. С., Емельянов О. Ф., Ковалёв А. А // Бюллетень сибирской медицины. – 2009. – №4. – с. 10-17
13. Бадман А. Л. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп: Справочник / Бадман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С.; под ред. Филова В.А.– Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1988.– 512 с.
14. Барановская Н. В. и др. Уран и торий в органах и тканях человека / Барановская Н.В., Игнатова Т.Н., Рихванов Л.П. // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 339. – с. 182-187
15. Барановская Н. В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: дисс. ... д-ра. б.наук: 03.02.08 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2011 – 373 с.
16. Барановская Н. В. и др. Очерки геохимии человека / Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов, Т. Н. Игнатова – Томск : Дельтаплан, 2015. – 377 с.
17. Барашков Г. К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника. / М: Издательство БИНОМ, 2011. –512 с.
18. Бельская Л. В. Зубные и слюнные камни - химический состав, генетические особенности: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Бельская Людмила Владимировна. – Омск, 2009. – 156с.
19. Берикашвили З. Н. Воздействие факторов окружающей среды на распространенность и интенсивность кариеса зубов у детей дошкольного возраста и разработка методов его профилактики: автореферат дисс. ... канд.б.наук: 03.02.08 / Берикашвили Захар Нугзарович. – Красноярск, 2010. – 19 с.
20. Вегман и др. Металлургия чугуна / Вегман Е. Ф., Жеребин Б. Н., Похвиснев А. Н. – Москва: Академкнига, 2004. – 774 с.
21. Велюжинец Г. А. Пылегазовые потоки и рациональные направления их оптимизации при переработке сульфидных медно-никелевых руд (На примере ЗФ ГКМ Норильский Никель): дисс. ... канд. т. наук: 05.16.02 / Велюжинец Галина Анатольевна. – СПб., Норильск, 2014. – 230 с.
22. Вернадский В. И. Труды по биохимии и геохимии почв / В. И. Вернадский. – Москва: Наука, 1992. – 434 с.

23. Вернадский, В.И. Очерки геохимии. - 4-е (2-е рус.) изд. / Вернадский В. И. – М. [и др.] : ОНТИ НКТП СССР, Горгеонефтеиздат, 1934. – 379 с.
24. Вернадский В. И. Биосфера (избранные труды по биогеохимии) / Вернадский В. И. – М.: Мысль, 1967. – 376 с.
25. Вернадский В.И. Живое вещество / Вернадский В. И. – М.: Наука, 1978. – 289 с.
26. Верховская, И.Н. Бром в живом организме и механизм его действия / Верховская И. Н. – М.: АН СССР, 1962. – 602 с
27. Виноградов А. П. Геохимия живого вещества / А. П. Виноградов – Л.: Изд-во АН СССР, 1932. – 67 с.
28. Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов и периодическая система Д.И.Менделеева / А.П. Виноградов // Природа. – 1933. – № 8/9. – с. 28-36
29. Виноградов А.П. Изучение биогеохимических провинций в связи с их народнохозяйственным значением/ А.П. Виноградов // Вестник АН СССР. – 1939. – №10. – с. 109-117.
30. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции / А.П. Виноградов // Геохимия. – 1963. – №3. – с. 199-213.
31. Воронцова А. В. и др. Геохимия снегового покрова в условиях городской среды/ А. В. Воронцова, Е. М. Нестеров // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2012. – № 147. – С. 125-132.
32. Гашкина Н. А. и др. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды (на примере влияния крупного медеплавильного комбината)/ Н. А. Гашкина, Ю. Г. Таций, В.Н. Удачин, П.Г.Аминов // Геохимия. – 2015. – № 3. – с. 264-275
33. Герк С. А. и др. Элементный состав костной ткани человека в норме и при патологии/ С.А. Герк, О.А. Голованова // Вестник Омского университета. – 2015. – №4. – с.39-44.
34. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – М: Высшая шк., 1988. – 328 с.
35. Годовой отчет ОАО “ГМК Норильский никель” за 2014 год Норильск, 2015, 242 с.
36. Голованова О. А. Биоминералогия мочевых, желчных, зубных и слюнных камней из организма человека: автореферат дис. ... д-ра г.-м. наук: 25.00.05 / Голованова Ольга Александровна. – Томск, 2008. – 39 с.
37. Голованова О.А. и др. Микроэлементный состав патогенных биоминералов как индикатор экологического состояния Омского региона/ О. А. Голованова, Л. В. Бельская, С. А. Лемешева // Физика и химия стекла. – 2007. – №4 (33). – С. 587–593.

38. Голубчиков С. Город, в котором дышат серой [Электронный ресурс] / С. А. Голубчиков // Электронный журнал Биология. – 2001. – № 4 (587). – Режим доступа: <http://bio.1september.ru/article.php?ID=200100408>
39. Голощапов Д. Л. и др. Получение нанокристаллического гидроксилалюмината методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция / Д. Л. Голощапов, В. М. Кашкаров, Н. А. Румянцева, П. В. Середин, А. С. Леньшин, Б. Л. Агапов, Э. П. Домашевская // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011– № 4 (13). – с. 427-441.
40. ГОСТ Р 533999 – 2010 Услуги бытовые. Услуги крематориев. Общие технические условия / М: Стандартинформ, 2011, с.
41. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае в 2014 году» / Красноярск, 2015. – 294 с.
42. Государственный доклад «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения Новосибирской области в 2012 году» / Новосибирск: Альфа-Порте, 2013. – 278 с.
43. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения Свердловской области в 2016 году» / Екатеринбург: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Свердловской области, 2017. – 260 с.
44. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2016 году» / Красноярск: Управление федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2017. – 307 с.
45. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2017 году» / Красноярск: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2018. – 323 с.
46. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения Ростовской области в 2017 году» / Ростов-на-Дону, 2018. – 197 с.
47. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Ленинградской области в 2017 году» Управление Роспотребнадзора по Ленинградской области Санкт-Петербург, 2018. – 216 с.
48. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Кемеровской области в 2017 году» / Кемерово:

- Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Кемеровской области, 2018. – 305 с.
49. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2013 году» / Кемерово: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Кемеровской области, 2014. – 315 с.
50. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Новосибирской области в 2013 году» / Новосибирск: Сибпринт, 2014. – 220 с.
51. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Свердловской области в 2016 году» / Екатеринбург: Типография Для Вас, 2017. – 328 с.
52. Государственный доклад «Об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2017 году» / Под редакцией И.А. Серебрицкого – СПб.: ООО «Сезам-принт», 2018. – 158 с.
53. Грохальский А. П. и др. Зубные отложения при болезнях пародонта / А. П. Грохальский, Т. Н. Файзуллаев – Ташкент: Медицина УзССР, 1982. – 72 с.
54. Грязнов О. Н. и др. Факторы инженерно-геологических условий города Екатеринбурга / О. Н. Грязнов, А. Н. Гуляев, Н. В. Рубан, И. А. Савинцев, С. А. Черкасов // Известия Уральского государственного горного университета. – 2015. – № 3(39). – с. 5-20.
55. Гурский Ю. Н. Анализ экологических проблем Российского Севера на примере комплексного геолого-геохимического изучения Норило-Пясинской водной системы / Ю. Н. Гурский // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В. А., Усова М. А., Урванцева Н. Н. до наших дней Материалы Всероссийского форума с международным участием, г. Томск. – 2013. – 479-482.
56. Девятова А. Ю. Тяжелые металлы в депонирующих средах и прогнозная модель переноса примесей от стационарных техногенных источников (на примере г. Новосибирска): Автореферат дис. .. Канд. г-м. наук: 25.00.36 / Девятова Анна Юревна. – Новосибирск, 2006. – 24 с.
57. Девятова А. Ю. Газофазные выбросы в атмосферу при горении угля/ А. Ю. Девятова // Известия вузов. Горный журнал. – №5. – 2013. – с. 29-34
58. Дериглазова М. А., Рихванов Л. П. Особенности микроминерального состава зольного остатка организма человека г. Норильск / М. А. Дериглазова, Л. П. Рихванов // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2017. – №4(9). – с. 44-50

59. Дериглазова М. А., Рихванов Л. П. Минералогия зольного остатка организма человека как отражение технологических процессов при переработке медно-никелевых руд Норильской группы месторождений / М. А. Дериглазова, Л. П. Рихванов // Материалы Российского совещания с международным участием Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании, г. Москва. – 2018. – с. 44-48
60. Дериглазова М. А., Отражение среды обитания в минералогических особенностях зольного остатка организма человека / Дериглазова М. А., Рихванов Л. П., Барановская Н. В., Ильенко С. С. // Вестник Забайкальского государственного университета – 2019 – Т. 25 – № 10. – с. 6-14
61. Денисова О.А. и др. Микроэлементы и патология щитовидной железы в Томской области. / О.А. Денисова, Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, Г.Э. Черногорюк, Ю.И. Сухих – Томск : СТТ, 2011. – 190 с.
62. Денисова О. А. и др. Роль геоэкологических факторов в формировании заболеваемости саркоидозом в Томске и Томской области / О. А. Денисова, Г. Э. Черногорюк, К. К. Егорова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов, Г. М. Чернявская // Здравоохранение Российской Федерации. – 2016. – № 3(60). – с. 147-151.
63. Евдокимов П.В. и др. Полиморфизм $\text{Ca3}(\text{PO4})_2$ / П. В. Евдокимов, В. И Путьяев, Д. А. Мерзлов, Т. Б. Шаталова, Т. В. Сафронова, Е. С Климашина, Б. Р. Чурагулов // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – № 1(4). – С. 48–53.
64. Единый Ю. Г. и др. О минеральном составе и структуре первичных и рецидивных камней почек и мочеточников / Ю. Г. Единый, В.С. Дрюзак, А. Г. Свешников // Врачебное дело. –1976. –№ 10. –с.49-52.
65. Ежегодник. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2014 г. / СПб: ФГБУ «ГГО», 2015. – 288 с.
66. Ермаков В. В. Концепция биогеохимических провинций А. П. Виноградова и её развитие / В. В. Ермаков // Геохимия. – 2017. – № 10. – с. 875-890.
67. Жилина Н. М. и др. Анализ смертности населения г. Новокузнецка на основе электронной базы данных за период 1999-2007 гг / Н. М. Жилина, А. Е. Фадеева, Г. И. Чеченин // Социальные аспекты здоровья населения. – 2009. – № 3 (11). – с. 1-10.
68. Жук Л.И. Картирование элементного состава волос / Л.И. Жук, А.А. Кист // Активационный анализ: методология и применение. – Ташкент: ФАН. – 1990. – С. 190–201.

69. Жуков, Н. И. и др. Кремационные установки :Часть 1: Устройство и функционирование кремационных установок. / Н. И. Жуков, А. А. Королев, С. В. Хотенко – М. :Моск. гос. ун-т сервис, 2002. – 103 с.
70. Зайдель А. Н. и др. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов / А. Н. Зайдель, Н. И. Калитеевский, Л. В. Липис, М. П. Чайка. – Ленинград-Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1960. – 670 с.
71. Зайцева Ю. П. и др. Поведение химических элементов при сжигании углей, при транспортировке и хранении золошлаков (на примере Березовской ГРЭС) / Ю. П. Зайцева, С. И. Арбузов // Проблемы геологии и освоения недр : труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией, Томск, 6-10 апреля 2015 г. : в 2 т. — Томск: Изд-во ТПУ. – 2015. – Т. 1, с. 619-620.
72. Залавина С.В. и др. Многоэлементный портрет жителей Новосибирска в условиях накопления кадмия/ С. В. Залавина, А. В. Скальный, С. В. Ефимов, М. Г. Скальная // Микроэлементы в медицине. – 2008. – № 1 (9). – С. 70.
73. Игнатова Т. Н. Элементный состав организма человека и его связь с факторами среды обитания: автореферат дис. ... канд. г-м. наук: 25.00.36 / Игнатова Татьяна Николаевна. –Томск., 2010. – 22 с.
74. Игнатова Т.Н. и др. Естественные радиоактивные элементы в органах и тканях человека / Т. Н. Игнатова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Материалы 3-й международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека», г. Томск. – 2009. – С. 214–220.
75. Ильин В. Б. и др. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В. Б. Ильин, А. И. Сысо. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 229 с.
76. Калинин Ю. А. и др. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. Новосибирская, Омская, Томская области. Том 1. Геологическое строение Том 1 / Ю. А. Калинин, А. В. Каньгин, В. П. Коробейников, В. И. Краснов. – Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1999. – 228 с.
77. Капралова О. А. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на биологические свойства почв г. Ростова-на-Дону/ О. А. Капралова // Материалы докладов VI съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева. – 2012. – с.250-252.
78. Капустин В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В. М. Капустин. – М.: Химия, 2015. – 256 с.

79. Кизельштейн Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях / Л. Я Кизельштейн. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002 – 296 с.
80. Ким Д. и др. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ: Пер. с англ., / Д. Ким, Ч. У. Мьюллер. – М.: Финансы и статистика, 1989.– 215 с.
81. Ковальский В. В. Биогеохимическое районирование и геохимическая экология / В. В. Ковальский. – Москва : Наука, 1980. – 258 с.
82. Колпакова А. Ф. Влияние антропогенного загрязнения на содержание тяжелых металлов в крови жителей Таймырского автономного округа / А. Ф. Колпакова // Экология человека. 1999. – № 2.– с. 15-17.
83. Колкутин В. В и др. Безэталонная лазерная масс-спектрометрия - новый метод элементного анализа костной ткани при решении идентификационных задач / В. В. Колкутин, Н. Е. Беняев, Е. В. Макеев, Б. И. Леонов, Т. Г. Крымова, Л. Н. Медведь, В. В. Юрасов // Судебно-медицинская экспертиза. – 2004. – № 5(47). – С. 40-44.
84. Константинов А.К. и др. Уран Российских недр / А. К. Константинов, Г. А. Машковцев, А.К. Мигута, М.В. Шумилин. – М.: ВИМС, 2010. – 850 с.
85. Кораго А. А. Введение в биоминералогию / А. А. Кораго. – СПб. : Недра, 1992. – 280 с.
86. Красноярский краевой статистический ежегодник /Красноярск: Красноярскстат, 2017. – 513 с.
87. Криволицкая Н. А. Эволюция траппового магматизма и Pt-Cu-Ni рудообразование в Норильском районе / Н. А. Криволицкая. – Москва: Товарищество научных изданий КМК, 2013 г. – 313 с.
88. Крымова Т. Г. и др. Диагностика природных условий проживания на основании результатов содержания различных химических элементов в костной ткани человека/ Т. Г. Крымова, В. В. Колкутин, М. В. Добровольская // Проблемы экспертизы в медицине. – 2007.– № 2.– с. 37-40.
89. Крымова Т. Г. и др. Применимость элементного состава костной и зубной ткани для диагностики признаков человека / Т. Г. Крымова, В. В. Колкутин // Судебно-медицинская экспертиза. – 2007. – № 6 (50). – С. 19-24.
90. Крымова Т. Г. Система комплексного исследования признаков человека на основе результатов анализа элементного состава костной ткани: Автореф. дисс. ... д-ра. биол. наук: 03.00.04 / Крымова Татьяна Георгиевна. – М., 2008. – 44с.
91. Кудряшов В.И. и др. Использование физико-химических методов анализа для определения влияния окружающей среды на организм человека / В. И. Кудряшов, А. С. Серебряков // Экологическая химия. – 2003. – № 12. – с. 179-189.

92. Куркатов С. В. и др. Оценка риска воздействия атмосферных загрязнителей на здоровье населения г. Норильска / С. В. Куркатов, И. В. Тихонова, О. Ю. Иванова // Гигиена и санитария. – 2015. – № 2. – С.28-31.
93. Ламанова Л. М. Внеклеточные минеральные зерна в тканях сердечно-сосудистой системы, методы их обнаружения и диагностики / Л. М. Ламанова // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 339. – с. 193-200.
94. Лемешева С. А. Химический состав, свойства костного апатита и его аналогов: Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 / Лемешева Светлана Александровна. – Омск, 2009. – 177 с.
95. Лузанова И. С. И др. Определение естественного содержания элементов в биообъектах человека (печень, почка, желудок) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / И. С. Лузанова, Д. Ю. Светлолобов, Ю.В. Зорин // Судебно-медицинская экспертиза. – 2014. – № 1. – с. 41-44.
96. Мак-Коннел Д. Биогенные минералы (Минералы в организме человека и животных) с. 40-42 / Д. Мак-Коннел // Минералогическая энциклопедия: пер. с англ. под ред. К. Фрея. – Л.: Недра, 1985. — 512 с.
97. Манжуров И. Л., Лежанин В. Л. Многофакторная оценка влияния окружающей среды на развитие онкологических заболеваний / И. Л. Манжуров, В. Л. Лежанин // Экология человека. – 2015. – № 1. – с. 3-9.
98. Медведская О. О. Исследования комплексного влияния металлургических предприятий на экологическое состояние г. Новокузнецка / О. О. Медведская // Записки Горного института. – 2009. –Т. 181. – с. 173-175.
99. Миркин Б.М., Розенберг Г.С. Толковый словарь современной фитоценологии / Б. М. Миркин, Г. С. Розенберг. – М.: Наука, 1983. – 134 с.
- 100.Мирошникова Л. К. Аномалии циркония в околоинтрузивных ореолах талнахского интрузива / Л. К. Мирошникова // Вестник ИрГТУ. – 2010. – № 6, (46). – с. 66-71.
- 101.Михальчук А.А. и др. Статистический анализ эколого-геохимической информации / А. А. Михальчук, Е. Г. Языков, В. В. Ершов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 235 с.
- 102.МУК 4.1.1483-03Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: Методические указания. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 56 с.
- 103.Муниципальная программа “Модернизация здравоохранения муниципального образования город Норильск” на 2011-2012 годы / Норильск, 2011. – 74 с.

104. Наркович Д. В. Элементный состав волос детей как индикатор природно-техногенной обстановки территории (на примере Томской области) : автореф. дис. ... канд. г.-м. наук: 25.00.36 / Наркович Дина Владимировна. – Томск, 2012. – 21 с.
105. Нестеров Е. М. и др. Мониторинг Поведения тяжелых металлов в снежном и почвенном покровах центральной части Санкт-Петербурга / Е. М. Нестеров, Л. М. Зарина, М. А. Пискунова // Вестник Московского государственного областного университета. – 2009. – № 1. – с. 27-34.
106. Ньюман У., Ньюман М. Минеральный обмен кости / У. Ньюман, М. Ньюман, пер. с англ. О. Я. Терещенко, Л. Т. Туточкиной ; под ред. Н. Н. Демина. – М., 1961. – 270 с.
107. Основные показатели охраны окружающей среды: статистический бюллетень. / Москва: Федеральная служба государственной статистика (Росстат), 2013. – 113 с.
108. Пасынкова М. В. Влияние дымогазовых выбросов предприятий цветной металлургии на окружающую среду / М. В. Пасынкова // Растения и промышленная среда. – 1979. – № 6. – С. 5-22.
109. Падерин П.Г. и др., Опережающие геофизические исследования в пределах Хантайско-Рыбнинского поднятия с целью оценки перспектив медно-никелевого оруденения. / П. Г. Падерин, А. Н. Онищенко, Ф. Д. Лазарев, П. В. Кирплюк и др. СПб: ОФ ФГУП ВСЕГЕИ, 2014.
110. Полиенко А. К. Особенности онтогении почечных камней: Автореф. дисс. ... канд. г.-м. наук / Полиенко Александр Константинович. – Томск, 1986. – 21 с.
111. Петракова Н. В. Влияние условий спекания нанопорошков гидроксилпатита на формирование микроструктуры и свойств керамики: Автореф. дисс. ... канд. т. наук: 05.17.11/ Петракова Наталия Валерьевна. – Москва, 2014. – 24с.
112. Прохончуков А.А. и др. Гомеостаз костной ткани в норме и при экстремальном воздействии. / А. А. Прохончуков, Н. А. Жижина, Р. А. Тигранян. – М.:Наука, 1984. – 200с.
113. Пучков Л. А., Воробьев А. Е. Человек и биосфера: вхождение в техносферу / Л. А. Пучков, А. Е. Воробьев. – М: Издательство Московского государственного университета, 2000. –342 с.
114. Оганесян М. Г. Комплексное воздействие факторов окружающей среды как фон развития онкологических заболеваний / М. Г. Оганесян // Проблемы общественного здоровья и реформирование здравоохранения. – 2014. – № 5. – с. 12-13.
115. Рахманин Ю. А., Леванчук А. В. Количественная пространственно-временная оценка загрязняющих веществ, поступающих в атмосферный воздух в результате

- сгорания топлива автомобильного транспорта / Ю. А. Рахманин, А. В. Леванчук // Гигиена и санитария. – 2016. – №11(95). – с. 1021-1024.
- 116.Резниченко А. В. и др. Влияние загрязнения окружающей среды на стоматологическую заболеваемость детей Санкт-Петербурга / А. В. Резниченко, А. Ю. Щербакова, Б. Т. Мороз, Д. А. Кузьмина // Вестник Новгородского государственного университета Им. Ярослава Мудрого. – 2015. – № 2, (85). – с. 89-92.
- 117.Рихванов Л. П. и др. К геохимии живого вещества / Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, Т. Н. Игнатова // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (19–21 октября 2006 г.) г. Семипалатинск, Р. Казахстан. – 2006.– Т. 1. – С. 19–40.
- 118.Рихванов Л. П. и др. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения. / Л.П. Рихванов, Е.Г. Языков, Ю.И. Сухих, Н.В Барановская и др. – Томск : Курсив, 2006. – 216 с.
- 119.Рихванов Л. П. и др. Химический элементный состав органов и тканей человека и его экологическое значение / Л. П. Рихванов, Т. Н. Игнатова, Н. В. Барановская // Геохимия. – 2011. – № 7 . – С. 779-784.
- 120.Рихванов Л. П. и др. Минералого-геохимический состав зольного остатка организма человека г. Норильска как возможный индикатор элементного состава среды обитания / Л. П. Рихванов, М. А. Дериглазова, Н. В. Барановская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017 – № 9 (328). – с. 67–81.
- 121.Рихванов Л. П. Дериглазова М. А. Минеральный состав зольного остатка организма человека как отражение геохимических особенностей среды проживания / Л. П. Рихванов, М. А. Дериглазова // Сборник материалов Юбилейного съезда Российского минералогического общества 200 лет РМО, Санкт-Петербург. – 2017. – с. 380-382.
- 122.Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов / А. К. Русанов. – М-Л: Госгеолыздат, 1948. – 387 с.
- 123.Севостьянова О.А., Полиенко А.К. Геохимические особенности минерального состава мочевых камней и их связь с экологическим состоянием среды обитания / О. А. Севостьянова, А. К. Полиенко // Актуальные проблемы экологии. Сборник научных трудов. СГМУ. – 2004. – № 3. – С. 480–481.
- 124.Селезнев А. А. Эколого-геохимическая оценка состояния урбанизированной среды на основе исследования отложений пониженных участков микрорельефа (на

- примере г. Екатеринбурга): автореф. дис. ... канд. г.- м.наук: 25.00.36 / Селезнев Андриан Анатольевич. – Екатеринбург, 2015. – 24 с.
- 125.Силаев В. И. и др. Микростроение и минералого-геохимические свойства типичных конкрементов человека / В. И. Силаев, А. В. Кокин, А. В. Слюсарь, Ю. В. Попов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2017. – № 8. – с. 23 -35
- 126.Скальный А. А. и др. Сравнительный анализ информативности диагностических биосубстратов (сыворотка крови, шерсть) при определении элементного статуса экспериментальных животных / А.А. Скальный, М.В. Мелихова, Е.Ю. Бонитенко, А.В. Скальный, М.Г. Скальная, С.А. Мирошников // Микроэлементы в медицине. – 2016. – №1(17). – с. 38-44.
- 127.Скальный А. В. Оценка и коррекция элементного состава населения – перспективное направление отечественного здравоохранения и экологического мониторинга / А. В. Скальный // Микроэлементы в медицине. – 2018. – №1 (19). – с. 5-3.
- 128.Скоблин А. П., Белоус А. М. Микроэлементы в костной ткани / А. П. Скоблин, А. М. Белоус. – Москва: Медицина. – 1968. – 231 с.
- 129.Сокол Э. В. И др. Микроэлементный состав нефролитов как маркер воздействия окружающей среды на человека / Э. В. Сокол, Е. Н. Нигматулина, А. Ю. Чиглинцев, Д. Ю. Нохрин, Н. В. Максимова, А. В. Дарьин, К. В. Золотарев // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2007. – №2. – с 151-163.
- 130.Сокол Э. В. Металлические частицы в почечных камнях как индикатор профессиональной деятельности пациентов / Э. В. Сокол // Минералогия техногенеза –2004. – Миасс: УрО РАН. – с.105-115.
- 131.Справочник по редким металлам / Пер. с англ. Под редакцией В. Е. Плющева. – М: Мир, 1965 г. – 946 с.
- 132.Суханов С. Г., Горбачев А. П. Региональные особенности микроэлементного состава биосубстратов у жителей северо-западного региона России / С. Г. Суханов, А. П. Горбачев // Микроэлементы в медицине. – № 2(18). – с. 10-16.
- 133.Сусликов, В. Л. Геохимическая экология болезней : в 3 т. Т. 1 : Диалектика биосферы и нообиосферы / В. Л. Сусликов. – Москва : Гелиос АРВ, 1999. – 409 с.
- 134.Тёрек Т. и др. Эмиссионный спектральный анализ в 2 частях. Часть 1 / Т. Тёрек, Й. Мика, Э. Гегуш. – М: Изд-во «Мир», 1982. – 280 с.

135. Уфимцева М. Д., Терехина Н. В. Эколого-геохимическая оценка состояния почв исторического центра Санкт-Петербурга / М. Д. Уфимцева, Н. В. Терехина // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2014. – № 2, с. 122-136.
136. Флеровский И. А. О комплексном изучении состава мочевых камней / И. А. Флеровский // Урология и нефрология. – 1965. – № 4. – с. 3-8.
137. Фронтасьева М. В. Нейтронный активационный анализ в науках о жизни / М. В. Фронтасьева // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2011. – № 2 (42). – с. 636-701.
138. Цегельник Э. Элемент с неба. Церий / Э. Цегельник // Атомная стратегия. – 2006. – №3(21). – с. 19-21.
139. Циммерманн М. Микроэлементы в медицине (по Бургерштайну) / М. Циммерманн Пер. с нем. – М.: Арнебия, 2006. – 288 с.
140. Человек. Медико-биологические данные: Докл. рабочей группы ком. 2 МКРЗ по условному человеку / Перевод с англ. Ю.Д. Парфенова. – Москва : Медицина, 1977. – 496 с.
141. Черкасова А.В. Уровская болезнь животных / А. В. Черкасова // Эндемические болезни. – М.: Колос, 1968. – 146 с.
142. Черненькая Е. В. Динамика изменения элементного состава природной среды по данным изучения гербарных и современных сборов растений юга Сибири : автореф. дисс. ... канд. г.-м. наук: 25.00.36 / Черненькая Елена Владимировна. – Томск, 2016. – 22 с.
143. Чернявский Г. В., Шамрай И. А. Геологическое строение Ростовской и сопредельных областей / Г. В. Чернявский, И. А. Шамрай. – Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1972. – 204 с.
144. Численность и миграция населения Санкт-Петербурга и Ленинградской области в 2017 году. Статистический бюллетень / Петростат, Санкт-Петербург, 2018. – 114 с.
145. Шаров Г. Н. и др. Рудный потенциал юга Западной Сибири / Г. Н. Шаров, Е. Н. Трибунский, А. В. Зябкин // Руды и металлы. – 1998. – №2. – с. 5-15.
146. Шахова Т. С. Влияние нефтеперерабатывающих заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий по данным изучения снегового покрова (На примере гг. Омск, Ачинск, Павлодар): Дисс. ... канд. г.-м. наук: 25.00.36 / Шахова Татьяна Сергеевна. – Томск, 2018. – 192 с.
147. Шишкина Д. Ю. Тяжёлые металлы в почвах Ростова-на-Дону / Д. Ю. Шишкина. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – 98 с.

148. Шишкина Ю.Д., Белая Т. Г. Эколого-геохимическая оценка почвенного покрова октябрьского района Ростова-на-Дону / Ю.Д. Шишкина, Т. Г. Белая // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2016. – № 3, с. 110 -115.
149. Шпирт М. Я. И др. Закономерности поведения малых элементов в процессе переработки углей / М. Я. Шпирт, И. Х. Володарский, Л. А. Зекель // Российский химический журнал. – № 5(38). – 1994. – с. 43-47.
150. Шугалей И. В. и др. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы / И.В. Шугалей, А. В. Гарабаджиу, М. А. Илюшин, А. М. Судариков // Экологическая химия. – 2012. – 3 (21). – с. 172-186.
151. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2017 году» / Под редакцией Гончарова В. Г., Фишкина М. В. – Ростов-на-Дону, 2018. – 368 с.
152. Юргенсон Г. А., Мироненко Г. А. Состав и строение желчных камней человека / Г. А. Юргенсон, Г. А. Мироненко // Клиническая медицина. – 1979. – № 3(57). – с. 73-79.
153. Языков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: Дисс. ... д-ра г.-м. наук: 25.00.36 / Языков Егор Григорьевич. – Томск, 2006. – 385 с.
154. Ялалтдинова А. Р. Элементный состав растительности как индикатор техногенного воздействия на территории г. Усть-Каменогорска : дис. ... канд. г.-м. наук : 25.00.36 / Ялалтдинова Альбина Рашидовна. – Томск, 2015. – 172 с.
155. Agget P. J Physiology and Metabolism of essential trace elements: an outline // Clinics in endocrinology and Metabolism. – 1985. –Vol. 14, № 3. – pp. 513-543.
156. Betts F et al. Bone mineralization / F. Betts, N. C. Blumenthal, A. S. Posner // J. Crystal Growth. – 1981. – vol. 53, № 1. – p.63-73.
157. Boskey A. Mineralization of bones and teeth // Elements. – 2007. – Vol. 3. – p. 385-391.
158. Brink H. M et al. Volatility of inorganic trace emissions from coal-fired boilers / H. M. Brink, P. T. Alerliesten, H. A. Vander Sloot, R. Meij // International Conference Coal Science. – Amsterdam/ – 1987/ – p. 865-869
159. Darrah T. H. et al Trace element composition of modern human bone // Medical geochemistry. Geological materials and health. – Springer. – 2013. – pp.167-191
160. Fourth National Report on human exposure to Environmental Chemicals. – Atlanta: Department of Health and Human Services, Center for disease control and prevention, 2009. – 520 p.
161. Fourth National Report on human exposure to Environmental Chemicals. Updated Tables – Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2017. – 640 p.

162. Fibini B, Fenoglio I Toxic potential of mineral dusts / B. Fibini, I. Fenoglio // *Elements*. – 2007. – Vol. 3. – pp. 407-414.
163. Gerhardsson et al. Cadmium, copper and zinc in tissues of deceased copper smelter workers/ L. Gerhardsson, V. Englyst, N.G. Lundström, S. Sandberg, G. Nordberg // *JtraceElemBiol*. – 2002. – № 4(16). – pp. 261—266.
164. Harkness J. S., Darrah T. H. From the crust to the cortical: the geochemistry of trace elements in human bone / J. S. Harkness, T. H. Darrah // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2019. – vol. 249. – pp. 76–94
165. Hursh J. B., Gates A. A. Body radium content of individuals with no known occupational exposure / J. B. Hursh, A. A. Gates // *Nucleonics*. – 1950. – 7 (1). – pp. 49-59.
166. Hursh J. B. Natural occurrence of radium in man and in waters in food. The measurement of body radioactivity // *Brit. Journal of radiol. Suppl*. – 1957. – Vol. 7. – pp.45-53.
167. Katzenberg M. A., Krouse H. R. Application of Stable Isotope Variation in Human Tissues to Problems in Identification / M. A. Katzenberg, H. R. Krouse // *Canadian Society of Forensic Science Journal*. – 1989. – Vol.22, №1. – pp. 7-19.
168. Kist A. A., Zhuk L. I. Human hair composition and the problems of global ecology / A.A. Kist, L.I. Zhuk. – Tashkent, USSR: Institute of Nuclear Physics of the Uzbek Academy of Sciences, 1991. – 60 p
169. Krebs A. T. The radioactivity of the human being / A. T. Krebs // *Science, New Series*. – 1954. – Vol. 119, No. 3092. – pp. 429-431.
170. Iyengar G. V. et al The elemental composition of human tissues and body fluids / G. V. Iyengar, W. E. Kollmer, H. J. Bowen. – Weinheim-New-York: Verlag. Chemie, 1978. – 151 p.
171. Lyubomirova V. et al Fractionation of traffic-emitted Ce, La and Zr in road dust // *Journal of Environment monitoring*. – 2011. – № 12. – pp. 1823-1830.
172. Liebscher K., Smith H. Essential and non-essential trace elements / K. Liebscher, H. Smith // *Archives of Environmental Health*. – 1968. – №2 (17). – pp. 881-890.
173. Limbeck A., Puls Ch. Particulate Emissions from On-Road Vehicles // *Urban Airborne particulate matter Origin, Chemistry. – Fate and Health Impacts*. – Springer, 2010, p. 63-79.
174. Marx S. K., McGowan H. A. Long-Distance Transport of Urban and Industrial Metals and Their Incorporation into the Environment: Sources, Transport Pathways and Historical Trends // *Urban Airborne particulate matter Origin, Chemistry. – Fate and Health Impacts*. – Springer, 2010, p.103-124.

175. Nakahara H., Nagame Y., Yoshizowa Y. et al Trace element analysis of human blood serum by neutron activation analysis // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1979. – Vol. 54, № 1-2. – p. 183-190
176. Palmer R. F., Queen F. B. Normal abundance of radium in cadavers from the Pacific Northwest. – 1956, USAEC report HW-31242
177. Pawlikowski M., Mineralizacja tkanek organizmu człowieka ja koefektstarzenia. (Mineralization of human tissues as effect of ageing)./ *Prace Spec, PTMin*. –1994. – Z. 5,– p. 196.
178. Pawlikowski M., Pfitzner R., Wachowiak J., Mineralization (calcification) of coronary arteries. // *Mat. MedicaPolona*. – 1994. – v. 26. –,pp. 3-8.
179. Pawlikowski M., Preliminary results of dissolution of human blood vessel mineralization // *Proceedings of 5th Int. Congr. on Applied Mineralogy in Mineral Industry*. Warsaw 2-5 June 1996. – 1998. – p. 497.
180. Pawlikowski M., Biomineralization of cancer tissues.// *20th Int. Symp. Molecular and Physiological Aspects of Regulatory Processes of the Organism*. Cracow. Ed. H. Lach. Wyd. Abaton. Kraków. – 2011. – pp. 190-191.
181. Ramavati M. et al Anthropogenic platinum, palladium and rhodium concentrations in road dusts from Hyderabad city, India // *Environmental Earth Science*. – 2011. – pp. 1085-1098.
182. Rikhvanov L. P. et al Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Human Body Ash Residue / L. P. Rikhvanov, N. V. Baranovskaya, M. A. Deriglazova, A. B. Strelnikova // *Procedia Chemistry*. – 2014 – Vol. 10, – pp. 454-459.
183. Rikhvanov L. P. et al Mineralogical and geochemical features of human body ash residue of spatially-localized technogenic system (Norilsk city) (Article number 012039) / L. P. Rikhvanov, M. A. Deriglazova, N. V. Baranovskaya, I. A. Matveenko // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – Vol. 43. – p. 1-7.
184. Schierl R. et al Urinary excretion of platinum from platinum industry workers/ R. Schierl, H-G Fries, C. Weyer, G. Fruhmann // *Occupational environmental medicine*. – 1998. – Vol. 55. – pp. 138-140.
185. Sievert R. M. // *Measurement of Gamma-radiation from the Human Body*, *Arkiv. Fysik.*, 3, 1951, pp. 337.
186. Skinner C. W. *Mineralogy of bone* // *Essentials of medical geology*. – Olle Selinus, Springer, Dordrecht, 2013 – p. 667-693.

187. Smith C. B. Smith D. A. An X-ray diffraction investigation on of age-related changes in the crystal structure of bone apatite / C. B. Smith D. A. Smith // *Calcified Tissue Res.* – 1976. – Vol. 22, № 2. – p. 219-226.
188. Smith R. D. The trace element chemistry of coal during combustion and the emission from coal-fired plants / R. D. Smith // *Progress of Energy Combustion Science.* – 1980. – Vol. 6. – p. 53-119.
189. Vassilev S. V et al An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter / S. V. Vassilev, D. Baxter, C. G Vassileva // *Fuel.* – 2013. – Vol. 112. – p. 391-449.
190. Vassilev S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification / S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva // *Fuel.* – 2013. – Vol. 105. – p. 40-76.
191. Vassilev S. V. et al. Trace element concentrations and associations in some biomass ashes / S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, D. Baxter // *Fuel.* – 2014. – Vol. 129. – pp. 292–313.
192. World Health organization Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide Summary of risk assessment / WHO, 2006. – 20 p.
193. Yamagata, Noboru The concentration of common cesium and Rubidium in human body // *Journal of radiation research.* – 1962. – Vol. 3-1. – pp. 9-30
194. Yoshinaga Jun et al Determination of trace element in Human liver and kidney inductively coupled plasma mass spectrometry/ Jun Yoshinaga, Nakazawa Minato, Tsuguyoshi Suzuki, Masatoshi Morita // *AnalytSci.* – 1989. – Vol. 5. – pp. 355-358.
195. Zarina L. et al. Ecological Geochemical Investigations of the Contents of Heavy Metals in the Snow Cover in the Saint-Petersburg Region with Application of GIS Technologies / L. Zarina, S. Lebedev, E. Nesterov // *International Journal of Chemical Engineering and Applications (IJCEA).* – 2011. – Vol. 2. – pp. 117–120.
196. Zipkin I. The inorganic composition of bones and teeth // *Biological Calcification.* – N.Y, 1970. – pp. 69-103.
197. Zhuk L. I et al Elemental blood composition of the inhabitants of Usbekistan / L. I. Zhuk, A. A. Kist, I. N. Mikholskaya et al // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 1988. – Vol. 120, № 2. – pp. 369-377.
198. Zhuk L.I. et al, Human hair neutron activation analysis: analysis on population level and mapping / L.I. Zhuk, A.A. Kist // *Czechoslov. J. Phys.* – 1999. – Vol. 49. – p. 339-346.

Электронные ресурсы

199. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) Качество атмосферного воздуха [Электронный ресурс] / ВОЗ. – 2018. – Режим доступа: [https://www.who.int/ru/newsroom/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/ru/newsroom/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health)
200. Карта воды России [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://watermap.zdorovieinfo.ru/karta-zagraznenii-pdk>
201. The 2015 World's Worst Pollution Problems report // World's Worst Pollution Problems. – 2015. – URL: <http://www.worstpolluted.org/2013-press-release.html>,