



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Юсупов Дмитрий Валерьевич

**МЕТОДОЛОГИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ
УРБАНИЗИРОВАННЫХ И ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ
НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДРЕВЕСНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

1.6.21 – Геоэкология

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научные консультанты: **Рихванов Леонид Петрович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор
Барановская Наталья Владимировна, доктор биологических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Гребенщикова Валентина Ивановна, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории экологической геохимии и эволюции геосистем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИГХ СО РАН), г. Иркутск.

Ермаков Вадим Викторович, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории биогеохимии окружающей среды Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук» (ГЕОХИ РАН), г. Москва.

Страховенко Вера Дмитриевна, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии и геохимии геолого-геофизического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ), г. Новосибирск.

Защита диссертации состоится «25» мая 2022 года в 13 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.29 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.29,
д.б.н., доцент



Барановская Наталья
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Обеспечение экологической безопасности населения городов от угроз, связанных с загрязнением окружающей среды – важнейшая проблема личности, общества, государства. Согласно «Стратегии экологической безопасности РФ на период до 2025 г.» к внутренним вызовам экологической безопасности России относятся: «наличие густонаселенных территорий, характеризующихся высокой степенью загрязнения окружающей среды и деградацией природных объектов; загрязнение атмосферного воздуха и водных объектов вследствие трансграничного переноса загрязняющих веществ; наличие значительного количества объектов накопленного вреда окружающей среде, в том числе территорий, подвергшихся радиоактивному и химическому загрязнению» (утверждена Указом Президента РФ от 19 апреля 2017 г. № 176). Для урбанизированных территорий актуальной задачей является поиск индикаторов экологической ситуации в связи с выработкой приоритетов экологической политики, решением экологических и экономических проблем.

Методы биогеохимической индикации (БГХИ) широко применяются в геоэкологической оценке состояния окружающей среды на урбанизированных, селитебных территориях (Н.С. Касимов, В.А. Алексеенко, М.С. Панин, М.Д. Уфимцева, Н.В. Терехина, М.Г. Опекунова, Н.В. Барановская, А.Р. Сибиркина и др.). Эти методы предусматривают синтез информации о среде обитания человека, реакциях живых организмов, их популяций, сообществ на геохимические и другие природные и антропогенные факторы воздействия. Биогеохимические подходы могут быть полезными для выявления зон риска, экологического бедствия и кризиса (Н.С. Касимов, В.Н. Башкин, В.В. Ермаков, Т.И. Моисеенко, Е.М. Коробова, С.Ф. Тютиков, Ю.Г. Таций).

Данные подходы базируются, с одной стороны, на научных достижениях и практическом опыте биогеохимических поисков рудных месторождений, отраженных в работах А.П. Виноградова, В.В. Поликарпочкина, С.М. Ткалича, Д.П. Малюги, А.Л. Ковалевского, П.В. Ивашова, В.А. Алексеенко и других геологов, а с другой стороны, – на концепциях: биогеохимических провинций (А.П. Виноградов, В.В. Ковальский, В.В. Ермаков, Е.М. Коробова, В.В. Добровольский и др.), биогеохимического мониторинга и экспертизы окружающей среды (П.В. Ивашов), развития эколого-геохимических исследований промышленных, урбанизированных территорий (Ю.Е. Саэт, Э.К. Буренков, Е.П. Янин, В.З. Фурсов, Л.П. Рихванов, Е.Г. Язиков, Н.В. Барановская и др.), критических нагрузок – концепции, основанной на биогеохимических принципах (В.Н. Башкин), а также на учениях о геохимии ландшафтов и геохимических барьерах (Б.Б. Польшов, А.И. Перельман, М.А. Глазовская, Н.С. Касимов, В.А. Алексеенко, Н.Е. Кошелева и др.).

Эколого-биогеохимические исследования урбанизированных территорий проводят ученые российских университетов: МГУ, МПГУ (г. Москва); СПбГУ, Горного университета (г. Санкт-Петербург); ЮФУ (г. Ростов-на-Дону); ТПУ (г. Томск); ДВФУ (г. Владивосток); отраслевых институтов ИМГРЭ, ВСЕГЕИ; академических институтов ГЕОХИ РАН (г. Москва), ИГМ СО РАН, ИПА СО

РАН (г. Новосибирск), ИВЭП СО РАН (г. Барнаул), ИОА СО РАН, ИМКЭС СО РАН (г. Томск), ИГХ СО РАН (г. Иркутск), ИПРЭК СО РАН (г. Чита), ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск), ИВЭП ДВО РАН (г. Хабаровск), а также других научно-исследовательских, образовательных и производственных организаций.

Существенными недостатками, ограничивающими применение методов БГХИ на современном этапе, являются:

- 1) недостаточность или отсутствие данных о содержании широкого спектра химических элементов (включая галогены, редкоземельные, радиоактивные, ртуть и др.) в депонирующих природных компонентах;
- 2) неполная статистическая достоверность и представительность выборок геохимических данных для объективной оценки экологического состояния урбанизированных территорий в региональном масштабе;
- 3) проблема административных границ при трансграничном переносе загрязняющих веществ, анализа (численного восстановления) мегаореолов загрязнения атмосферного воздуха промышленными источниками эмиссии;
- 4) проблема эталонов сравнения и поиска адекватных эколого-геохимических индикаторов состояния отдельных природных компонентов для геоэкологической оценки урбанизированных и горнорудных территорий;
- 5) проблема существующей системы нормативов, не способной в полной мере обеспечить экологическую безопасность, защитить окружающую среду от негативных воздействий природного и антропогенного характера.

Автор диссертации с 2013 г. проводил комплексные эколого-геохимические исследования в составе коллектива отделения геологии (кафедра геоэкологии и геохимии) в Томском политехническом университете (ТПУ), где используется уникальная инструментальная база, накоплен значительный опыт и фактический материал, позволивший выработать методологические подходы к проведению биогеохимической оценки состояния урбанизированных и горнопромышленных территорий со сложным характером техногенного воздействия, а также к организации биогеохимического мониторинга.

Цель работы – на основе системного подхода разработать и обосновать методологию биогеохимической индикации природных и техногенных факторов воздействия, аномалий химических элементов и минеральных образований посредством изучения листьев, кернa древесной растительности и сопряженных природных сред для геоэкологической оценки урбанизированных территорий.

Основные задачи:

1. Обосновать методические подходы к проведению биогеохимической индикации (выбор индикатора и индикатов – объектов индикации) для геоэкологической оценки промышленно урбанизированных территорий.
2. Оценить региональные средние содержания химических элементов в едином биообъекте (листьях тополя) на урбанизированных территориях, с учетом градации городов по численности и плотности населения.
3. Выявить особенности распределения и концентрирования химических элементов в листьях тополя на урбанизированных территориях под влиянием природных факторов среды (геологических, климатических и др.).

4. Выявить особенности распределения химических элементов в листьях тополя на урбанизированных территориях, установить биогеохимические индикаторы воздействия разнопрофильных промышленных предприятий на компоненты окружающей среды, главным образом на атмосферный воздух.

5. Изучить особенности элементного состава твердой дисперсной фазы в листьях тополя урбанизированных территорий и установить минералогические индикаторы влияния промышленных предприятий различных отраслей и комплексов на компоненты окружающей среды.

Объектом научного исследования является древесная растительность, аккумулирующая химические элементы, аэрозоли на урбанизированных территориях азиатской части России и Республики Казахстан (Акмолинская, Павлодарская и Восточно-Казахстанская области).

Предмет исследования – химический и минеральный составы листьев тополя (сезонного депонирующего аэрозоли компонента окружающей среды), механизмы миграции, источники поступления, устойчивость и изменение концентрации химических элементов в сопряженных природных средах.

Фактический материал и личный вклад автора. В основу диссертационной работы положены материалы полевых, лабораторных и камеральных работ, проведенных автором лично или под его руководством и совместно с сотрудниками отделения геологии (кафедра геоэкологии и геохимии) Томского политехнического университета и в сотрудничестве с коллегами из Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института водных и экологических проблем (ИВЭП) СО РАН, Института мониторинга климатических и экологических систем (ИМКЭС) СО РАН, Института вычислительной математики и математической геофизики (ИВМиМГ) СО РАН, Института геологии и природопользования (ИГиП) ДВО РАН, Института природных ресурсов, экологии и криологии (ИПРЭК) СО РАН.

Исследования охватывают период с 2012 г. по 2019 г., за который было отобрано и проанализировано 1688 проб листьев тополя на территории 65 городов Сибири, Дальнего Востока РФ, Казахстана, включая три города-миллионника (Омск, Новосибирск, Красноярск), 17 крупных (250-1000 тыс. чел. населения), 11 больших (100-250 тыс. чел.), 12 средних (50-100 тыс. чел.), 22 малых (меньше 50 тыс. чел.), с общим населением более 15,5 млн. человек.

Основные результаты получены при выполнении научных проектов, поддержанных РФФИ (№12-05-31523), РФФИ (№ 15-17-10011), ТПУ (ВИУ-PARIS VI_132/2014, ВИУ-ИПР-130/2017), в которых автор являлся руководителем или ответственным исполнителем.

Методы исследования и подходы. Проведенное исследование базировалось на комплексном подходе и включало анализ данных геологического строения, климатических условий, площадное опробование в масштабах 1:200000 – 1:100000, максимально полное изучение химического и минерального состава листьев древесных растений с применением методов математической статистики, численного анализа процессов рассеивания загрязнителей, термодинамических расчетов образования вторичных минералов.

Анализ элементного состава листьев тополя выполнялся в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ инструментальным нейтронно-активационным методом (ИНАА) по аттестованной методике (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ, аналитики А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская), методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (аналитик Н.В. Зарубина) в аккредитованном Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. Исследование минерального и химического состава листьев тополя осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа, рентгеноспектрального (аналитики Л.А. Дорохова, к.г.-м.н. С.С. Ильенок) и рентгенофазового (аналитик к.г.-м.н. Б.Р. Соктоев) методов анализа в международном инновационном научно-образовательном центре «Урановая геология» в ТПУ. Ртуть определялась атомно-абсорбционным методом в лаборатории микроэлементного анализа отделения геологии ТПУ (аналитики Е.М. Турсуналиева, к.г.-м.н. Е.Е. Ляпина). Авторадиография проведена на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (аналитик к.г.-м.н. А.С. Торопов). Анализ на содержание фтора выполнен потенциометрическим методом в лаборатории биогеохимии почв ИПА СО РАН (аналитик к.б.н. С.А. Худяев).

Научная новизна работы

1. Разработана и обоснована методология биогеохимической индикации геоэкологического состояния урбанизированных территорий с использованием элементного и минерального составов листьев тополя – сезонного депонирующего индикаторного объекта, сочетающая регулярную сеть опробования, комплекс современных аналитических лабораторных методов исследования вещества, методов многомерного статистического анализа данных, мониторинговые исследования на территориях со сложной техногенной нагрузкой, методы геохимического картирования, анализ пространственного распределения химических элементов с помощью интегральных показателей.

2. Получены новые достоверные данные о среднем региональном содержании 29 химических 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, Hg, Th, U) в одном эталонном объекте – листьях тополя на урбанизированных территориях, что позволяет проводить сравнительную эколого-биогеохимическую оценку состояния окружающей среды городов азиатской части России и Казахстана.

3. Установлена зависимость уровня среднего содержания ряда химических элементов от численности и плотности населения в городах и мегаполисах.

4. Выявлены региональные и локальные особенности распределения и соотношения химических элементов в листьях тополя в зависимости от экзогенных процессов, особенностей геологического строения, геохимической специализации, региональной минерализации, природно-климатических условий урбанизированных территорий Азиатской России.

5. Впервые оконтурена и описана Кулунда-Среднеиртышская бромная биогеохимическая субпровинция биосферы, включающая Кулундинскую и Северо-Казахскую бромные биогеохимические области.

6. По химическому составу золы листьев тополя на территории Горного Алтая и Восточно-Казахстанской области выявлен конформный трансграничный техногенный биогеохимический мегаореол рудной ассоциации элементов, источником эмиссии в атмосферу которых являются крупные горнодобывающие и металлургические предприятия городов Усть-Каменогорска и Риддера.

7. Определены специфичные индикаторные элементы и их отношения, формирующие локальные техногенные биогеохимические ореолы в листьях тополя в зонах воздействия предприятий уранодобывающей отрасли, ядерно-топливного цикла, нефтехимической переработки, топливно-энергетического комплекса, цветной металлургии, а также транспортной инфраструктуры.

8. Впервые описан механизм образования минералов флюорита и гипса в устьицах листьев тополя и биогеохимическая барьерообразующая роль кальция в нем в зоне влияния алюминиевого производства.

Практическая значимость

Разработанное методологическое направление может быть включено в программы экологического мониторинга, проводимого на трансграничных территориях соседних государств с использованием единой сети исследования, методики и технологии.

Полученные данные свидетельствуют о формировании атмогенных природно-техногенных биогеохимических полей и о необходимости разработки ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических элементов-поллютантов в растительных объектах для экологического мониторинга.

Проведенная эколого-биогеохимическая оценка урбанизированных территорий принята к сведению органами законодательной и исполнительной власти г. Новосибирска и Роспотребнадзора, она позволила определить масштабы воздействия и идентифицировать источники эмиссии.

Фактические данные исследования могут стать также методической основой для районирования урбанизированных территорий с опасным производством в других регионах России и за рубежом.

Материалы диссертационной работы используются в образовательном процессе в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, в рамках реализации учебных дисциплин «Методы исследования природной среды и экологический мониторинг», «Компьютерные технологии и статистические методы в экологии и природопользовании», «Основы биоминералогии», «Научно-исследовательская работа в семестре» магистратуры по направлению подготовки 05.04.06 «Экология и природопользование».

Защищаемые положения

1. Методология биогеохимической индикации на урбанизированных территориях основывается на системном анализе процесса депонирования химических и минеральных компонентов растительными объектами и включает геохимию отдельных элементов, изучение вещественного состава природных компонентов в сопоставимых пространственно-временных условиях комплексом прецизионных инструментальных методов с использованием методов многомерного статистического анализа, геохимического картирования;

учитывает средний региональный уровень содержаний химических элементов в едином биообъекте, показатели численности и плотности населения, интегральные оценки.

2. Биогеохимическим индикатором современных областей соленакопления на юге Западной Сибири является Br, аномальные концентрации которого связаны с Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинцией. Биогеохимические индикаторы петрологических и литологических факторов воздействия геологической среды на урбанизированных территориях – высоkozарядные, редкоземельные элементы и их индикаторные отношения. Территории, расположенные в экзолитодинамических зонах дефляции, переноса и аккумуляции эолового материала, характеризуются отношением $Zr/Ce < 0,5$.

3. Биогеохимическими индикаторами воздействия предприятий горнодобывающей и металлургической промышленности на Российско-Казахстанской трансграничной территории являются элементы: Zn, As, Sb, Hg, U, образующие региональный конформный биогеохимический ореол атмосферных выпадений. На юге Сибири, в районах размещения предприятий горно-металлургического, литейного производств, полигонов промышленных отходов, формируются локальные техногенные биогеохимические ореолы и потоки рассеяния Hg; ядерно-топливного цикла – U, с отношением $Th/U < 1$; алюминиевого производства – F; нефтепереработки – $La/Ce > 1$.

4. На промышленно-урбанизированных и горнорудных территориях, в районах размещения разнопрофильных производств, отмечается поступление в атмосферу специфических газообразных химических соединений и выпадение мелкодисперсных твердых частиц, которые депонируются и трансформируются на поверхности листьев древесной растительности. Минералогическими индикаторами воздействия предприятий уранодобывающей отрасли и ядерно-топливного цикла являются микрочастицы оксида и фторида урана, алюминиевых заводов – фторида и сульфата кальция, заводов по переработке алюминиевых сплавов – сульфида свинца, теплоэнергетики (ТЭС) – РЗЭ.

Достоверность защищаемых положений обеспечивается использованием современных концептуальных, теоретических, методических подходов и принципов биогеохимии, обширным фактическим материалом, полученным прецизионными методами в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам, с использованием статистических методов обработки аналитических данных, апробацией результатов работы в среде научно-производственной общественности на научных симпозиумах, конференциях, семинарах и публикацией результатов в рецензируемых периодических изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и (или) Web of Science.

Апробация. Основные положения и результаты исследований докладывались на Международной конференции «Аэрозоль и оптика атмосферы» в 2014 г. (ИФА РАН, г. Москва); XX, XXIII, XXIV, XXV конференциях (рабочей группе) «Аэрозоли Сибири» в 2013, 2016, 2017, 2018 гг.

(ИОА СО РАН, г. Томск); IX Международной биогеохимической школе «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» в 2015 г. (ИВЭП СО РАН, г. Барнаул); Международной конференции по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды ENVIROMIS в 2016 г. (ИМКЭС СО РАН, г. Томск); V и VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» в 2016 и 2021 гг. (ТПУ, г. Томск); V Международной научно-практической конференции «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» в 2017 г. (СевГУ, г. Севастополь); Всероссийской научно-практической конференции «Роль и место мелко- и среднемасштабных геохимических работ в системе геологического изучения недр» в 2018 г. (ИМГРЭ, г. Москва); VI Международном симпозиуме «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» в 2018 г. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург); научно-практической конференции с международным участием «Современные проблемы гигиены, токсикологии и медицины труда» в 2020 г. («Новосибирский НИИ гигиены»), XIV и XVII Международном научном конгрессе «Интерэкспо ГЕО-Сибирь» в 2018 и 2021 гг. (г. Новосибирск).

Публикации. Основное содержание и защищаемые научные положения диссертации отражены в 54 опубликованных работах (в том числе в одной коллективной монографии), из которых 16 статей – в рецензируемых журналах, индексируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и (или) Web of Science, а также 11 статей в научных изданиях, рекомендованных перечнем ВАК Минобрнауки РФ. Монография и статьи написаны в соавторстве с коллегами, которые не имеют возражений против защиты данной работы.

Структура, объем и содержание работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 532 наименования. Объем текста – 344 стр., количество таблиц – 50, рисунков – 104.

Во введении обосновывается актуальность проблемы диссертационного исследования, сформулированы цель, задачи, объект и предмет исследования, а также его научная новизна и практическая значимость, защищаемые положения, апробация результатов работы.

Глава 1 «*Концептуальные подходы к эколого-геохимической оценке состояния территорий*» посвящена теоретическим и концептуальным аспектам изучения природных и техногенных геохимических аномалий на урбанизированных территориях, проблемам нормирования загрязнения компонентов окружающей среды и поиска индикаторов антропогенного воздействия на окружающую среду в городах, а также современному развитию концепции биогеохимических провинций.

Глава 2 «*Методология биогеохимической индикации с использованием древесной растительности*» содержит обзор опыта использования керна и листьев деревьев в биогеохимическом мониторинге на природных, горнорудных и урбанизированных территориях; приводится обоснование выбора объекта исследования, методики проведения полевых работ, описание аналитических методов, обработки результатов, анализ опытно-методических работ.

Глава 3 «Биогеохимические индикаторы геологической среды» характеризует распределение Вг, РЗЭ и др. в листьях тополя и в сопряженных природных средах на урбанизированных территориях под влиянием природных ландшафтно-климатических, петрологических и литологических факторов.

Глава 4 «Биогеохимические индикаторы промышленного техногенеза» представляет элементы-индикаторы атмосферного выпадения загрязняющих веществ на российско-казахстанской трансграничной территории; описание техногенных биогеохимических аномалий F, Вг, Нg, U, РЗЭ и др. на урбанизированных территориях, в зонах влияния различных производств.

Глава 5 «Минералогические индикаторы промышленного техногенеза» – описание минералогических индикаторов техногенного воздействия на окружающую среду горнодобывающих и обогащательных предприятий, предприятий ядерно-топливного цикла, цветной металлургии, топливно-энергетического комплекса.

Заключение содержит основные выводы и практические рекомендации.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность научному консультанту д.г.-м.н., профессору, заслуженному деятелю науки РФ, заслуженному геологу РФ ныне покойному Леониду Петровичу Рихванову за идейное вдохновение автора, за чуткое научное руководство и внимание к подготовке работы. Леонид Петрович с 2013 г. и до последних дней своей жизни сопровождал научно-исследовательскую деятельность соискателя. Неоценимую моральную, организационную поддержку и помощь на всех этапах подготовки диссертации автору оказала научный консультант д.б.н., доцент Наталья Владимировна Барановская, что во многом способствовало завершению работы.

Автор благодарит за многолетнее плодотворное сотрудничество академика В.Г. Моисеенко, д.г.-м.н., профессора В.А. Степанова (научный руководитель кандидатской диссертации автора); за помощь в проведении полевых и лабораторных исследований, оформлении и обсуждении результатов к.г.-м.н. Ю.В. Робертуса; к.г.-м.н. Е.Е. Ляпину; д.ф.-м.н. В.Ф. Рапута; д.г.-м.н. В.Н. Удачина; д.х.н. Р.И. Крайденко; к.х.н. Н.А. Осипову; к.х.н В.И. Радомскую; к.б.н. Л.М. Павлову; к.г.-м.н. С.С. Ильенка; к.г.-м.н. Б.Р. Соктоева; к.г.-м.н., PhD А.Р. Ялалтдинову; к.г.-м.н. А.С. Торопова; к.г.-м.н. Т.С. Большунову; к.г.-м.н. А.М. Межибор; к.г.-м.н. Т.С. Шахову; к.г.-м.н., PhD А.И. Беляновскую; к.г.-м.н. М.А. Дериглазову; к.г.-м.н. А.Н. Злобину; к.г.-м.н., PhD Т.А. Братек; к.г.-м.н. Е.С. Эпову; к.г.н. М.А. Солодухину; к.г.-м.н. Л.В. Замана; к.м.н. Л.А. Михайлову.

Отдельная благодарность – к.г.-м.н. И.С. Соболеву за помощь в освоении методов статистического анализа геохимических данных. За проведение аналитических работ автор благодарит А.Ф. Судыко, Л.В. Богутскую, Е.М. Турсуналиеву, Л.А. Дорохову, без труда которых эта работа не могла бы состояться. Консультационную и организационную поддержку автору в выполнении и обсуждении работы оказали д.г.-м.н., профессор Е.Г. Язиков, д.г.-м.н., профессор С.И. Арбузов, д.г.-м.н., доцент Н.В. Гусева. Автор выражает признательность сотрудникам, аспирантам и магистрантам отделения геологии ИШПР ТПУ, проявившим интерес к этой работе.

ПЕРВОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Методология биогеохимической индикации на урбанизированных территориях основывается на системном анализе процесса депонирования химических и минеральных компонентов растительными объектами и включает геохимию отдельных элементов, изучение вещественного состава природных компонентов в сопоставимых пространственно-временных условиях комплексом прецизионных инструментальных методов с использованием методов многомерного статистического анализа, геохимического картирования; учитывает средний региональный уровень содержаний химических элементов в едином биообъекте, показатели численности и плотности населения, интегральные оценки.

Методологической базой решения проблем использования методов биогеохимической индикации служит системный подход:

1) биогеохимические исследования следует вести в комплексе с данными минералогических, геохимических, геофизических и других методов, учитывая интегральные показатели;

2) использовать единый биообъект на всей территории исследования (в настоящей работе это листья тополя); опробование выполнять по регулярной сети, в крупном и среднем масштабе работ, в максимально сжатые сроки;

3) отбор, подготовку и анализ проб необходимо проводить по единым аттестованным методикам, с использованием высокочувствительных методов анализа (ИНАА, ICP-MS, ICP-AES, ААА и др.), стандартных образцов сравнения, в аккредитованных лабораториях с внутренним и внешним аналитическим контролем; следует определять максимально возможный спектр химических элементов, включая редкоземельные и радиоактивные;

4) картографическую привязку точек осуществлять в единой системе координат, а построение карт, картосхем – с использованием современных специализированных программных продуктов;

5) применять методы статистической обработки аналитических данных, численного моделирования (численного анализа) процессов рассеивания поллютантов, с учетом природных и техногенных факторов.

При биогеохимическом мониторинге состояния окружающей среды урбанизированных территорий широко используются листья тополя (Bratec et al., 2019; Baslar et al., 2005; Kosheleva et al., 2016; Yusupov et al., 2020; Terekhina, Ufimtseva, 2020). Сорты, гибриды, клоны тополей повсеместно применялись для защитных и озеленительных насаждений в промышленных, селитебных и рекреационных зонах городов вследствие их устойчивости к задымлению, быстрого роста, высокой способности к газообмену и пылеподавлению.

Листья тополя, обладая морфологическими и анатомическими особенностями строения, относительно большой площадью поверхности, аккумулируют взвешенные микрочастицы и аэрозоли (Norouzi et al., 2015; Рихванов и др., 2015; Юсупов и др., 2016). Известно, что тополь (*Populus*

balsamifera L.) устойчив к газообразным и твердым фторидам (Baslar et al., 2005; Runova et al., 2012; Singh et al., 2013; Robertus et al., 2016; Gorka et al., 2020).

Полевые исследования проводились на территории 170 населенных пунктов, включая 65 городов, в азиатской части России и на северо-востоке Казахстана в период с 2013 г. по 2019 г. по единой методике. Отбор проб листьев осуществляли в период с августа по сентябрь: в крупных городах и городах-миллионниках – по регулярной сети 2×2 км; в малых и средних городах – 1×1 км. Отбор проб в каждом городе производился в течение одного дня, в ясную сухую погоду. Всего на урбанизированных территориях было отобрано 1688 проб листьев тополя, представленного тремя видами: черным (*Populus nigra* L.), душистым (*Populus suaveolens* Fisch.) и бальзамическим (*Populus balsamifera* L.), 90% всех проб приходится на листья тополя бальзамического.

Чтобы сохранить информацию о аэрозольной составляющей, пробы листьев не промывали водой, после отбора сушили в открытых крафт-пакетах при комнатной температуре в хорошо вентилируемом помещении.

Подготовка проб (N=1688) к инструментальному нейтронно-активационному анализу (ИНАА) заключалась в двухэтапной сухой минерализации (озолении) листьев (ГОСТ 26929-94). Методом ИНАА определяли содержание 28 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, U. Анализ проводили в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории (аттестат аккредитации №РА.RU.21АБ27) на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в Национальном исследовательском Томском политехническом университете по аттестованным методикам (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ). Расширенный спектр элементов в золе листьев (N=80) получен спектрометрическими методами с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES) в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток).

Содержание ртути в сухом веществе проб (N=1534) определяли методом атомной абсорбции на анализаторе ртути РА-915+ в комплекте с приставкой ПИРО-915+) фирмы «Люмэкс». Проводился контроль внутрилабораторной и внешней лабораторной прецизионности результатов. Внешний аналитический контроль соответствия качества результатов установленным требованиям осуществляли в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Результаты анализов элементного состава листьев сведены в базу данных. Проведен всесторонний анализ их с помощью инструментов программы Statistica. Рассчитывали основные статистические параметры, применяя корреляционный, кластерный, факторный (методом главных компонент) и дискриминантный анализы распределения ассоциаций химических элементов.

Распределение средних содержаний химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий подчиняется закону Кларка – Вернадского о повсеместном распространении элементов и правилу Оддо – Гаркинса о большей распространенности четных элементов по отношению к соседним нечетным в Периодической системе Д.И. Менделеева (рис. 1).

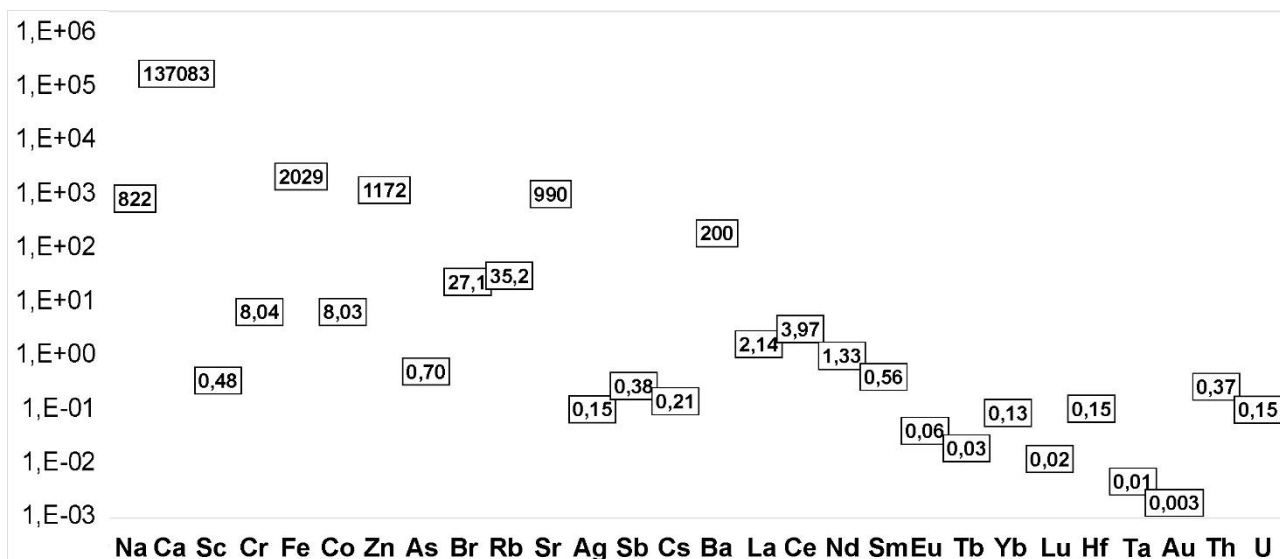


Рис. 1. Средние региональные содержания химических элементов в золе листьев тополя (в мг/кг) по данным ИНАА (медиана, N = 1688).

Среднее содержание Вг в золе листьев тополя во всей выборке (1688 проб) составило $56,5 \pm 2,1$ мг/кг (медиана – 30,6 мг/кг), при разбросе значений от 0,3 до 1730,1 мг/кг (Юсупов и др., 2021). Медианное значение принято за средний региональный уровень содержания Вг. Установлен логарифмически нормальный закон распределения содержания Вг в выборке.

Проверку соответствия распределения Вг и других элементов гипотезе логнормального закона производили по показателям асимметрии и эксцесса. За нижнее аномальное значение принято произведение среднего геометрического и стандартного множителя (Инструкция..., 1983). Нижнее аномальное содержание Вг составило – 103,4 мг/кг. Уровни накопления Вг в золе листьев тополя на исследованных территориях северо-востока Казахстана и азиатской части России показаны на рис. 2 А (Юсупов и др., 2021).

Распределение Th и U подчиняется логнормальному закону. Среднее геометрическое содержание Th в золе листьев тополя составило 0,37 г/т, при колебаниях 0,02–6,67 г/т; U – 0,27 г/т и разбросе от 0,03 до 12,2 г/т. Нижние аномальные содержания для Th 0,95 г/т, U – 0,70 г/т. Анализ характера распределения Th и U позволил провести радиогеохимическую типизацию урбанизированных территорий (рис. 2 Б).

Распределение Hg в листьях тополя на урбанизированных территориях юга Сибири и Дальнего Востока имеет в целом логнормальный характер. Ее содержание в совокупной выборке составляет 23,5 нг/г (медиана 23,2 нг/г), которое можно принять за среднее региональное. Повышенное содержание Hg в листьях тополя варьирует в пределах 36-75 нг/г, ее максимальные концентрации в зеленых листьях тополя достигают значений 1938 нг/г, в опаде – 2478 нг/г.

Для урбанизированных территорий, где отсутствуют производства с источниками эмиссии Hg, наименьший уровень среднего содержания Hg ($21 \pm 1,6$ нг/г) наблюдается в городах с населением менее 100 тыс. человек, наибольший ($34 \pm 5,6$ нг/г) – в городах-миллионниках (табл. 1).

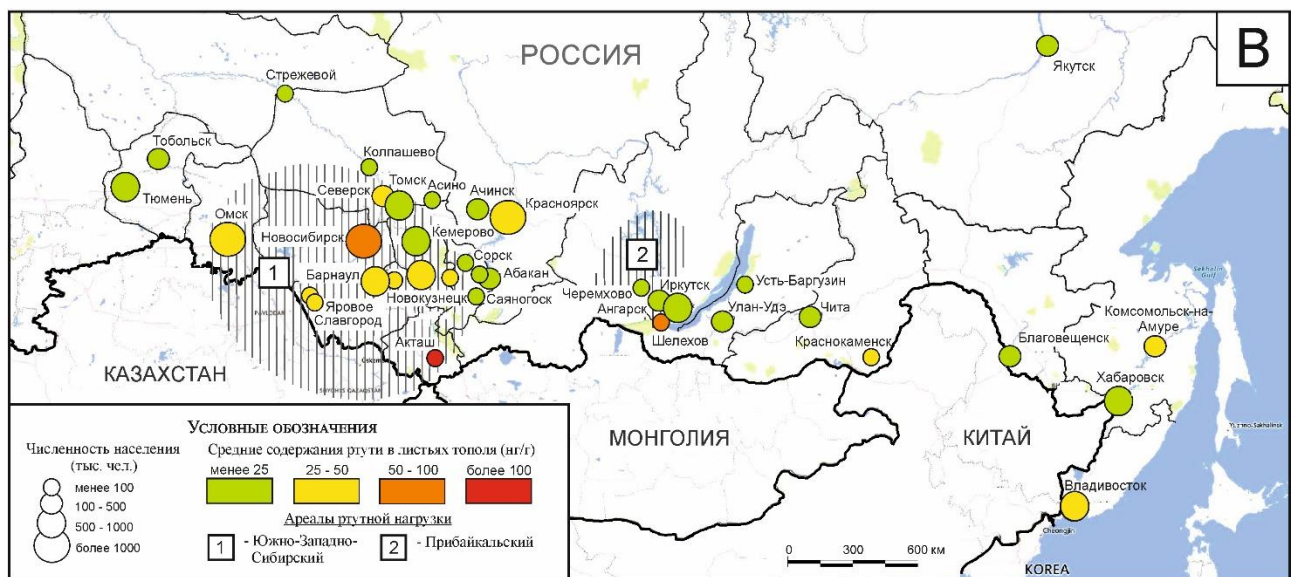
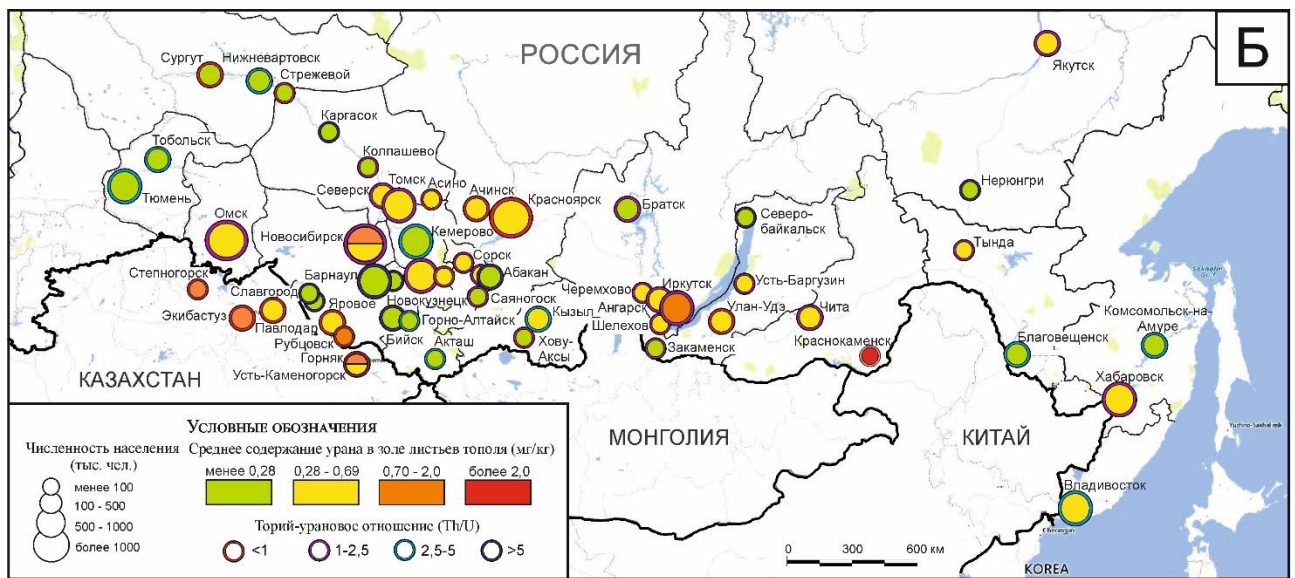
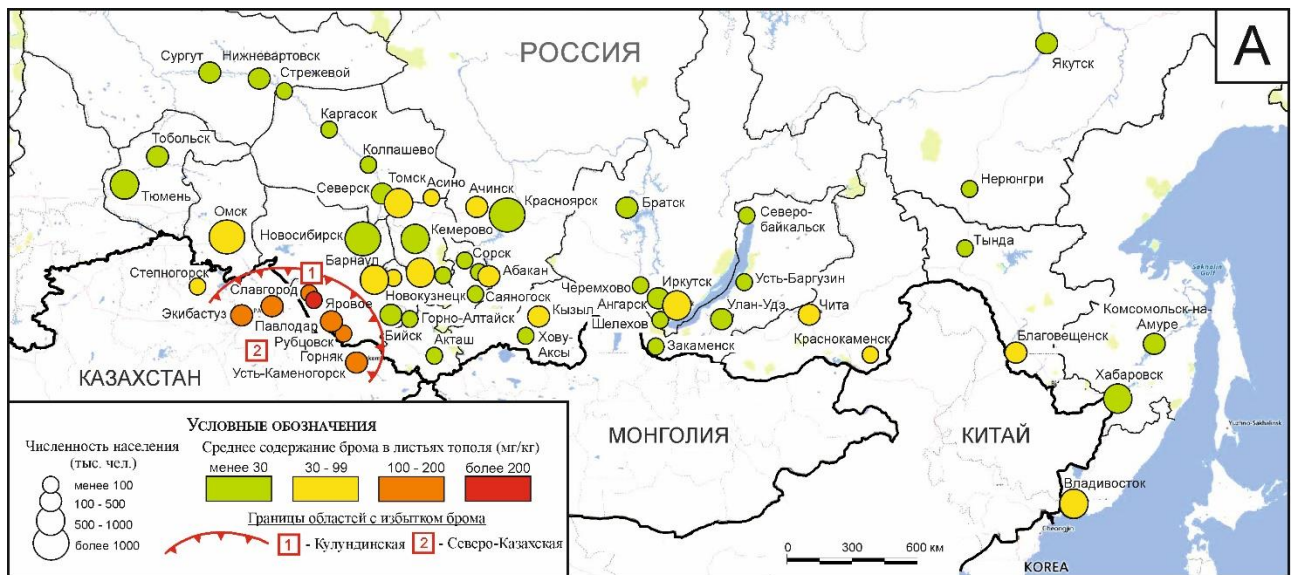


Рис. 2. Распределение среднего содержания Br (А), U и Th/U (Б), Hg (В) в листьях тополя на урбанизированных территориях Сибири и Дальнего Востока.

Таблица 1 – Содержание Hg в листьях тополя населенных пунктов (нг/г)

Группы городов с населением, тыс. чел.	Среднее	Медиана	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Менее 100	20,7 ± 1,6	20,2	5,8	28
100 – 500	22,6 ± 2,6	19,6	7,9	35
500 – 1000	23,9 ± 1,5	22,5	4,6	19
Более 1000	33,7 ± 5,6	28,6	12,5	37
В целом для населенных пунктов	25,2 ± 2,9	23,2	5,8	23

Анализ параметров распределения Hg в листьях тополя позволил ранжировать изученные населенные пункты юга Сибири и Дальнего Востока в порядке убывания ее медианного содержания. Максимальный уровень средних концентраций Hg (183 нг/г) наблюдается в листьях тополя в районе пос. Акташ в Республике Алтай. Второе место занимают Новосибирск и Шелехов (90 нг/г).

К группе с повышенным средним содержанием Hg ($K_k = 1,6 - 1,3$) в листьях тополя отнесены Славгород, Яровое, Краснокаменск, Северск и Барнаул. Локальные биогеохимические ореолы Hg выявлены (рис. 3) на территории Комсомольска-на-Амуре, Благовещенска и Читы (Юсупов и др., 2018).

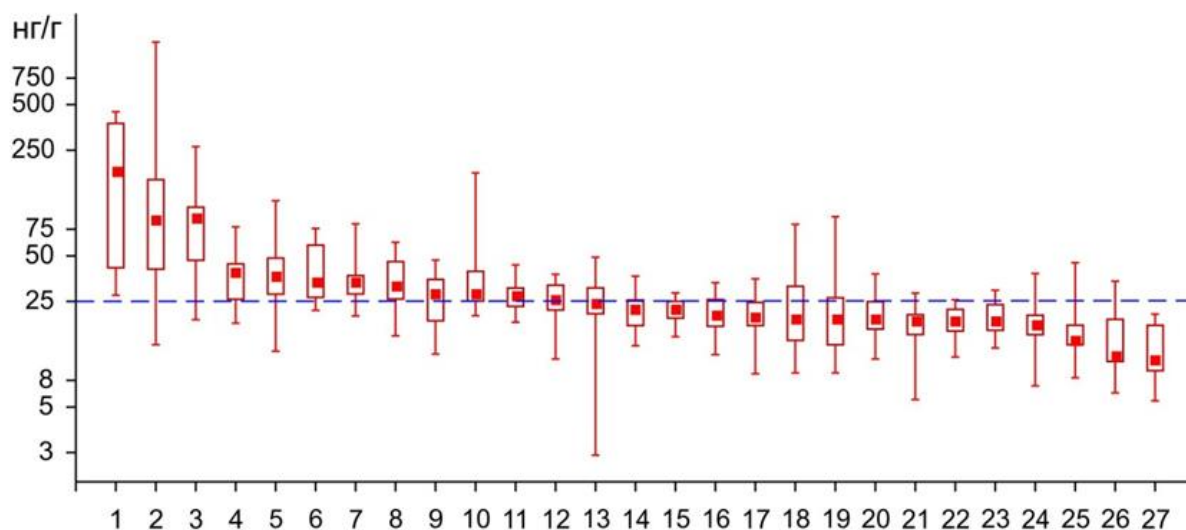


Рис. 3. Статистические параметры содержания Hg в листьях тополя в городах Сибири и Дальнего Востока. Условные обозначения: min-max, медиана, 25-75% квантили, пунктирная линия – средний уровень содержания Hg в листьях тополя урбанизированных территорий. Номера по порядку: 1 – Акташ, 2 – Новосибирск, 3 – Шелехов, 4 – Славгород, 5 – Краснокаменск, 6 – Яровое, 7 – Северск, 8 – Барнаул, 9 – Омск, 10 – Комсомольск-на-Амуре, 11 – Владивосток, 12 – Красноярск, 13 – Новокузнецк, 14 – Иркутск, 15 – Тюмень, 16 – Хабаровск, 17 – Абакан, 18 – Благовещенск, 19 – Чита, 20 – Томск, 21 – Улан-Удэ, 22 – Ачинск, 23 – Тобольск, 24 – Ангарск, 25 – Саяногорск, 26 – Кемерово, 27 – Якутск.

По полученным и литературным данным о содержании Hg в листьях тополя на урбанизированных территориях юга Сибири выделяются два района техногенной эмиссии Hg в окружающую среду регионального масштаба (рис. 2 В) – Южно-Западно-Сибирский и Прибайкальский (Юсупов и др., 2018).

Статистические параметры содержания ряда РЗЭ в золе листьев тополя урбанизированных территорий в целом для всей изученной территории представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Средний региональный уровень содержаний (мг/кг) некоторых РЗЭ в золе листьев тополя на урбанизированных территориях

РЗЭ	X	$\pm \lambda$	Me	$X_{\text{геом}}$	Ca	Min	Max	S	V
La	3,07	0,09	2,14	2,08	5,04	0,09	16,6	3,08	100
Ce	4,79	0,14	3,97	3,09	9,02	0,02	27,2	4,54	95
Nd	2,28	0,09	1,33	1,17	3,66	0,02	25,2	2,93	128
Sm	0,62	0,02	0,56	0,35	1,22	0,001	3,65	0,67	107
Eu	0,09	0,003	0,06	0,05	0,17	0,001	0,54	0,10	112
Tb	0,06	0,002	0,03	0,03	0,10	0,0002	0,52	0,07	120
Yb	0,16	0,005	0,13	0,11	0,29	0,002	0,81	0,15	93
Lu	0,03	0,001	0,02	0,02	0,05	0,0002	0,13	0,02	92

Примечание: РЗЭ – редкоземельные элементы; X – среднее арифметическое содержание (в мг/кг); $\pm \lambda$ – стандартная ошибка среднего; Me – медиана; $X_{\text{геом}}$ – среднее геометрическое; Ca – нижнее аномальное содержание; Min – минимальное содержание; Max – максимальное содержание; S – стандартное отклонение; V – коэффициент вариации (%), 1688 проб в выборке.

На вариационных диаграммах (рис. 4) продемонстрировано деление исследованных территорий в координатах La – РЗЭ и их индикаторных отношений (Yusupov et al., 2020).

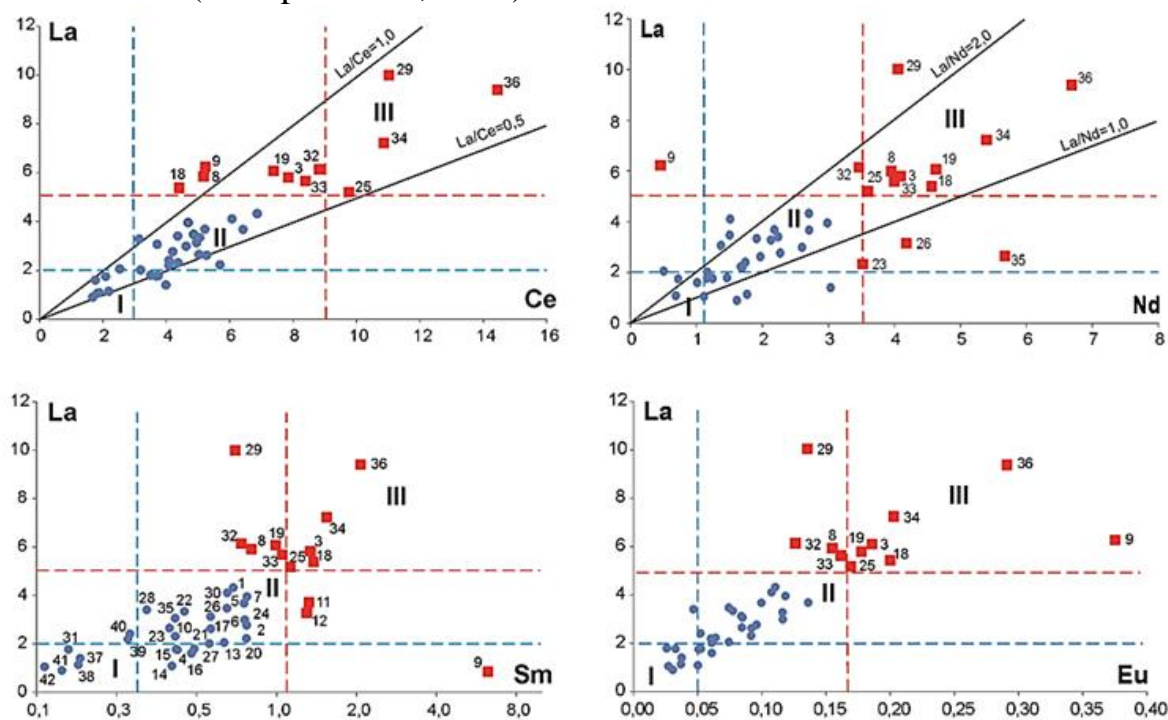


Рис. 4. Разделение территорий по соотношению РЗЭ (мг/кг) в золе листьев тополя. Условные обозначения: I – поле нижесредних региональных содержаний, II – поле надрегиональных средних содержаний, III – поле аномальных содержаний. Номера по порядку: 1 – Сургут, 2 – Нижневартовск, 3 – Тобольск, 4 – Тюмень, 5 – Омск, 5/1 – Омский НПЗ, 6 – Новосибирск, 7 – Томск, 8 – Северск, 9 – Колпашево, 10 – Асино, 11 – Барнаул, 12 – Новоалтайск, 13 – Горно-Алтайск, 14 – Республика Алтай, 15 –

Кемерово, 16 – Кемеровская обл., 17 – Новокузнецк, 18 – Мыски, 19 – Междуреченск, 20 – Красноярск, 21 – Ачинск, 22 – Сорск, 23 – Кызыл, 24 – Ангарск, 25 – Иркутск, 26 – Шелехов, 27 – Иркутская обл., 28 – Закаменск, 29 – Усть-Баргузин, 30 – Чита, 31 – Краснокаменск, 32 – Благовещенск, 33 – Хабаровск, 34 – Комсомольск-на-Амуре, 35 – Якутск, 36 – Владивосток, 37 – Степногорск, 38 – Экибастуз, 39 – Тараз, 40 – Павлодар, 41 – Актобе, 42 – Усть-Каменогорск.

Проведена сравнительная оценка среднего содержания элементов в листьях тополя урбанизированных территорий с одним из индикаторов интенсивности антропогенного воздействия городов. Установлена зависимость уровня среднего содержания ряда химических элементов (Na, Sc, Cr, Fe, As, Sb, Tb, Lu, Hf, Ta, U, Hg) от численности и плотности населения в городах (рис. 5).

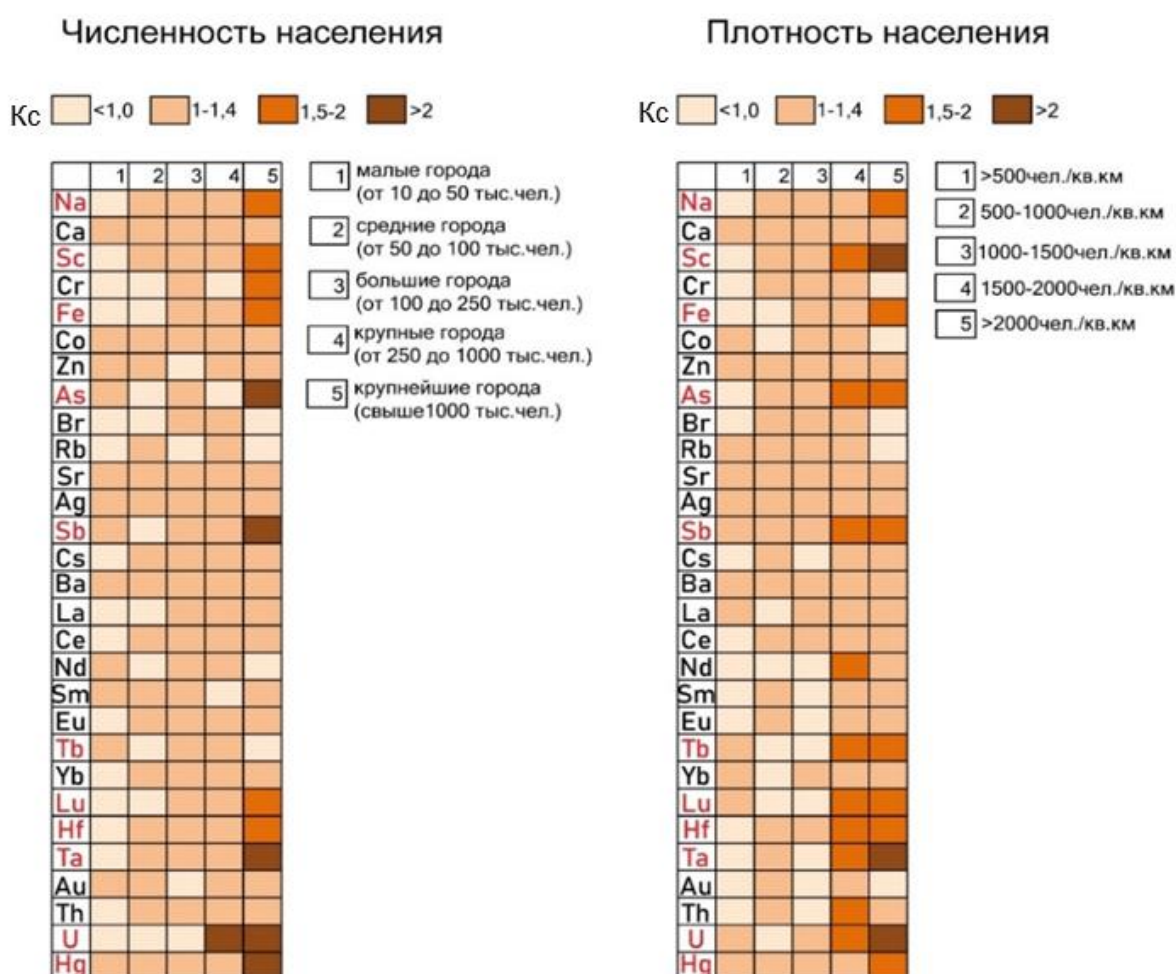


Рис. 5. Зависимость содержаний элементов в листьях тополя от численности и плотности населения в городах азиатской части России.

Для интегральной эколого-биогеохимической оценки урбанизированных территорий по суммарному содержанию химических элементов в листьях тополя применен аддитивный подход, рассчитывался показатель Agi по формуле (1):

$$Agi = \frac{\sum K_c(>1,0)}{n}, \quad (1)$$

где K_c – коэффициенты концентрации элементов $>1,0$; n – число таких элементов.

Данный показатель сравнивали с известным интегральным показателем воздействия на растительный покров – коэффициентом биогеохимической трансформации Zv (2) (Касимов и др., 2012; Сорокина, 2013; Власов, 2015):

$$Zv = \sum_1^{n_1} k_c + \sum_1^{n_2} k_p - (n_1 + n_2 - 1), \quad (2)$$

где K_c – коэффициент концентрации; K_p – коэффициент рассеяния; n_1 , n_2 – количество микроэлементов с $K_c > 1,0$ и с $K_p > 1,0$ соответственно.

Результат интегральной эколого-биогеохимической оценки на примере территории г. Хабаровска с использованием показателей Agi и Zv представлен на рис. 6. Судя по конфигурации ореолов относительно приоритетных источников выбросов в атмосферу, оба показателя сопоставимы и дают объективную оценку.

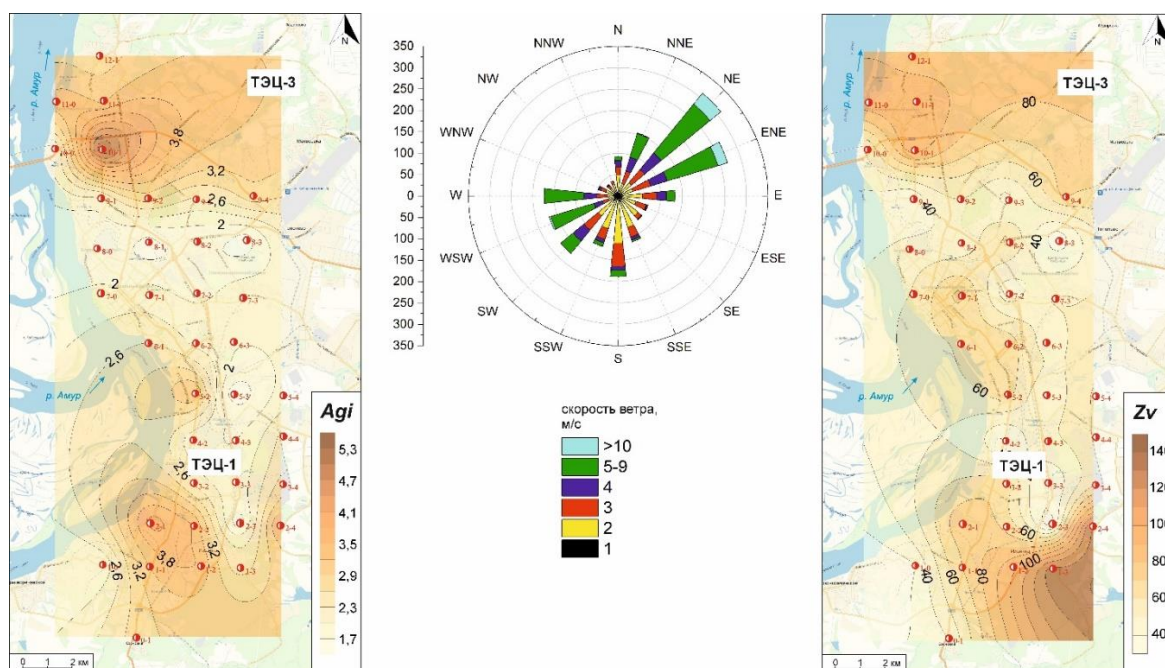


Рис. 6. Геоэкологическая оценка территории г. Хабаровска по интегральным биогеохимическим показателям Agi (слева) и Zv (справа).

Интегральная оценка урбанизированных территорий азиатской части России с использованием показателей Agi и Zv представлена на рис. 7 А, Б.

Важное значение имеет оценка концентрационных свойств биообъекта исследования в целом на определенной территории, выполненная с помощью расчета (3) коэффициента R (Шоу, 1969), применительно к цели работы:

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{k_i}{K_i} \right), \quad (3)$$

где k_i – среднее содержание (медiana) химических элементов (мг/кг) в золе листьев проб в выборке отдельной урбанизированной территории; K_i – среднее (региональное) содержание химических элементов (мг/кг) в золе листьев проб в совокупной выборке ($N=1688$); n – число элементов. При $R > 1$ происходит накопление (концентрирование) элементов, а при $R < 1$ – их рассеяние. Поэтому его также можно рассматривать в качестве интегрального показателя, определить градацию значений R и ранжировать территории (рис. 7 В).

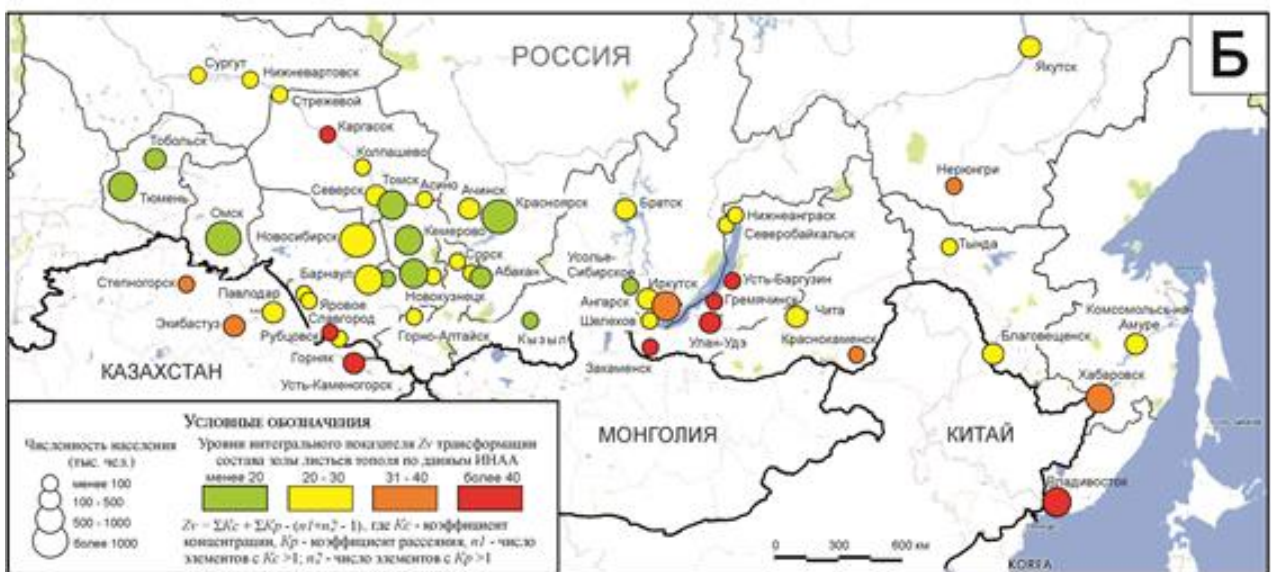


Рис. 7. Интегральная эколого-биогеохимическая оценка урбанизированных территорий азиатской части России и северо-востока Казахстана с использованием A_{gi} (А), Z_v (Б), R (В) в период 2013-2018 гг.

ВТОРОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Биогеохимическим индикатором современных областей соленакопления на юге Западной Сибири является Br, аномальные концентрации которого связаны с Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинцией. Биогеохимические индикаторы петрологических и литологических факторов воздействия геологической среды на урбанизированных территориях – высокочargedные, редкоземельные элементы и их индикаторные отношения. Территории, расположенные в экзолитодинамических зонах дефляции, переноса и аккумуляции эолового материала, характеризуются отношением $Zr/Ce < 0,5$.

Исследованы урбанизированные территории в степных аридных районах юга Западной Сибири и северо-востока Казахстана. Кулундинская степь занимает площадь около 100 тыс. км², имеет уникальную природную особенность – обилие (более 3 тыс.) бессточных озер, часть которых представлена озерными месторождениями солей. Промышленные запасы Br сосредоточены в трех месторождениях (млн. тонн): Кучукском – 0,079, Кулундинском – 0,164 и Большом Яровом – 0,040) (Геология СССР, 1982). Минерализация вод достигает 430 г/л при pH 7,2–9,9; главные их компоненты – хлориды, сульфаты натрия и магния, карбонат натрия и Br.

В озерных водах зафиксированы повышенные содержания (мг/л): Br – 820, В – 78, Li – 3,6, I – 6,3, As – 0,6, U – 4,1 (Isupov et al., 2016). Рапа оз. Большое Яровое – хлоридного натриево-магниевого состава с минерализацией 72,4 г/л. В рапе содержится 154 мг/л Br. Основная часть расходного баланса озер приходится на испарение, величина которого в период открытой воды составляет 350–600 мм, что почти вдвое превышает количество атмосферных осадков (250–300 мм) (Колпакова и др., 2015). Это указывает на природный фактор – рассеивание Br в приземном слое атмосферы под действием климатических условий (Юсупов и др., 2021).

Средние содержания Br выше нижнего аномального уровня зафиксированы на территориях приграничных городов Алтайского края (Славгород, Яровое, Рубцовск, Горняк) и сопредельных территориях Казахстана – Павлодарской (Экибастуз, Павлодар) и Восточно-Казахстанской областей (Усть-Каменогорск). Максимальное среднее и фактическое содержание Br установлено в г. Яровое – 393,0 и 1730,1 мг/кг соответственно (табл. 3).

Территории с аномальным средним уровнем содержания Br выделены в Кулундинскую и Северо-Казахскую биогеохимические области и объединены в Кулунда-Среднеиртышскую бромную субпровинцию (рис. 2 А).

Для оценки параметров (содержания спектра химических элементов), по которым группа выборок с аномальным содержанием Br отличается от других территорий, а также для их классификации применен дискриминантный анализ. По рассчитанным коэффициентам канонических переменных установлено, что все исследованные территории в пределах бромной биогеохимической субпровинции уверенно выделяются содержаниями Ca и Br (табл. 4).

Таблица 3 – Статистические параметры содержания Br (мг/кг) в золе листьев тополя территорий городов, выделенных в биогеохимическую субпровинцию

Территория / город	N	$X \pm \lambda$	X геом	Me	Min-Max	S	V
г. Горняк	16	124,8±20,5	103,9	112,9	48,7...323,3	81,9	66
г. Рубцовск	19	119,6±21,2	91,0	96,7	17,6...396,4	92,3	77
г. Славгород	12	114,2±16,1	100,7	112,8	36,1...214,0	55,7	49
г. Яровое	9	393,0±177,6	186,3	203,7	23,8...1730,1	532,8	136
г. Павлодар	27	144,1±12,5	129,7	135,6	47,5...279,8	64,9	45
г. Экибастуз	42	186,5±12,5	168,7	178,7	66,6...386,3	82,0	44
г. Усть-Каменогорск	101	128,7±8,2	110,9	110,8	21,1...630,9	81,5	63
Br БГХ субпровинция	226	150,0±9,2	121,4	124,4	17,6...1730,1	137,8	92
Юг Сибири и ДВ	1686	56,5±2,1	29,0	30,6	0,3...1730,1	85,8	152

Примечание: N – количество проб в выборке; $X \pm \lambda$ – среднее арифметическое \pm ошибка среднего; X геом – среднее геометрическое; Me – медиана; S – стандартное отклонение; V – коэффициент вариации (в %).

Таблица 4 – Факторная структурная матрица канонических переменных элементного состава золы листьев тополя на территории городов в пределах Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинции

Элемент	Каноническая переменная-1	Каноническая переменная-2	Элемент	Каноническая переменная-1	Каноническая переменная-2
Na	0,30	-0,30	Ba	-0,33	0,11
Ca	0,51	-0,20	La	0,36	0,49
Sc	-0,07	0,40	Ce	-0,34	-0,19
Cr	0,04	0,48	Nd	0,09	-0,02
Fe	0,25	-0,06	Sm	-0,79	-0,06
Co	-0,16	0,32	Eu	-0,05	-0,05
Zn	0,07	-0,23	Tb	-0,02	-0,23
As	-0,02	-0,71	Yb	0,07	-0,07
Br	-0,22	0,57	Lu	0,00	-0,10
Rb	0,13	-0,18	Hf	-0,18	0,00
Sr	-0,26	0,00	Ta	0,07	-0,08
Ag	-0,04	-0,03	Au	0,05	-0,12
Sb	0,33	-0,03	Th	-0,07	-0,36
Cs	0,28	0,12	U	-0,17	0,31

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные положительные значения канонических переменных для Ca и Br.

В пределах Кулунда-Среднеиртышской бромной субпровинции по значениям дискриминантной функции в координатах многомерных канонических переменных проведена классификация выборок городов Славгород (12), Яровое (9), Рубцовск (19), Горняк (16), Экибастуз (42), Павлодар (27), Усть-Каменогорск (101) с аномальным средним уровнем содержания Br (табл. 3). Результат дискриминантного анализа представлен на рис. 8.

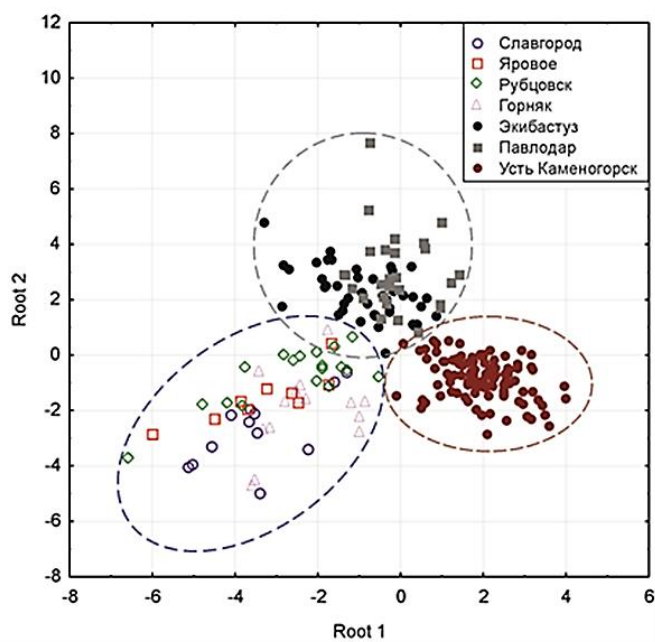


Рис. 8. Диаграмма дискриминантного анализа элементного состава золы листьев тополя территорий в пределах Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинции (Юсупов и др., 2021).

По химическому составу золы листьев тополя существенно различаются три группы городов: 1) Славгород, Яровое, Рубцовск, Горняк; 2) Экибастуз, Павлодар; 3) Усть-Каменогорск. Первая группа расположена на территории Кулундинской бромной биогеохимической области; вторая и третья – на территории Северо-Казахской бромной биогеохимической области.

В границах *Северо-Казахской бромной биогеохимической области*, на территории г. Экибастуз, среднее содержание Вг в золе листьев тополя (N=42) составляет $186,5 \pm 12,5$ мг/кг, максимальное – 386,3 мг/кг. Среднее содержание Вг в золе листьев тополя г. Экибастуз в 3,3 раза выше среднего регионального значения (табл. 3.). Вероятным источником эмиссии Вг в окружающую среду г. Экибастуз является открытая разработка угля (разрезы «Богатырь», «Восточный», «Северный») и выбросы крупнейших теплоэлектростанций ГРЭС-1 и ГРЭС-2, использующие угли Экибастузского и Майкубенского бассейнов. Угли месторождений – высокзолые (более 40%). 94% объемов мелкодисперсных выбросов в атмосферу приходится на эти две теплоэлектростанции. Максимальное содержание Вг в выборке (N=27) г. Павлодара составляет 279,8 мг/кг, среднее – $144,1 \pm 12,5$ мг/кг, что в 2,5 раза выше среднего регионального значения (табл. 3.). Спектр химических элементов указывает на возможное влияние угольных производств экибастузских ГРЭС-1 и ГРЭС-2 и ферросплавного завода г. Аксу (Шаймарданова и др., 2010).

Максимальное содержание Вг в выборке (101 проба) г. Усть-Каменогорск составляет 630,9 мг/кг, среднее – $128,7 \pm 8,2$ мг/кг, что в 2,3 раза выше среднего регионального значения (табл. 3.). Повышенные содержания Вг зафиксированы в районе действия титаномагниевого комбината и Согринской ТЭЦ.

Несмотря на наличие локальных аномалий техногенного генезиса, общей особенностью содержания Вг в выборках Северо-Казахской бромной области является невысокий коэффициент вариации (44–63%) при близких значениях средних и медианы (табл. 3.), что говорит об относительно однородном

распределении элемента. Этот факт свидетельствует о природно-техногенном его источнике в данной области (Юсупов и др., 2021).

Исследованиями охвачены трансрегиональные тектонические структуры (ТТС), имеющие различную геохимическую специализацию (рис. 9).



Рис. 9. Схема расположения изученных территорий относительно трансрегиональных тектонических структур с различной геохимической специализацией (по О.В. Петрову и др., 2013).

Условные обозначения: трансрегиональные тектонические структуры (цифры в кружках): 1 – Западно-Сибирская плита; 2 – Алтае-Саянская область; 3 – Сибирская плита; 4 – Байкало-Витимская область; 5 – Монголо-Охотская область; 6 – Сихотэ-Алинская область. Индексы геохимических ассоциаций элементов: С – сидерофильных; Х – халькофильных; Л – литофильных.

По усредненным данным кривых распределения РЗЭ, нормализованных по хондриту (рис. 10), высокими концентрациями заметно выделяется спектр РЗЭ Сихотэ-Алинской области, в геологическом строении которой принимают участие мезозойские складчатые сооружения и блоки позднекембрийского и раннепалеозойского возраста, сложенные вулканитами и гранитоидами известково-щелочной серии, а также впадины, заполненные мезозойскими и кайнозойскими отложениями. В составе последних в Приморье известна группа редкометалльно-буроугольных месторождений с высокими концентрациями лантаноидов, в качестве источников которых рассматриваются магматические породы (Вялов и др., 2012). В гранитах, обрамляющих Павловское редкометалльно-угольное месторождение, в большом количестве обнаружены: Се-монацит, La-Nd-Y бастнезит, ксенотим (Ильенок и др., 2019).

Наименьшие концентрации РЗЭ в золе листьев тополя относительно хондрита наблюдаются на территориях в границах Алтае-Саянской области. Эта область имеет сложное гетерогенное строение, многоэтапное, полициклическое развитие и, соответственно, сложный металлогенический облик. С ней связаны складчатые структуры Западного и Восточного Саяна, Тувы, Кузнецкого Алатау, Салаира, Горной Шории и Горного Алтая. График распределения РЗЭ для Западно-Сибирской плиты с мощным чехлом осадочных отложений абсолютно совпадает с кривой усредненного распределения РЗЭ по всем ТТС.

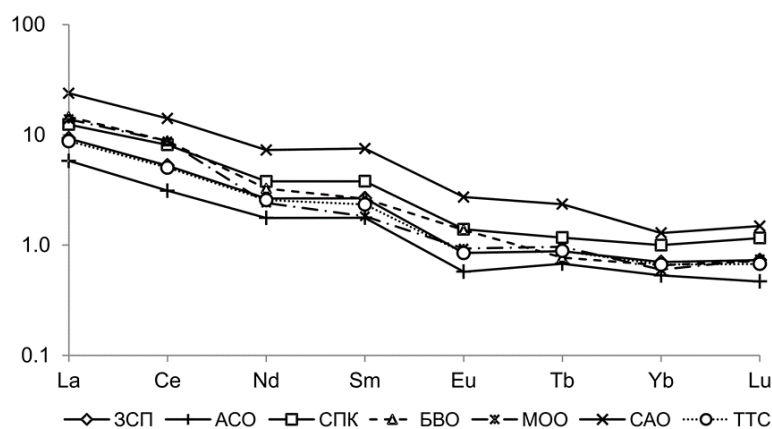


Рис. 10. Распределение нормализованных по хондриту РЗЭ в золе листьев тополя урбанизированных территорий в границах различных ТТС.

Условные обозначения: ЗСП – Западно-Сибирская плита; АСО – Алтае-Саянская область; СПК – Сибирская плита (кратон), БВО – Байкало-

Витимская область; МОО – Монголо-Охотская область; САО – Сихотэ-Алинская область; ТТС – Трансрегиональные тектонические структуры в целом.

Это следствие известного гомогенизирующего эффекта осадочных пород, приводящего к почти постоянному распределению РЗЭ и отражающего их содержание в верхней континентальной коре (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Таким образом, элементный состав листьев тополя наследует и отражает эту закономерность. Общим для всех ТТС является приближенно симметричный характер распределения РЗЭ в золе листьев тополя относительно хондрита, обогащение спектра легкими РЗЭ, субгоризонтальный тип спектра тяжелых РЗЭ, слабо выраженный европиевый минимум и положительный излом кривой у Sm на фоне Nd (Yusupov et al., 2020).

По конфигурации график согласуется с данными о том, что соотношение РЗЭ, представляющее средний состав осадочных пород и земной коры в целом, более обогащено легкими и среднетяжелыми лантаноидами – от La до Eu.

Геохимическая специализация отдельных урбанизированных территорий по РЗЭ проявляется при рассмотрении геохимических рядов элементов, ранжированных по коэффициентам концентрации (K_c) относительно среднего регионального уровня содержаний в порядке убывания их значений (табл. 5).

Наиболее весомое обогащение геохимического ряда легкими РЗЭ (особенно La) наблюдается в районе пос. Усть-Баргузин на восточном побережье оз. Байкал, и весьма вероятно, что обусловлено оно петрогенным фактором – составом позднепалеозойских известково-щелочных гранитов баргузинского комплекса, слагающих Баргузинский выступ Байкало-Витимской складчатой

области. Все щелочные массивы, как правило, обогащены легкими РЗЭ по сравнению с кларковым составом земной коры (Хэскин и др., 1968).

Высокие значения коэффициентов концентрации ($K_c > 3$) средних РЗЭ выявлены в Колпашеве (Eu), Тобольске (Tb), Владивостоке (Sm); повышенные ($K_c > 2$) – в Барнауле, Комсомольске-на-Амуре.

Таблица 5 – Геохимические ряды коэффициентов концентрации РЗЭ в золе листьев тополя некоторых урбанизированных территорий

Населенный пункт	Геохимический ряд							
Тобольск	Tb 3,20	Sm 2,36	Eu 2,05	Nd 1,95	La 1,91	Lu 1,78	Yb 1,73	Ce 1,71
Новосибирск	Lu 1,49	Eu 1,34	Sm 1,33	Yb 1,30	Nd 1,23	Tb 1,22	Ce 1,01	La 0,99
Барнаул	Sm 2,32	Yb 1,72	Lu 1,69	Eu 1,57	Tb 1,45	La 1,21	Ce 1,14	Nd 1,03
Иркутск	Yb 2,36	Lu 2,17	Ce 2,13	Sm 1,97	Eu 1,94	Tb 1,82	La 1,71	Nd 1,71
Усть-Баргузин	La 3,30	Tb 2,72	Ce 2,41	Nd 1,92	Lu 1,79	Eu 1,56	Sm 1,23	Yb 0,89
Благовещенск	Tb 2,04	La 2,02	Ce 1,93	Lu 1,75	Nd 1,64	Eu 1,46	Sm 1,30	Yb 1,28
Хабаровск	Nd 1,90	La 1,87	Eu 1,85	Sm 1,84	Ce 1,83	Tb 1,79	Yb 1,49	Lu 1,38
Комсомольск-на-Амуре	Sm 2,72	Tb 2,63	Nd 2,55	La 2,38	Ce 2,38	Eu 2,34	Lu 1,51	Yb 1,18
Владивосток	Sm 3,63	Lu 3,58	Tb 3,40	Eu 3,36	Nd 3,16	Ce 3,16	La 3,10	Yb 2,82

Примечание: жирным шрифтом выделены коэффициенты концентрации $> 1,5$.

Обогащение средними лантаноидами по отношению к более легким РЗЭ в сорбированных комплексах почв – результат выветривания пород.

Закономерная последовательность и наиболее полная представленность группы легких и средних РЗЭ со значимыми коэффициентами концентрации в начале геохимического ряда свидетельствуют о существенной роли мощных природных источников поступления и распределения РЗЭ на территории Тобольска, Северска, Благовещенска, Хабаровска, Комсомольска-на-Амуре и др.

Присутствие значимых коэффициентов концентрации тяжелых РЗЭ в начале геохимического ряда в Новосибирске, Барнауле, Ангарске, Иркутске, Владивостоке требует особого внимания. При условии тесной ассоциации Yb и Lu возможна такая роль природного фактора, когда преобладают темноцветные породообразующие (биотит, роговая обманка и др.) и акцессорные (циркон, ксенотим, гранат) минералы, обогащенные тяжелыми РЗЭ. Вероятно, это имеет место и на территории Иркутска (Китаев, Гребенщикова, 2014).

Во Владивостоке и его пригородах в речных водах установлено резкое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ, причем для Lu разница достигает одного порядка (Чудаев и др., 2015). В данной работе сообщается

также о появлении в воде фоновых рек южного и восточного Сихотэ-Алиня «нетипичных» аномалий Eu, Yb и других РЗЭ, происхождение которых труднообъяснимо с позиций техногенного фактора. Гранитоидные массивы Вознесенского террейна (Седанкинский и Островорусский) характеризуются повышенными концентрациями РЗЭ (Крук и др., 2018).

Исследовано влияние природных экзогенных процессов, в том числе эоловых, дефляции, в региональных и локальных потоках вещества. Урбанизированные территории на юге Сибири подвержены влиянию этих процессов. Здесь установлены экзодинамические зоны дефляции и потоки эоловой миграции вещества (Евсеева и др., 2020; Агафонов, 2002).

Процессы ветровой эрозии или дефляции приводят к рассеиванию, переносу и выпадению РЗЭ. В качестве индикатора, отражающего ветровое происхождение минеральной пыли, использовали соотношение Zr/Ce (рис. 11).

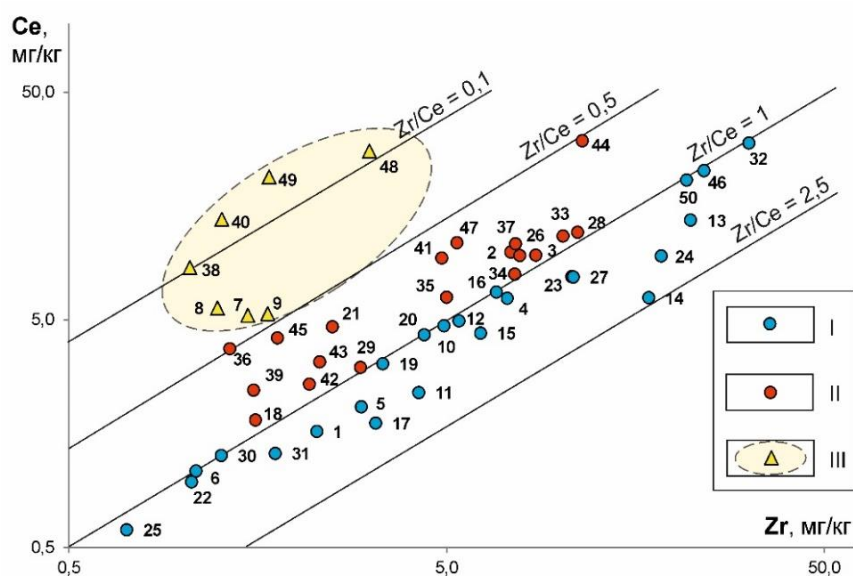


Рис. 11. Соотношение содержания Zr и Ce в золе листьев тополя на урбанизированных территориях (Yusupov et al., 2020).

Условные обозначения: I – территории с $Zr/Ce \geq 1$; II – территории с $Zr/Ce < 1$; III – территории с $Zr/Ce < 0,5$, находящиеся под воздействием природных экзогенных процессов (дефляции). Номера по

порядку: 1 – Тюмень, 2 – Тобольск, 3 – Омск, 4 – Новосибирск, 5 – Сургут, 6 – Нижневартовск, 7 – Стрежевой, 8 – Каргасок, 9 – Колпашево, 10 – Томск, 11 – Северск, 12 – Асино, 13 – Новокузнецк, 14 – Междуреченск, 15 – Белово, 16 – Барнаул, 17 – Заринск, 18 – Белокуриха, 19 – Бийск, 20 – Рубцовск, 21 – Горняк, 22 – Акташ, 23 – Красноярск, 24 – Ачинск, 25 – Саяногорск, 26 – Абакан, 27 – Черногорск, 28 – Сорск, 29 – Кызыл, 30 – Хову-Аксы, 31 – Братск, 32 – Иркутск, 33 – Ангарск, 34 – Шелехов, 35 – Слюдянка, 36 – Закаменск, 37 – Улан-Удэ, 38 – Северобайкальск, 39 – Нижнеангарск, 40 – Усть-Баргузин, 41 – Чита, 42 – район уровской эндемии в Забайкалье, 43 – Краснокаменск, 44 – Благовещенск, 45 – Тында, 46 – Якутск, 47 – Нерюнгри, 48 – Хабаровск, 49 – Комсомольск-на-Амуре, 50 – Владивосток.

Пылевой фактор, связанный с эоловыми процессами и формами рельефа, наиболее выражен в трех районах: 1) в долине среднего течения реки Обь (Колпашево, Каргасок, Стрежевой); 2) на побережье озера Байкал (Усть-Баргузин, Северобайкальск и др.); 3) в долине среднего и нижнего течения реки Амур (Хабаровск, Комсомольск-на-Амуре). На поверхности листьев тополя в этих районах обнаружены микрочастицы фосфатов РЗЭ, по составу близкие к монациту и к ксенотиму, а также циркона (Дорохова и др., 2020).

ТРЕТЬЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Биогеохимическими индикаторами воздействия предприятий горнодобывающей и металлургической промышленности на Российско-Казахстанской трансграничной территории являются элементы: Zn, Sb, As, Pb, Hg, U, образующие региональный конформный биогеохимический ореол атмосферных выпадений. На юге Сибири, в районах размещения предприятий горно-металлургического, литейного производств, полигонов промышленных отходов, формируются локальные техногенные биогеохимические ореолы и потоки рассеяния Hg; ядерно-топливного цикла – U, с отношением $Th/U < 1$; алюминиевого производства – F; нефтепереработки – La/Ce > 1.

Основные источники трансграничного загрязнения окружающей среды юга Западной Сибири расположены на территории Республики Казахстан (Государственный доклад..., 2016, Робертус и др., 2010). Одними из основных индустриальных центров, влияющих на территорию Алтая, являются города Усть-Каменогорск и Риддер, расположенные в Восточно-Казахстанской административной области (ВКО), металлургические и горнодобывающие предприятия которых ежегодно выбрасывают в атмосферу более 2 млн. тонн загрязняющих веществ. Следы их выбросов – на Алтае, в депонирующих загрязнение природных стратифицированных образованиях: это ледники, снеговой покров, годовые кольца деревьев, донные осадки и др. (Папина и др., 2007; Рихванов и др., 2008; Робертус и др., 2016).

Сравнение средних концентраций элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на изученной территории Алтая с их средним содержанием в г. Усть-Каменогорске показало, что в пределах города, особенно в районе свинцово-цинкового завода, для большинства элементов они заметно выше. Максимальное превышение отмечено для рудных элементов: Zn – 51,5 раза, Cd – 14,1, Sb – 9,1, As – 5,3 раза (табл. 6).

Таблица 6 – Содержание микроэлементов (мг/кг) в золе листьев тополя на территории г. Усть-Каменогорска и Алтая

Показатели	Микроэлементы							
	породные				рудные			
	Cr	Ce	Sr	Co	Zn	Cd	As	Sb
Среднее, Алтай	1,8	1,02	910	3,4	60	2,8	0,5	0,3
Региональный фон Алтая	1,0	0,5	500	2,0	20	0,7	0,1	0,05
Среднее/фон, ед.	1,8	2,0	1,8	1,7	3,0	4,0	5,0	6,0
Среднее, г. Усть-Каменогорск	2,9	1,87	1254	7,7	3090	39,3	2,5	2,1
г. Усть-Каменогорск/Алтай, ед.	1,6	1,8	2,5	2,3	51,5	14,0	5,0	7,0

На территории Алтая элементы Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, U в листьях тополя образуют конформные региональные биогеохимические ореолы (мегаореол) (рис. 12). Содержание рудных элементов в золе листьев тополя на площади мегаореола в 1,6-6 раз (в среднем в 3,5 раза) выше местного фона, при этом заметных различий в превышении фона для породообразующих элементов не наблюдается (Робертус и др., 2016).

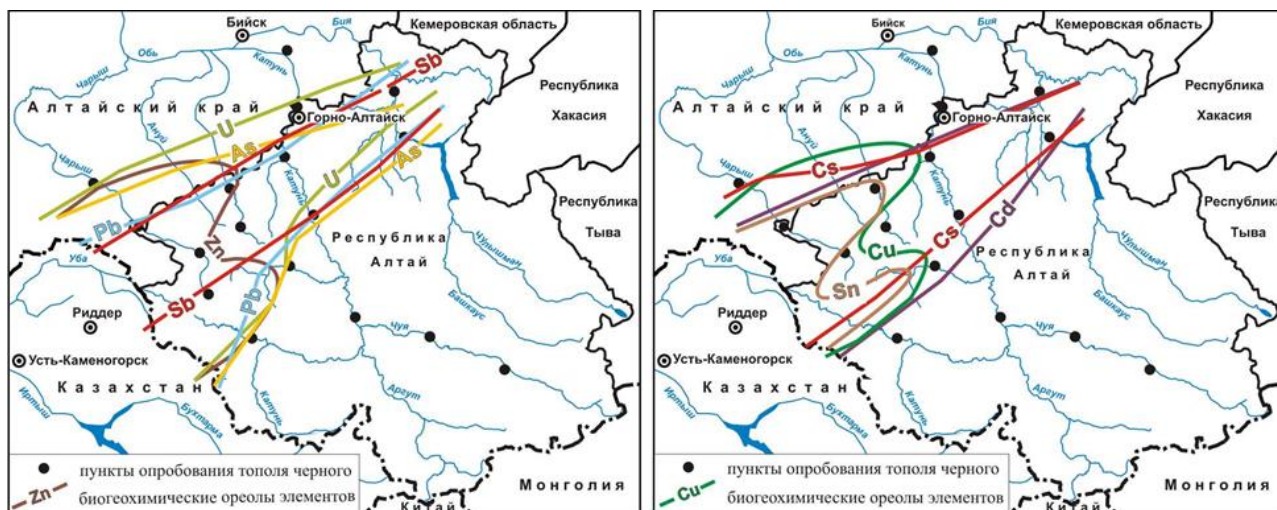


Рис. 12. Атмосферные биогеохимические ореолы трансграничного загрязнения на территории Алтая (Робертус и др., 2016).

Число корреляционных связей у рудных элементов в листьях тополя, как и в снеговой воде и пыли, в среднем в 2,2 раза меньше, чем у породообразующих элементов, что также указывает на обособленный характер поступления этих ассоциаций элементов на территорию Алтая (Робертус и др., 2020).

Продольная ось биогеохимического мегаореола совпадает с трансектой Усть-Каменогорск – Риддер – Усть-Кан – Артыбаш. Северо-западная граница мегаореола довольно отчетливая и в целом совпадает с административной границей Республики Алтай с Алтайским краем, а юго-восточная более расплывчатая, предположительно из-за влияния ветров западных и северо-западных румбов, преобладающих в теплый период года. Протяженность мегаореола загрязнения в пределах Алтая превышает 300 км, при средней ширине 100-120 км и площади более 30 тыс. км² (Робертус, Юсупов, 2020).

Таким образом биогеохимическими индикаторами трансграничного переноса выбросов металлургических и горнодобывающих предприятий ВКО на территорию Республики Алтай являются Zn, Sb, Cu, As, Cd, U.

Биогеохимические ореолы и потоки рассеяния ртути. Одним из примеров трансграничного переноса и выпадения элементов, служит распределение Hg в листьях тополя *Populus nigra* L. и в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* L. В районе г. Риддера содержание Hg находится на уровне 200-300 нг/г, при максимальном 659,3 нг/г. При этом биогеохимический ореол Hg развернут по розе ветров в сторону Алтая, где прослеживается (рис. 13) на уровне более 200 нг/г в лишайнике на камне (Робертус, Юсупов, 2020).

На юге Горного Алтая, в районе пос. Акташ, находится промышленная зона бывшего Акташского горно-металлургического предприятия (АГМП), которым в период 1942-1990 гг. отработано одноименное месторождение Hg, а до 2007 г. велась переработка ртутьсодержащих отходов. В результате передела ртутных руд и отходов на территории АГМП накопились значительные объемы минеральных шламов, содержащих Hg, As, Sb и др. Отбор листьев тополя был сопряжен с литохимическим потоком рассеяния Hg (Робертус и др., 2015).

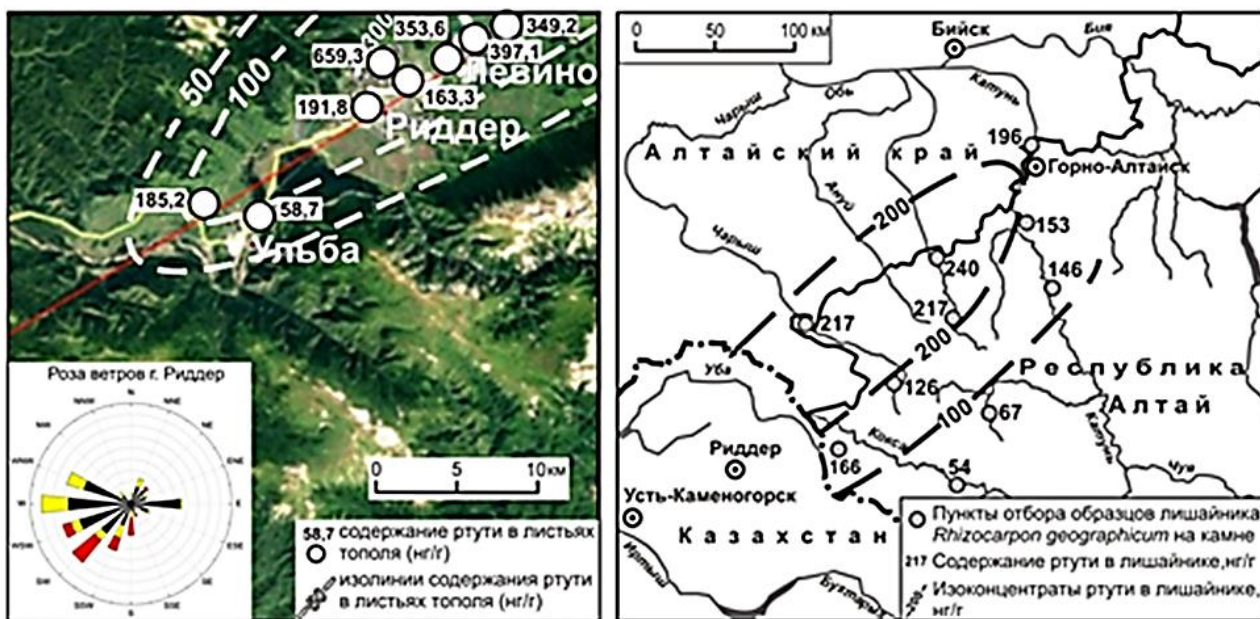


Рис. 13. Биогеохимические ореолы ртути (нг/г) в листьях тополя *Populus nigra* L. в районе г. Риддера (слева) и в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* L. на камне (справа) (Робертус, Юсупов, 2020).

В долинах рек Ярлыамры, Чибитка и Менка (бассейн р. Чуя, правый приток р. Катунь) в Республике Алтай выявлен биогеохимический поток рассеяния Hg протяженностью более 15 км, с перепадом высот 1 км (рис. 14).

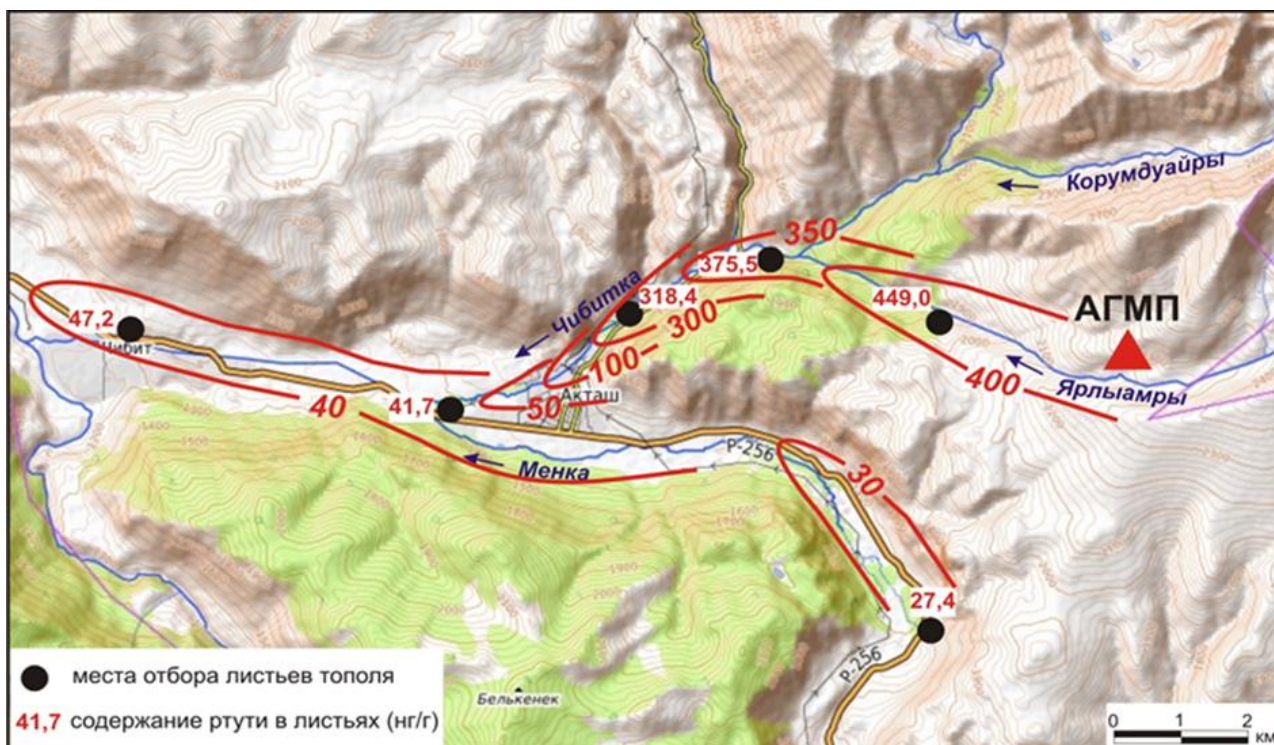


Рис. 14. Биогеохимический поток рассеяния Hg (нг/г) в районе Акташского горно-металлургического предприятия (АГМП) по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2018).

Содержание ртути в листьях тополя варьирует от 449 нг/г вблизи источника до 41-47 нг/г – в поселках Акташ и Чибит. Содержание Hg в листьях тополя, отобранных в долине р. Менка, в условно-фоновой точке в 9 км выше устья р. Чибитка, составило 27 нг/г. Среднее содержание Hg в листьях тополя в зоне влияния АГМП превышает региональный фон Hg для урбанизированных территорий более чем в 7 раз, что является абсолютным максимумом (рис. 4). Алтайским региональным институтом экологии разработан пилотный проект, включающий анализ экологической ситуации, план мероприятий и технические решения по санации данной территории до 2021 г.

В г. Новосибирске значительным нерегулярным источником эмиссии Hg является промплощадка Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК), выпускающего химически чистый металлический Li и его соединения, при производстве которых использовался метод ртутного катода.

В августе 2014 г. по регулярной сети, охватывающей основную урбанизированную часть города, отобрана 31 проба листьев тополя. Среднее содержание Hg в листьях тополя на изученной территории составило $56 \pm 12,6$ нг/г. Максимальное содержание Hg – 411 и 323 нг/г – установлено в двух точках, расположенных вблизи промышленной площадки завода и его хвостохранилища. В целом в северном и северо-восточном секторах города на площади 50 км² установлен крупный биогеохимический ореол Hg (рис. 15 А), с содержанием в листьях тополя более 100 нг/г (Юсупов и др., 2018).

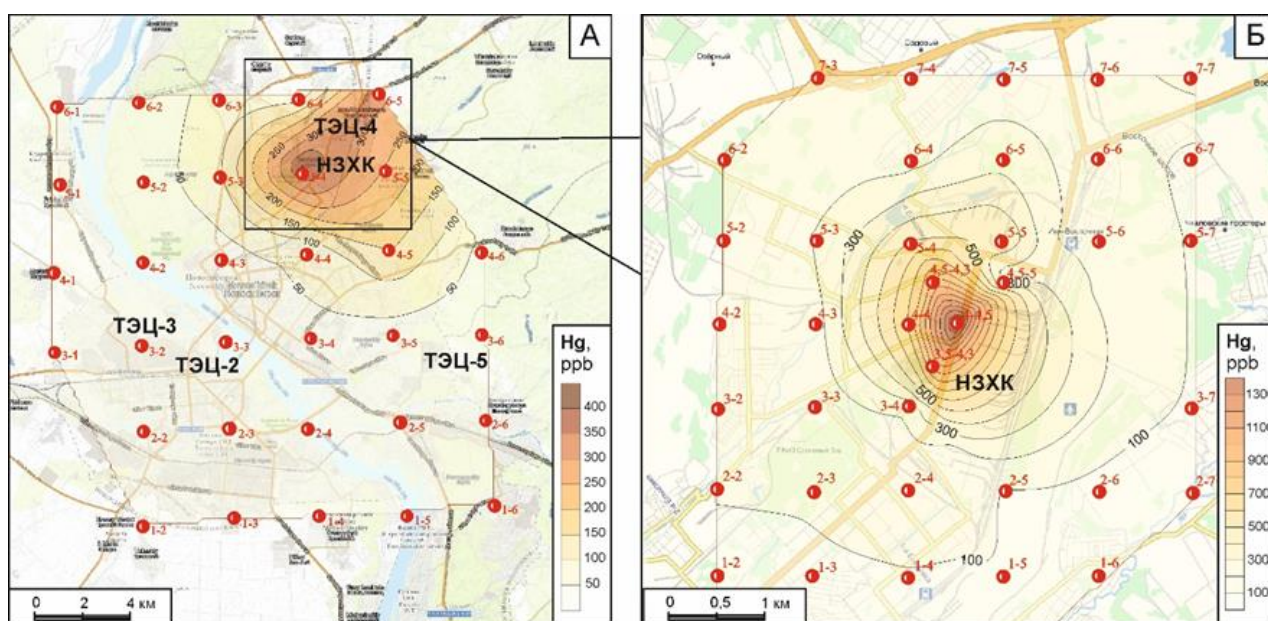


Рис. 15. Биогеохимические ореолы ртути в зоне влияния НЗХК по данным опробования листьев тополя в 2014 (А) и 2017 (Б) гг. (Юсупов и др., 2018).

В августе 2017 г. на территории города повторно проведен отбор листьев тополя – 38 проб по сети 1×1 км, со сгущением до 500 м вблизи границы промышленной площадки НЗХК (рис. 15 Б).

Максимальная концентрация Hg в листьях тополя (1300 нг/г) установлена северо-западнее предприятия. Техногенный ореол Hg с концентрациями более

100 нг/г имеет изометричную форму и охватывает промышленные зоны Калининского и часть Дзержинского районов, а также жилые микрорайоны. С северной и западной стороны биогеохимический ореол Hg не оконтурен.

Установлен факт воздушного переноса Hg на значительное расстояние и устойчивый характер формирования биогеохимического ореола в приземном слое атмосферы в летний период в течение нескольких лет. По содержанию Hg в керне тополя определены три периода эмиссии Hg: 1-й – максимальная эмиссия в 1967-1985 гг., 2-й – снижение содержания Hg в 1991-2000 гг., 3-й – сравнительно низкий уровень Hg в 2000-2017 гг. (Турсуналиева и др., 2021).

Биогеохимические ореолы рассеяния урана. На северо-восточной окраине г. Новосибирска, где размещено хвостохранилище НЗХК, локализован биогеохимический ореол с максимальными концентрациями U в листьях тополя (рис. 16). По конфигурации и расположению он совпадает с аномалией аэрограмма-поля (>50 мкР/ч) на территории города, установленного в 1998 г.

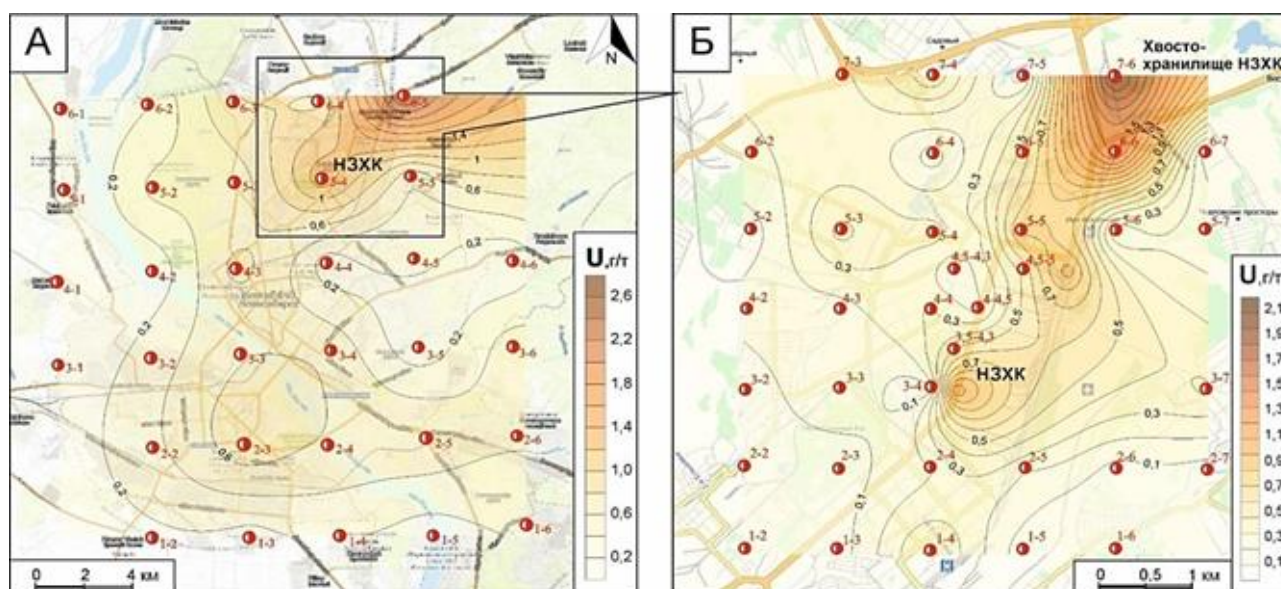


Рис. 16. Биогеохимические ореолы U на территории г. Новосибирска по данным опробования листьев тополя в 2014 (А) и 2017 (Б) гг. в зоне влияния промышленной площадки и хвостохранилища НЗХК.

Основной профиль НЗХК – производство тепловыделяющих элементов с ураном (^{235}U) для АЭС. Ореол повышенных концентраций U пространственно совпадает с таковым, установленным на основании пониженных отношений $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ в листьях тополя и по результатам снеговых съемок (Артамонова, 2016). Доказано, что аэрозольные выбросы от хвостохранилища НЗХК поставляют в окружающую среду U как в рассеянной форме, так и в виде микрочастиц оксидов U размером до 10 мкм.

Среднее содержание U в золе листьев тополя в выборке проб 2014 г. (N=31) составляет $0,50 \pm 0,07$ г/г, максимальное – 2,7 г/г. Среднее содержание U в золе листьев тополя в выборке проб 2017 г. (N=40) составило 0,58 г/г, максимум – $10,1 \pm 0,26$ г/г. Коэффициент парной корреляции между Th и U ($r = 0,21$) ниже критического значения (0,35), что свидетельствует об отсутствии значимой связи

между содержанием данных элементов. Отношение Th/U в золе листьев тополя в контуре техногенного биогеохимического ореола <1 (Юсупов и др., 2019).

В районе г. Краснокаменска действует крупный горнопромышленный комплекс Приаргунского производственного горно-химического объединения (ППГХО), разрабатывающего с 1968 г. месторождения урана Стрельцовского рудного узла. Район исследования характеризуется максимальным (12,2 г/т) и наибольшим средним ($2,21 \pm 0,47$ г/т) содержанием U в золе листьев тополя среди всех изученных промышленно урбанизированных территорий, что превышает среднее региональное значение в 45 и 8 раз соответственно. Th/U-отношение составляет 0,3. Значимой корреляционной связи между содержанием Th и U не выявлено ($r = 0,07$). Листья тополя, отобранные в селитебной зоне города, характеризуются меньшими значениями распределения U (рис. 17).

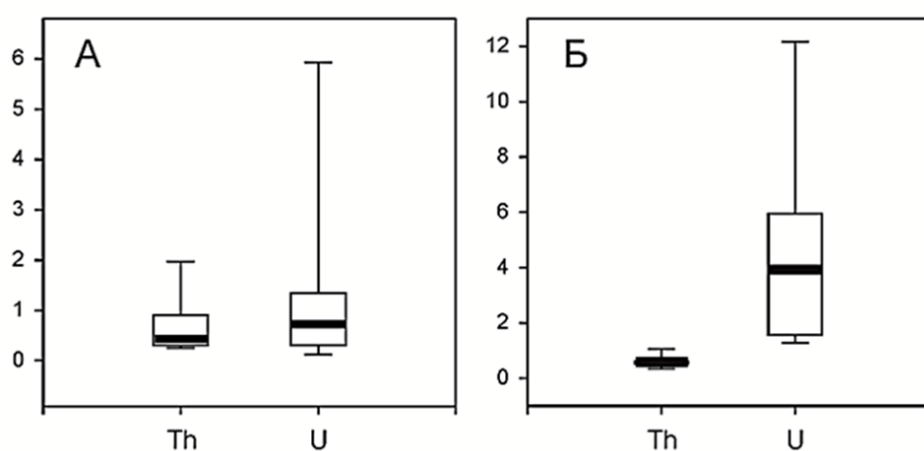


Рис. 17. Распределение содержания Th и U (в мг/кг) в золе листьев тополя в районе г. Краснокаменска: А – селитебная зона, Б – промышленная зона (медiana, минимум, максимум, 25-75% кватили)

Следовательно, в районе г. Краснокаменска листья тополя отражают уникальный природный фактор геологической среды, который кратно усилен техногенным фактором, связанным с деятельностью крупнейшего в России уранодобывающего предприятия.

Биогеохимические ореолы рассеяния фтора. Новокузнецкий алюминиевый завод (НкАЗ) АО «РУСАЛ Новокузнецк» является старейшим в Сибири предприятием алюминиевой промышленности, запущен в эксплуатацию в 1943 г., производит первичный алюминий и алюминиевые сплавы по технологии электролиза Содерберга.

Пробы листьев тополей отбирали на территории Новокузнецка (N=33) в первой декаде сентября 2015 г. в промышленных и жилых районах города, по сети 2×2 км. Высокие концентрации F (450-599 мг/кг сухой массы) были обнаружены в листьях в двухкилометровой зоне от НкАЗ. Максимальная концентрация F составила 1001 мг/кг сухой массы (рис. 18).

При этом на поверхности листьев отмечались некротические пятна. Наименьшая концентрация F (7-9 мг/кг сухой массы) установлена в пробах листьев тополя, отобранных в жилой зоне, в 5-6 км от завода, с наветренной стороны. Снижение содержания F в листьях тополя наблюдается с увеличением расстояния от источника эмиссии (НкАЗ).

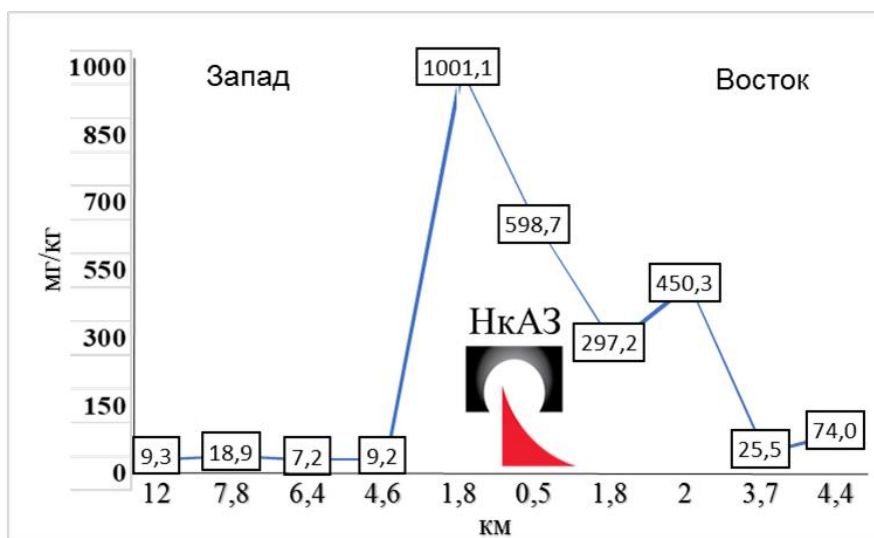


Рис. 18. Содержание F в листьях тополя в зоне влияния НкАЗ.

Индикаторные отношения РЗЭ в золе листьев тополя служат дополнительным геохимическим критерием для дифференциации территорий по проявлению факторов специализированного техногенного воздействия. Так, отношения La/Ce и La/Sm (Yusupov et al., 2020) позволили идентифицировать аномалии La вокруг Омского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) (рис. 19).

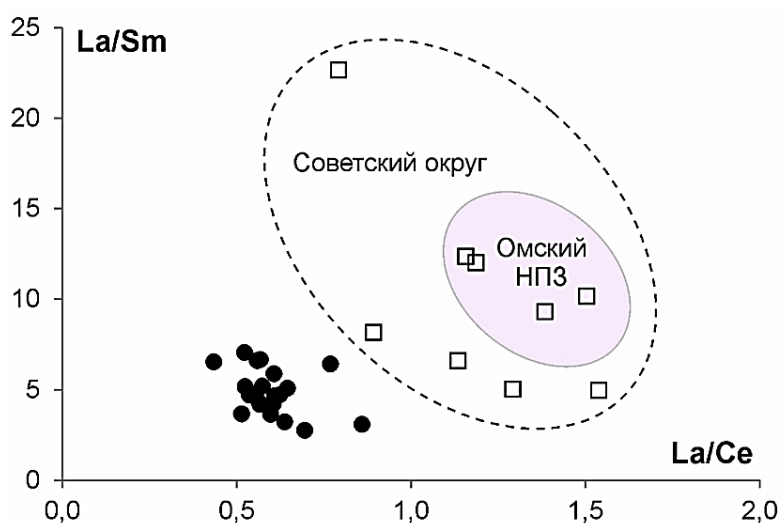


Рис. 19. Диаграмма отношений La-Sm/La-Ce в золе листьев тополя в районе Омского НПЗ: черные кружки – пробы взяты в жилой зоне г. Омска; не залитые квадраты – пробы отобраны в зоне воздействия НПЗ (Yusupov et al., 2020).

Легкие РЗЭ используются в качестве модификаторов катализаторов крекинга нефтепродуктов (Брыкин и др., 2013). Для производства катализаторов используются концентраты РЗЭ, содержащие 70% La и 20% Ce, т.е. отношение La/Ce всегда больше 1 (Moreno et al., 2008).

Омский НПЗ является единственным предприятием в стране, выпускающим катализатор крекинга и обеспечивающим им каталитические процессы на предприятии. Полученные результаты согласуются с данными снеговой съемки (Шахова и др., 2018; Шахова, 2018), показывают нарушение природного соотношения La/Ce и повышенные значения La/Sm, что свидетельствует об их техногенном поступлении.

ЧЕТВЕРТОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

На промышленно-урбанизированных и горнорудных территориях в районах размещения разнопрофильных производств отмечается поступление в атмосферу специфических газообразных химических соединений и выпадение мелкодисперсных твердых частиц, которые депонируются и трансформируются на поверхности листьев тополя. Минералогическими индикаторами воздействия предприятий уранодобывающей отрасли и ядерно-топливного цикла являются микрочастицы оксида и фторида урана, алюминиевых заводов – фторида и сульфата кальция, заводов по переработке алюминиевых сплавов – сульфида свинца, теплоэнергетики (ТЭС) – РЗЭ.

Загрязнение воздуха – ключевой фактор риска для здоровья населения. Он связан с урбанизацией и промышленным техногенезом. Частицы атмосферных взвесей диаметром менее 10 мкм беспрепятственно проникают в организм человека и животных, сорбируют токсичные вещества, представляют наибольшую опасность для здоровья (Голохваст, 2014). Учитывая масштаб и важность проблемы, необходимо иметь данные о минеральных индикаторах техногенного загрязнения атмосферы на урбанизированных территориях.

Минералогические индикаторы предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ). Проведены электронно-микроскопические исследования минеральных частиц на поверхности листьев тополя, отобранных в зонах влияния крупных специализированных предприятий ЯТЦ: уранодобывающего комплекса Приаргунского горно-химического объединения (ПГХО) в г. Краснокаменске, Новосибирского завода химических концентратов (НЗХК) в г. Новосибирске и Сибирского химического комбината (СХК) в г. Северске.

Установлено, что на поверхности листьев тополя, отобранных в промышленной зоне горнопромышленного комплекса ПГХО, в эпицентре биогеохимического ореола U, выявлены фазы оксидов U размером 5 мкм (рис. 20). По данным РСМА содержание (масс., %): U – 72, O – 19, другие элементы входят в состав матрицы листа тополя.

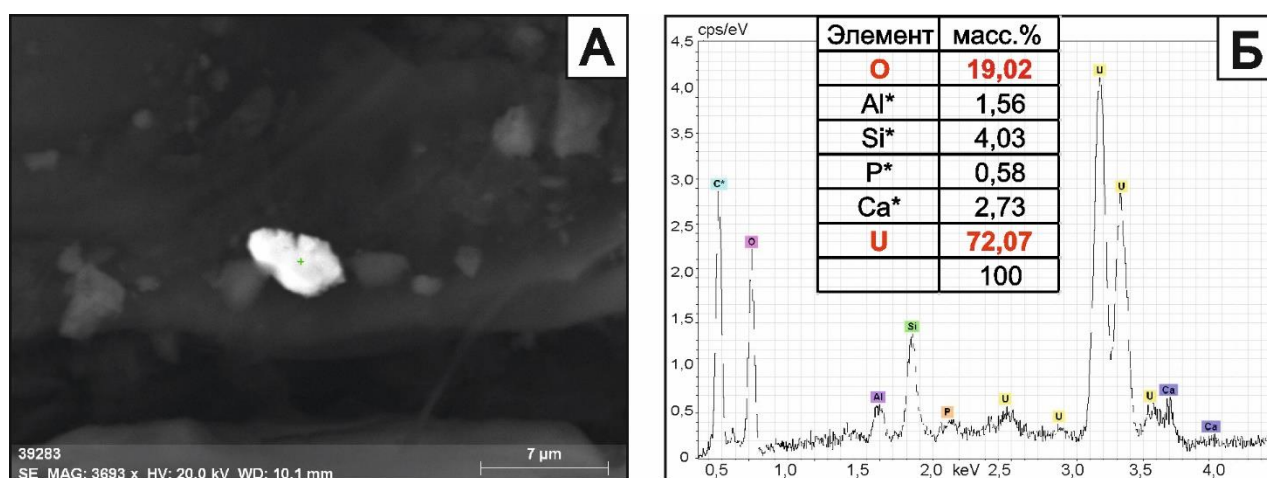


Рис. 20. Микрочастица оксида урана на поверхности листа тополя в промышленной зоне ПГХО: А – изображение в режиме BSE; Б – энергодисперсионный спектр (Al, Si, P, Ca – *матричные элементы).

В северо-восточной части г. Новосибирска вблизи хвостохранилища НЗХК, где ранее выявлен контрастный биогеохимический ореол U, на листьях обнаружены микрочастицы оксидов урана размером от 0,5 до 5 мкм (рис. 21).

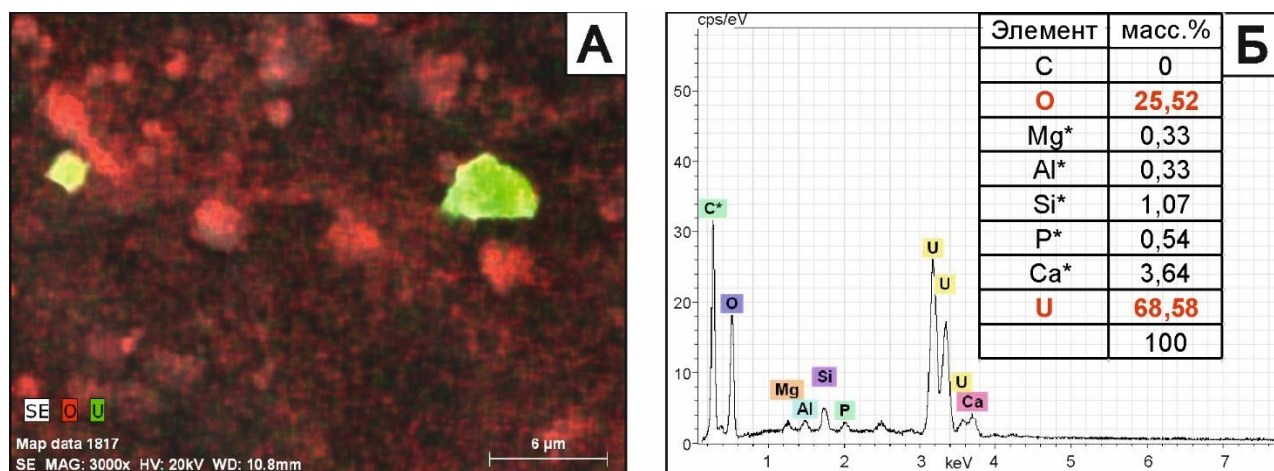


Рис. 21. Микрочастицы оксида урана на поверхности листьев тополя в зоне влияния хвостохранилища НЗХК: А – распределение U и O в режиме картирования; Б – энергодисперсионный спектр одной из частиц с результатами рентгеноспектрального микроанализа (Mg, Al, Si, P, Ca – *матричные элементы).

В промышленной зоне СХК (г. Северск) на поверхности листьев тополя обнаружены минеральные фазы фторида урана (рис. 22).

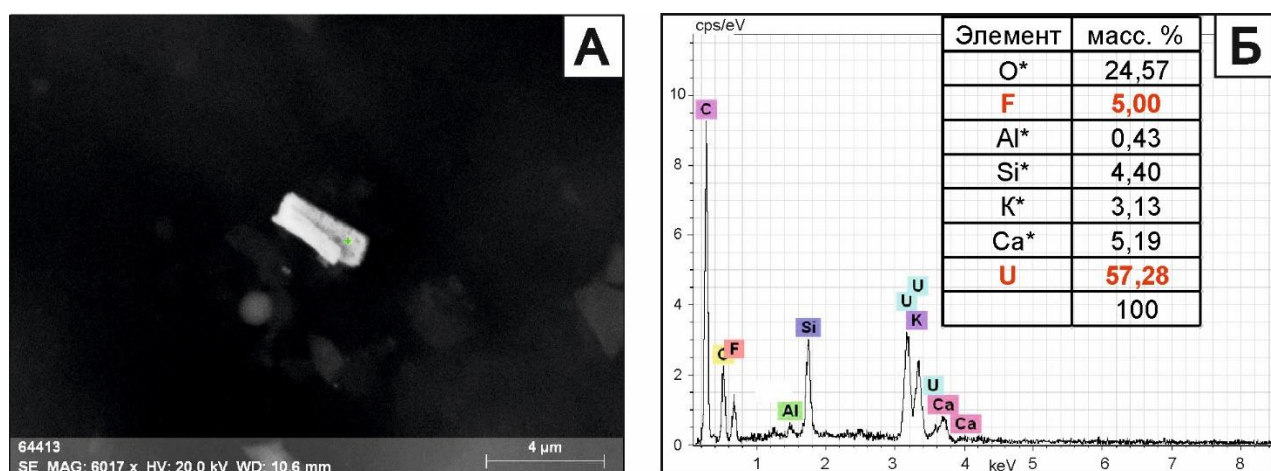


Рис. 22. Микрочастица фторида U на поверхности листа тополя в зоне влияния СХК: А – общий вид частицы; Б – ее энергодисперсионный спектр с результатами рентгеноспектрального анализа (O, Al, Si, K, Ca – *матричные элементы).

В комплекс СХК входят четыре завода по обращению с ядерными материалами. Основным видом ядерной продукции комбината является гексафторид U, он используется в производстве топлива для АЭС. Соединение образует твердые кристаллы и является высокотоксичным (Торопов, 2010).

Таким образом, прямыми минералогическими индикаторами воздействия предприятий ЯТЦ на окружающую среду являются микрочастицы оксида и фторида урана, осажденные на поверхности листовых пластинок.

Минералогические индикаторы предприятий цветной металлургии.
 Исследованы минеральные образования на поверхности и внутри листьев тополя, отобранных в зонах влияния алюминиевых заводов: Новокузнецкого (НкАЗ), Красноярского (КрАЗ), Саяногорского (САЗ), Братского (БрАЗ), Иркутского (ИркАЗ). В устьицах листьев тополя в радиусе 2 км от НкАЗ обнаружены минеральные фазы фторида кальция, по составу близкие к флюориту, – CaF_2 (рис. 23), и сульфата кальция, – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (рис. 24).

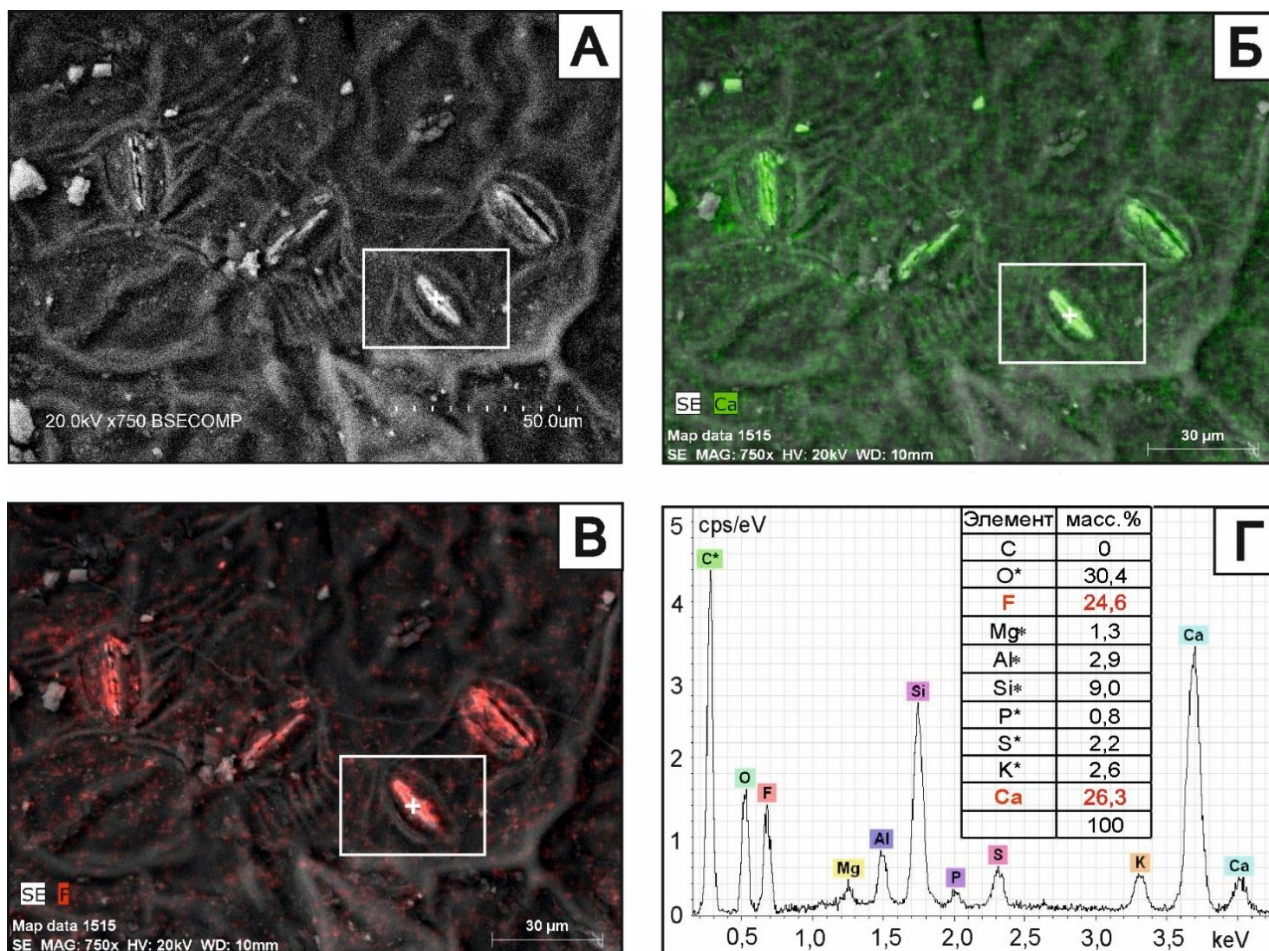


Рис. 23. Фторид кальция в устьицах листа тополя в зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода (Yusupov et al., 2021). Изображение поверхности листа в режиме BSE (А), в режиме картирования Ca-F (Б-В); энергодисперсный спектр фторида кальция; O, Si, Mg, Al, P, K – матричные элементы (Г).

Фаза фторида кальция в устьичной щели листа тополя, по данным рентгеноспектрального анализа, имеет следующий состав (масс., %): Ca – $26,3 \pm 0,7$; F – $24,6 \pm 3,8$. Об образовании флюорита в водных растениях под действием высоких концентраций F сообщалось (Levy, Strauss, 1973; Weinstein, Davison, 2003), но без указания места его локализации.

Помимо фаз фторида и сульфата кальция, в проводящих тканях листьев обнаружено большое количество фитолитов кальцита (рис. 25). Фитолиты представляют собой монокристаллы ромбоэдрической формы с гранями 12 мкм. Форма и состав их характерны для кальцита.

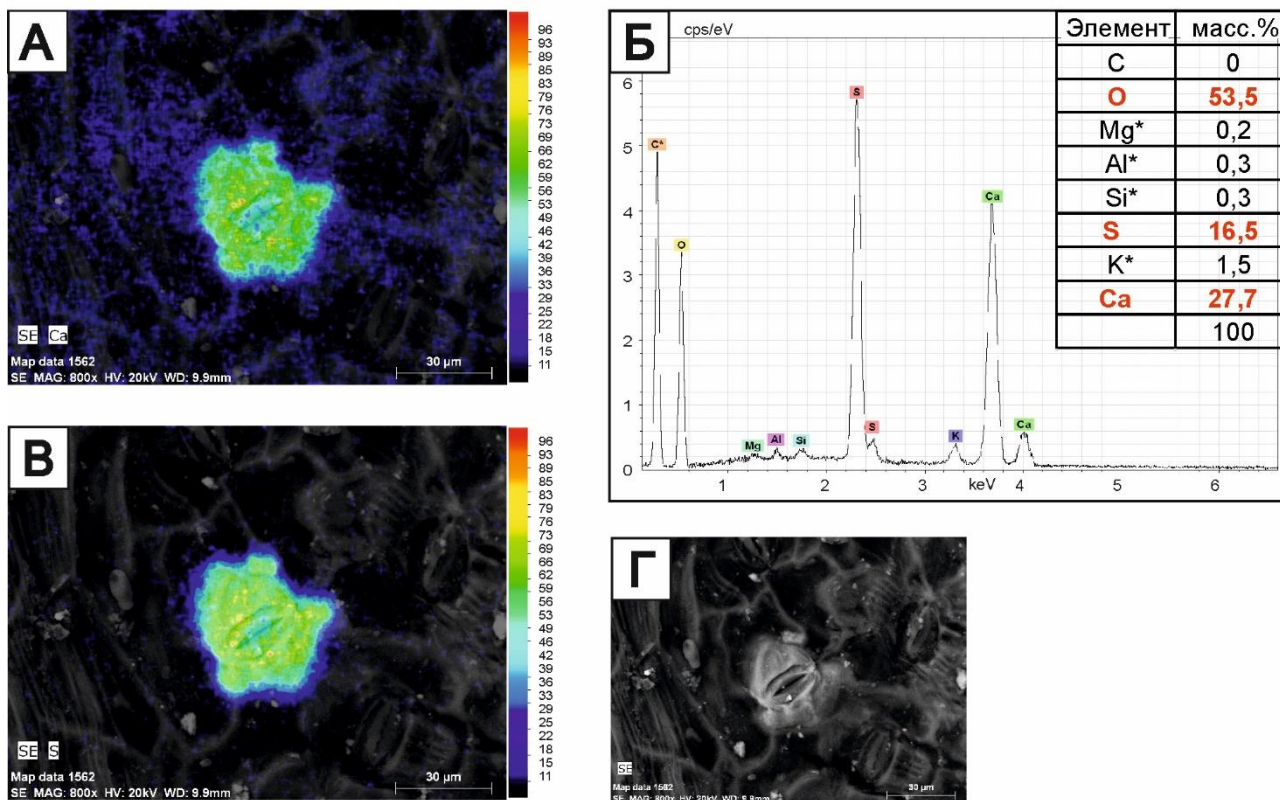


Рис. 24. Пример устьица листа тополя, замещенного сульфатом кальция (гипсом) в зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода. Изображение устьица в режиме картирования Ca-S (А, В); энергодисперсный спектр с результатами рентгеноспектрального микроанализа; Mg, Al, Si, К – матричные элементы (Б); изображение в режиме BSE (Г).

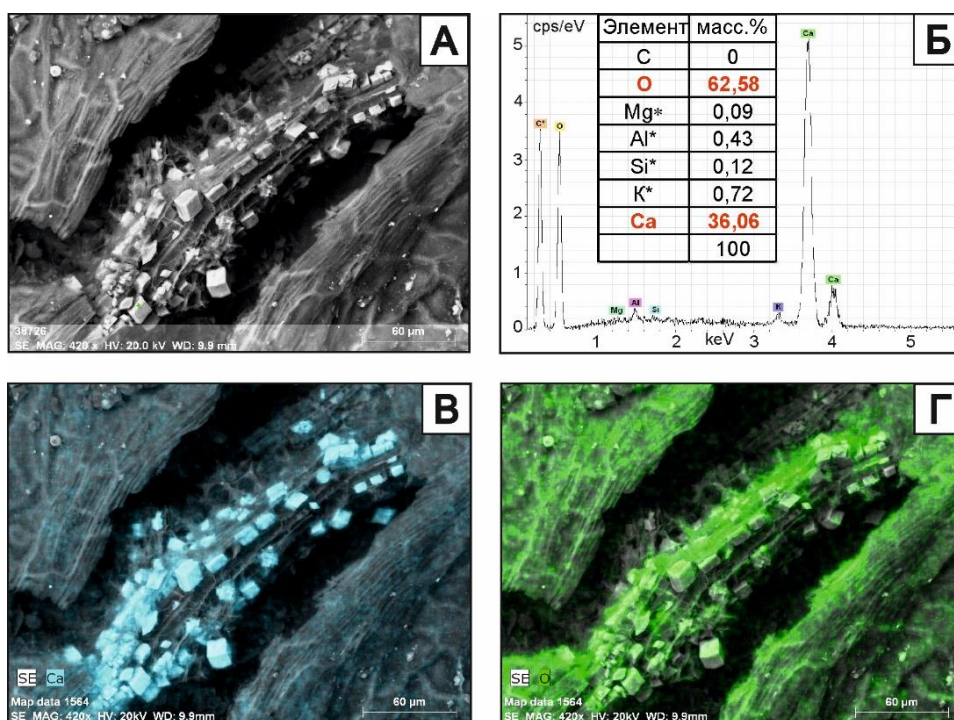


Рис. 25. Кристаллы кальцита в проводящих тканях листа тополя из зоны влияния НКАЗ (Yusupov et al., 2021). Изображение в режиме BSE (А), энергодисперсионный спектр фазы кальцита, Mg, Al, Si; К – матричные элементы (Б); изображение в режиме картирования Ca-O (В-Г).

В работе (Garrec, 1982) говорится об увеличении содержания кальция в местах некроза на листьях, возникшего под действием F, по-видимому, за счет его миграции из других частей растения.

Кристаллы кальцита в проводящей системе листа тополя бальзамического, по данным рентгеноспектрального анализа, имеют следующий элементный состав (масс.,%): Ca – $36,06 \pm 0,96$; O – $62,58 \pm 7,48$. Эти кристаллы заполняют просвет сетчато-трубчатых элементов проводящих сосудов листа.

Рентгеноструктурный анализ золы листьев тополя, подверженных влиянию выбросов алюминиевой промышленности, показал наличие следующих минералов и неорганических соединений (рис. 26): кальцит (CaCO_3) – 56,2%, арканит (K_2SO_4) – 19,0%, сульфат калия и кальция ($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$) – 12,1%, ангидрит (CaSO_4) – 10,6%, неизвестная фаза – 2,0%. Нижний предел обнаружения содержания минералов составил 1 масс.‰.

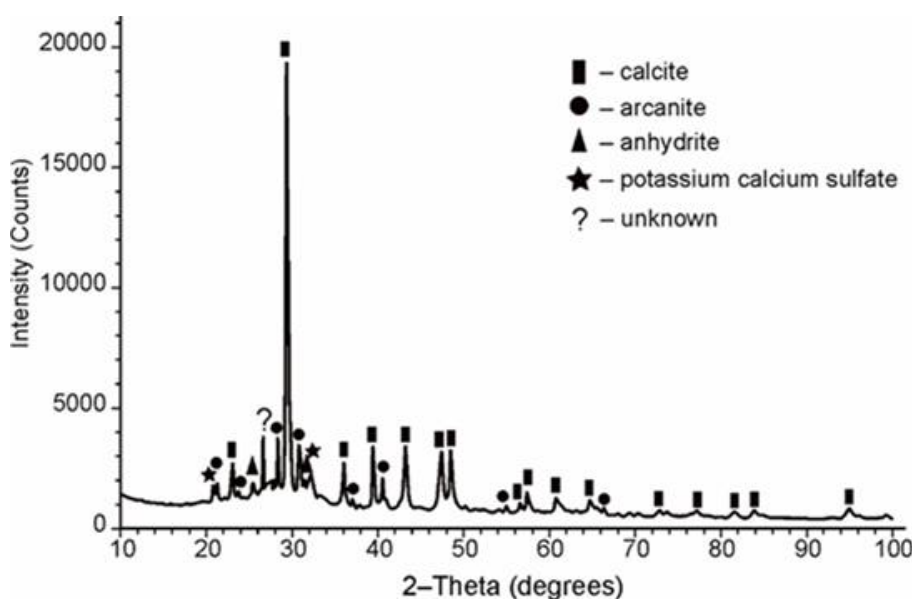


Рис. 26. Рентгеновская дифрактограмма золы листьев тополя из зоны влияния НкАЗ (Yusupov et al., 2021).

Механизм образования флюорита и гипса в устьицах листа тополя может быть следующим. Ионы Ca^{2+} , содержащиеся в энхилеме клеток и транспирационной влаге межклетников устьиц листа, вступают в реакцию с кислотообразующими соединениями (HF , SO_2), входящими в состав газов электролизного производства алюминиевого завода (Янченко, 2012); газы попадают в атмосферу из-за неполной их очистки. Результатом является образование в устьичных клетках листьев тополя минеральных фаз – фторида и сульфата кальция.

Важная роль в этом механизме принадлежит кальцию, благодаря которому в устьицах листьев действует биогеохимический кальциевый барьер, препятствующий проникновению кислотообразующих токсичных компонентов из атмосферного воздуха внутрь листа.

В северо-восточной части г. Красноярска в зоне влияния Красноярского металлургического завода (КрМЗ), осуществляющего переработку алюминия и алюминиевых сплавов, на поверхности листьев тополя обнаружены субмикроскопические частицы сульфида свинца по составу близкие к галениту (рис. 27 и 28).

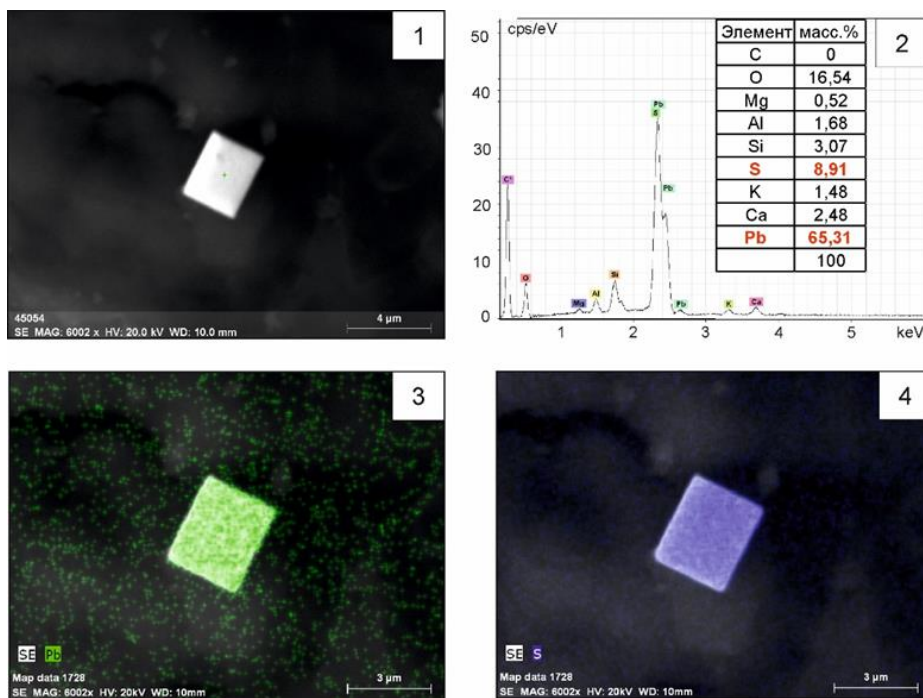


Рис. 27. Кубические кристаллы сульфида свинца (проба Кр-7/7) на поверхности листьев тополя в зоне влияния КраМЗ. Общий вид частицы (1); энергодисперсионный спектр элементов, O, Mg, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); в режиме картирования: Pb (3), S (4).

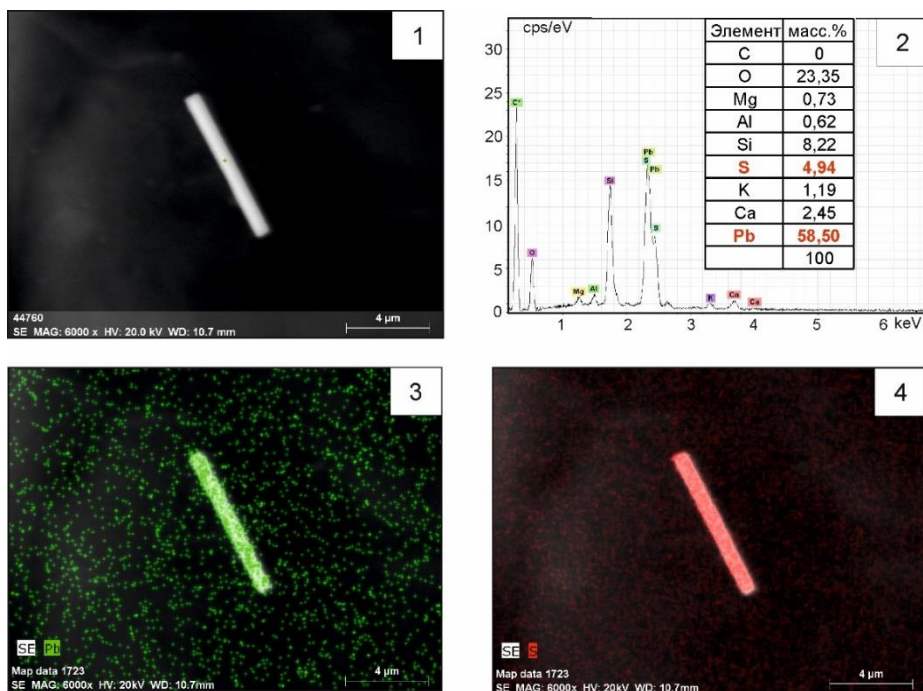


Рис. 28. Призматические кристаллы сульфида свинца (проба Кр-7/7) на поверхности листьев тополя в зоне влияния КраМЗ. Общий вид частицы (1); энергодисперсионный спектр элементов, O, Mg, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); в режиме картирования: Pb (3), S (4).

Наблюдаются отдельные кристаллы кубической формы размером 3 мкм, в виде сростков кристаллов до 5 мкм, а также в виде удлинённых призм до 8 мкм.

В производственный процесс данного предприятия внедрена технология диспергирования Pb при выплавке автоматных алюминиевых сплавов различных марок, которые дополнительно легируют легкоплавким Pb с целью улучшения обрабатываемости данных сплавов резкой на станках автоматах. В плавильном цехе КраМЗ функционирует промышленная установка электромагнитного перемешивания расплава жидких лигатур Al-Pb в ковше, над которым образуются возгоны аэрозолей Pb, удаляемые аспирационной системой за пределы цеха в окружающую среду (Чеглаков, 2019).

Минералогические индикаторы предприятий теплоэнергетики (ТЭС) рассмотрены на примере г. Хабаровска. В зоне влияния Хабаровской ТЭЦ-3, крупнейшей на Дальнем Востоке, с подветренной стороны от золошлакоотвала на поверхности листьев тополя установлено значительное количество минеральных частиц РЗЭ. В эпицентре биогеохимического ореола на расстоянии 10 км от золошлакоотвала обнаружены частицы фосфата РЗЭ с Th (рис. 29).

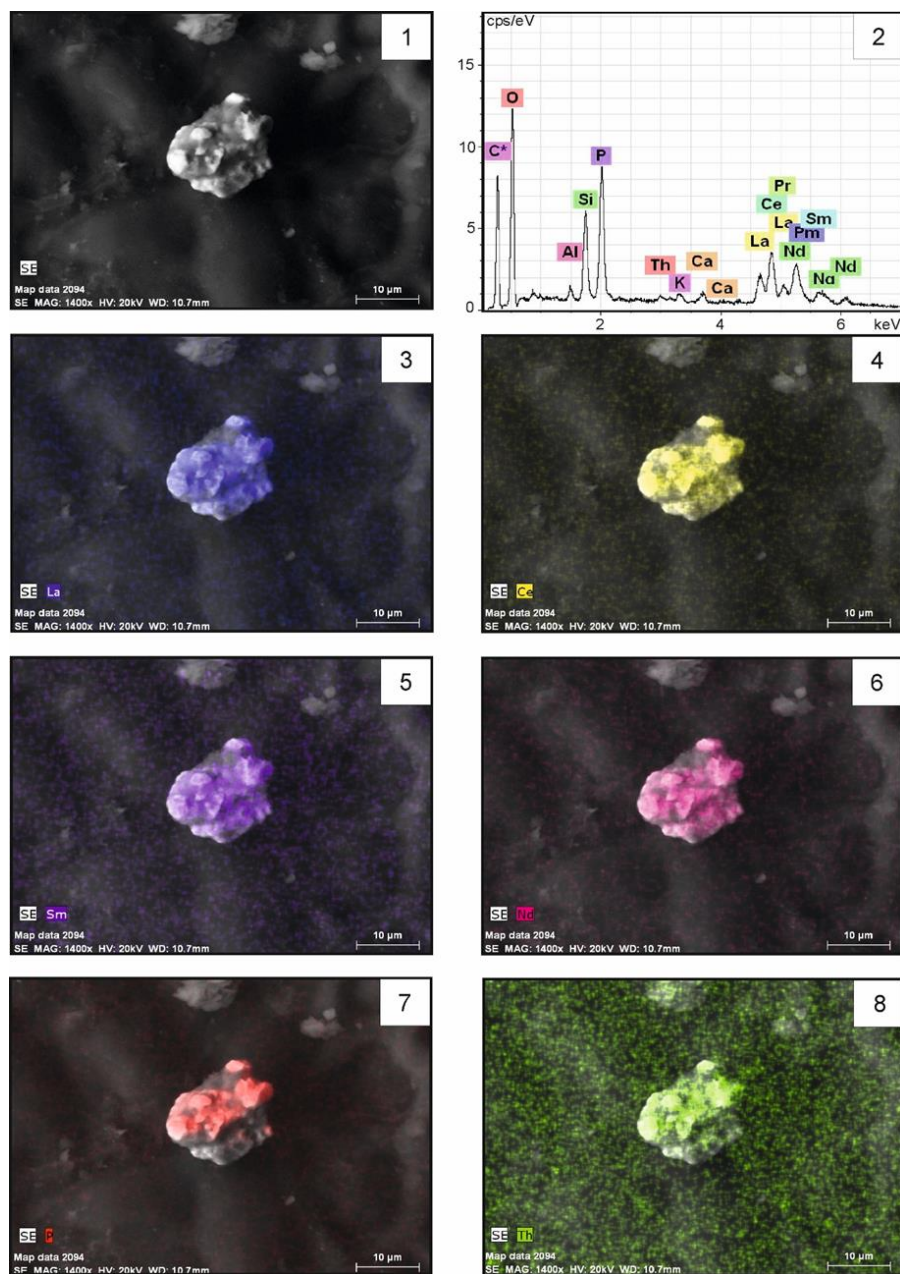


Рис. 29. Элементный состав частицы фосфата РЗЭ на поверхности листа тополя (проба Хб-9/4) в зоне влияния золошлакоотвала Хабаровской ТЭЦ-3 (Yusupov et al., 2020). Общий вид частицы (1); энергодисперсионный спектр элементов, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); распределение элементов в режиме картирования: La (3), Ce (4), Sm (5), Nd (6), P (7), Th (8).

Частица 17×18 мкм имеет неправильную не окатанную форму. Агрегат похож на техногенную частицу золы, спекшуюся из кусков при высокой температуре.

В зоне воздействия золошлакоотвала Хабаровской ТЭЦ-3 формируется неблагоприятная экологическая ситуация из-за усиленного пылеобразования. Расчет показал, что с намытых поверхностей золошлакоотвала (золовых пляжей) происходит вынос пылевых частиц в количестве 1140,5 г/с. Удельная сдуваемость частиц составляет 0,113 г/м² в с. Приземные концентрации пыли на расстоянии 1000 м от золошлакоотвала – 0,16 мг/м³. При скорости ветра более 2 м/с вынос пыли увеличивается в 2,6 раза (Черенцова, 2013).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. В диссертационном исследовании на основе системного подхода разработана и обоснована методология биогеохимической индикации геоэкологического состояния урбанизированных территорий с использованием элементного и минерального состава листьев древесной растительности.

1.1. Достоверно определены средние региональные концентрации 29 химических элементов, в том числе Br, редкоземельных, радиоактивных элементов в золе, а также Hg – в сухом веществе листьев тополя в представительной выборке проб, отобранных на территории 65 городов Сибири, Дальнего Востока и Казахстана, служащих эталоном сравнения.

1.2. Области аномальных средних содержаний Br находятся на территории Алтайского края и северо-востока Казахстана; РЗЭ – на территории Обь-Иртышского междуречья, Прибайкалья, Среднего и Нижнего Приамурья, Южного Приморья; радиоактивных элементов – на территории Южного Прибайкалья и Забайкалья. Техногенное поступление Hg в окружающую среду локализована в двух районах – Южно-Западно-Сибирском и Прибайкальском.

1.3. Установлена зависимость увеличения уровня среднего содержания химических элементов Na, Sc, Cr, Fe, As, Sb, Tb, Lu, Hf, Ta, U, Hg от роста численности и плотности населения. Максимальные средние концентрации данного спектра элементов наблюдаются в городах с численностью населения больше 1 млн. человек и плотностью больше 15-20 тыс. чел./км².

1.4. Информативными биогеохимическими показателями, позволяющими проводить интегральную эколого-геохимическую оценку урбанизированных территорий, являются: аддитивный геохимический индекс (Agi), учитывающий сумму коэффициентов концентрации химических элементов $>1,0$; коэффициент биогеохимической трансформации (Zv), учитывающий сумму коэффициентов концентрации и коэффициентов рассеяния химических элементов $>1,0$; коэффициент R , учитывающий сумму всех коэффициентов концентрации.

2. Выявлены региональные и локальные особенности распределения и соотношения химических элементов в листьях тополя, обусловленные влиянием на урбанизированных территориях геологических факторов – минерагении, «петрофонда», дефляции, оловых процессов.

2.1. Биогеохимическим индикатором областей соленакопления на юге Западной Сибири и сопредельной территории Казахстана является Br.

2.2. Установлена Кулунда-Среднеиртышская бромная биогеохимическая субпровинция биосферы, объединяющая Кулундинскую и Северо-Казахскую бромные биогеохимические области и соответствующая по физико-географическому положению одноименным равнинам.

2.3. Максимальное содержание суммы РЗЭ определено на территории Владивостока, связано с гранитами Седанкинского и Островорусского массивов.

2.4. Биогеохимическим индикатором, отражающим ветровое привнесение минеральной пыли, служит соотношение $Zr/Ce < 0,5$ (долина среднего течения Оби, побережье озера Байкал, долина Среднего и Нижнего Амура).

Индикаторное отношение Zr/Ce является отражением сохранности цирконов по сравнению с церийсодержащими минералами вследствие различной их физико-механической (абразивной) устойчивости, определяемой твердостью минералов.

3. Уровни концентрации химических элементов, их индикаторные отношения и геохимические ряды, а также минеральный состав в листьях тополя отражают региональный и локальный масштабы воздействия на окружающую среду предприятий горнодобывающего комплекса, ядерно-топливного цикла, алюминиевой и нефтеперерабатывающей промышленности.

3.1. Оконтурены конформные техногенные биогеохимические мегаореолы рудных элементов: Zn, Sb, Cu, As, Cd, Hg, U, сформировавшиеся в результате трансграничного переноса и выпадения выбросов горнодобывающих и металлургических предприятий Восточно-Казахстанской области (расположены в городах Усть-Каменогорск и Риддер), на территорию Горного Алтая.

3.2. Максимальный средний уровень содержания Hg выявлен в районе пос. Акташ (Республика Алтай) и в Новосибирске, в северо-восточной части города; U – в районе г. Краснокаменска, в промышленной зоне ПГХО, и в Новосибирске, на северо-восточной окраине города. Пониженное отношение $^{238}U/^{235}U$ в листьях тополя указывает на техногенный источник поступления U.

3.3. Отношение $La/Ce > 1,0$ в золе листьев тополя может использоваться в качестве биогеохимического индикатора воздействия предприятий нефтепереработки на компоненты окружающей среды.

3.4. Наибольшее воздействие выбросов F от алюминиевого производства отмечено в 2-километровой зоне. Описан механизм трансформации кислотообразующих компонентов выбросов HF и SO₂ с образованием минералов фторида (флюорита) и сульфата кальция (гипса) в устьицах листьев тополя, а также биогеохимическая барьерообразующая роль кальция в нем.

Из проведенного исследования следуют практические рекомендации:

биогеохимические исследования на урбанизированных и горнопромышленных территориях со сложной техногенной нагрузкой необходимо проводить на первых этапах эколого-геохимического мониторинга; такие исследования целесообразно объединять с комплексированными лито-, атмо-, гидрогеохимическими и геофизическими методами, увязывать с данными исследования других природных депонирующих сред;

важно, чтобы каждый химический элемент был рассмотрен, по возможности проинтерпретирован и использован в расчете интегральных геохимических показателей;

для идентификации местоположения источников эмиссии F, Hg, U и других атмогенных химических элементов целесообразно использовать методы численного анализа, основанные на моделях атмосферного переноса и выпадения загрязняющих веществ;

необходимо изучить степень риска для здоровья населения, механизмы воздействия выявленных природных и антропогенных факторов на развитие хронических неинфекционных заболеваний органов дыхания человека в населенных пунктах с максимальными значениями интегральных показателей.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Scopus и (или) Web of Science

1. Биоаккумуляция благородных металлов растениями / В.И. Радомская, С.М. Радомский, **Д.В. Юсупов**, В.Г. Моисеенко // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 388. – №1. – С. 93–96.
2. Бром в листьях тополя урбанизированных территорий: природные и антропогенные источники поступления / **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 1. – С. 76–87.
3. Геохимические особенности распределения ртути в листьях и годовых кольцах тополя урбанизированных территорий на примере г. Новосибирск / Е.М. Турсуналиева, **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов, Е.Е. Ляпина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 9. – С. 28–38.
4. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий / **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, А.Р. Ялалтдинова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 6. – С. 25–36.
5. Дорохова, Л.А. Геохимические и минералогические индикаторы ветровой дефляции на урбанизированных территориях с использованием листьев тополя / Л.А. Дорохова, **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 11. – С. 137–146.
6. Индикация компонентами природной среды трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Горного Алтая / Ю.В. Робертус, В.Н. Удачин, Л.П. Рихванов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 9. – С. 39–48.
7. Использование многомерного статистического анализа для исследования эколого-геохимических свойств почв г. Благовещенска / В.И. Радомская, **Д.В. Юсупов**, Л.М. Павлова [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2017. – Т. 159. – № 4. – С. 602–617.
8. Комплексные геохимические исследования компонентов природной среды в эндемичных районах Забайкалья / Л.П. Рихванов, Б.Р. Соктоев, Н.В. Барановская [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 7–25.
9. Радомская, В.И. Редкоземельные элементы в атмосферных осадках на территории г. Благовещенска / В.И. Радомская, **Д.В. Юсупов**, Л.М. Павлова // Геохимия. – 2018. – № 2. – С.197–206.
10. Ртуть в листьях тополя на урбанизированных территориях юга Сибири и Дальнего Восток / **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов, Ю.В. Робертус [и др.] // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22. – № 12. – С. 56–62.

11. Формы нахождения и переноса ртути в компонентах экосистем Горного Алтая / Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов, Е.Е. Ляпина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 185–192.
12. Элементный состав лишайника *Rhizocarpon* на камне как индикатор переноса загрязняющих веществ на территорию Алтая / Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов, **Д.В. Юсупов** [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 3. – С. 72–79.
13. Эманации ртути Байкальского рифта по данным изучения годовых колец деревьев (на примере Тункинской впадины) / Л.П. Рихванов, Е.Е. Ляпина, **Д.В. Юсупов** [и др.] // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. – 2021. – Т. 496. – № 1. – С. 30–35.
14. Fluorite formation in poplar leaves (*Populus balsamifera* L.) in an HF-polluted area / **D.V. Yusupov**, L.A. Dorohova, S.S. Ilenok [et al.] // Water, Air, and Soil Pollution. – 2021. – Vol. 232. – № 9. – P. 1–14.
15. Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis / **D.V. Yusupov**, N.V. Baranovskaya, Y.V. Robertus [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – № 21. – P. 27111–27123.
16. Poplar tree (*Populus balsamifera* L.) as indicator of mercury emission from a point source / **D.V. Yusupov**, E.E. Lyapina, E.M. Tursunaliyeva [et al.] // Chemosphere. – 2022. – Vol. 287, 132157.

Статьи в научных изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ

1. Минеральный и геохимический состав твердого осадка в снеговом покрове г. Благовещенск (Амурская область) / **Д.В. Юсупов**, В.А. Степанов, Н.В. Трутнева, А.А. Могилёв // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 184–189.
2. Павлова, Л.М. Высокотоксичные элементы в почвенном покрове на территории г. Благовещенска / Л.М. Павлова, В.И. Радомская, **Д.В. Юсупов** // Экология и промышленность России. – 2015. – № 5. – С. 50–55.
3. Павлова, Л.М. Высокотоксичные элементы в снежном покрове на территории г. Благовещенска / Л.М. Павлова, В.И. Радомская, **Д.В. Юсупов** // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2015. – № 1. – С. 27–35.
4. Радиоактивные элементы (торий, уран) в листьях тополя на урбанизированных территориях и их индикаторная роль / **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судыко [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2019. – № 2. – С. 61–68.
5. Радомская, В.И. Анализ выпадения химических элементов с атмосферными осадками на территории города Благовещенска / В.И. Радомская, **Д.В. Юсупов**, Л.М. Павлова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2016. – Т. 18. – № 2-2. – С. 488–492.
6. Распределение ртути в компонентах окружающей среды горнорудных районов Республики Алтай / **Д.В. Юсупов**, Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2018. – Т. 31. – № 1. – С. 73–78.

7. Степанов, В.А. Экологические последствия складирования ртуть-содержащих отходов золотодобычи в пос. Соловьевск (Амурская область) / В.А. Степанов, **Д.В. Юсупов**, В.И. Радомская // Геозкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2003. – № 6. – С. 540–545.
8. Тяжелые металлы в пылевом аэрозоле северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска (Амурская область) / **Д.В. Юсупов**, В.И. Радомская, Л.М. Павлова [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 27. – № 10. – С. 906–910.
9. Уран и торий в пылевых аэрозолях на трансграничной (Россия-Китай) урбанизированной территории / Л.М. Павлова, В.И. Радомская, **Д.В. Юсупов**, А.А. Лукичев // Экология урбанизированных территорий. – 2014. – № 2. – С. 102–108.
10. Формы нахождения редкоземельных элементов в пылевых выпадениях на поверхности листьев тополя как индикаторы геологической среды и техногенеза / Л.А. Дорохова, **Д.В. Юсупов**, Л.П. Рихванов [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 12. – С. 57–66.
11. **Юсупов, Д.В.** Биогеохимические ореолы золота и ртути Покровского золоторудного месторождения (Верхнее Приамурье) / Д.В. Юсупов // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2009. – № 6. – С. 38–43.

Соавторство в монографии

1. Биогеохимический мониторинг в районах хвостохранилищ горнодобывающих предприятий с учётом микробиологических факторов трансформации минеральных компонентов: монография / Л.П. Рихванов, Н.А. Абросимова, Н.В. Барановская [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 437 с.