

На правах рукописи



Дорохова Любовь Александровна

**БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО
И УРАНОДОБЫВАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВ НА ПРИЛЕГАЮЩИЕ
ТЕРРИТОРИИ ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ**

Специальность 1.6.21 – Геоэкология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук»

Научные руководители:

Рихванов Леонид Петрович

доктор геолого-минералогических наук,
профессор отделения геологии Инженерной
школы природных ресурсов

Юсупов Дмитрий Валерьевич

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент отделения геологии Инженерной
школы природных ресурсов

Официальные оппоненты:

Удачин Валерий Николаевич

доктор геолого-минералогических наук,
директор федерального государственного
бюджетного учреждения науки Южно-
Уральский федеральный научный центр
минералогии и геоэкологии Уральского
отделения Российской академии наук, г.
Миасс

Зверева Валентина Павловна

доктор геолого-минералогических наук,
главный научный сотрудник, федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Дальневосточного геологического
института Дальневосточного отделения
Российской академии наук, г. Владивосток

Защита состоится «23» марта 2022г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.29 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор биологических наук



Барановская Наталья
Владимировна

Актуальность работы. В условиях урбанизации и стремительного развития промышленности происходит изменение химического состава природных компонентов всех геосферных оболочек Земли. На урбанизированных и горнопромышленных территориях обостряются геоэкологические проблемы (Ревич, 2008). В.И. Вернадский и его последователи разработали и развили методы биогеохимического районирования, с помощью которых выделены территории с избытком или недостатком химических элементов (Вернадский, 1939, 1940; Ковальский, 1974; Петрунина, 2000; Ермаков, 2013; Коробова, 2016). А.Е. Ферсман (1995) ввел понятие «техногенез» – геохимический процесс концентрации и рассеяния элементов вследствие промышленной деятельности человека.

В городах наиболее значимыми источниками загрязнения атмосферы являются крупные промышленные производства с их выбросами. Один из факторов техногенного преобразования природной среды – горнодобывающая промышленность, под воздействием которой происходит рост интенсивности миграции химических элементов (Недра России, 2002; Птицын, 2013). Так, алюминиевое производство сопряжено с техногенной эмиссией загрязняющих веществ в атмосферу вследствие использования устаревших технологий (Павлов, 1998, 2014; Танделов, 2012).

Особое место в загрязнении окружающей среды занимают процессы в атмосферном воздухе, оказывающие воздействие на биоту и организм человека. Установлена связь между загрязнением атмосферы и уровнем заболеваемости и смертности населения (Rajagopalan et al., 2018; Chen et al., 2019). Основная роль в загрязнении атмосферы принадлежит взвешенным частицам, наиболее опасными из которых являются частицы диаметром менее 10 мкм (Driscoll and Maurer, 1991; Кацнельсон и др., 1995; Skinner, 2007; Дорн и др., 2008; Голохваст, 2014). Их негативное воздействие на бронхолегочную систему человека включено в первую десятку факторов риска (Lim et al., 2013; Bai et al., 2020). На поверхности взвешенных частиц сорбируются другие аэрозоли, которые также могут быть токсичными для живых организмов. С целью исследования качества атмосферного воздуха используют широкий набор методов, контролирующих, главным образом, содержание и состав взвешенных микрочастиц (PM₁₀), тогда как состав и генезис более мелких частиц остаются малоизученными.

Среди природных биомониторов ассимилирующие органы древесных растений рассматриваются как эффективный биогеохимический планшет, отражающий качество атмосферного воздуха (Есенжолова, 2013; Ялалтдинова, 2015). За счет большой площади листовой поверхности, размеров и количества устьиц (Ram et al., 2014) листва деревьев накапливает и поглощает значительное количество загрязняющих веществ, выступая механическим и биогеохимическим барьером (Алексеев, 2006; Porek et al., 2013; Manes et al., 2016). Листья деревьев используются для определения геохимической специализации техногенных потоков вещества в воздушной среде (Барановская, 2011; Рихванов и др., 2015).

Работы В.А. Алексеев, С.Б. Бортниковой, Н.В. Барановской, В.И. Гребенщиковой, В.П. Зверевой, В.В. Ермакова, Н.С. Касимова, Н.Е. Кошелевой, Е.М. Коробовой, М.С. Панина, Ю.Е. Саета, В.Н. Удачина, М.Д. Уфимцевой, Н.И.

Янченко и многих других исследователей сыграли важную роль в становлении и развитии эколого-геохимических исследований компонентов окружающей среды на урбанизированных и горнопромышленных территориях.

В ходе многолетних исследований, проводимых под руководством профессоров д.г.-м.н. Л.П. Рихванова и д.г.-м.н. Е.Г. Язикова, коллективом ученых Томского политехнического университета (ТПУ) наработан опыт в проведении комплексных эколого-геохимических исследований, которые включают исследования территорий городов, отдельных предприятий, рудников. В ходе работ установлен многофакторный характер загрязнения промышленно-урбанизированных территорий. Продолжаются работы по систематизации и обобщению полученной информации о составе антропогенных аэрозолей на территории городов Сибири (Е.Г. Язиков, А.В. Таловская, Е.А. Филимоненко, Т.С. Шахова), механизмах их поступления и преобразования, что обуславливает актуальность настоящего исследования.

Цель работы заключается в биогеохимической оценке влияния техногенных выбросов алюминиевого и уранодобывающего производств на прилегающие территории на основе анализа вещественного состава листьев тополя и минеральных частиц на их поверхности.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить вещественный состав листьев тополя и минеральных частиц на их поверхности в зоне техногенного воздействия выбросов алюминиевых заводов;
- установить пространственное распределение элементов-индикаторов техногенных выбросов алюминиевых заводов с учетом розы ветров;
- выявить механизмы образования индикаторных вторичных минеральных фаз в листьях тополя в районах размещения алюминиевого производства;
- изучить вещественный состав листьев тополя и минеральных частиц на их поверхности на территории с уранодобывающим производством;
- установить пространственное распределение элементов-индикаторов воздействия промышленных объектов уранодобывающего производства;
- определить формы нахождения и пути поступления урана в листья тополя в зоне влияния уранодобывающего предприятия.

Основные защищаемые положения:

1. На территориях размещения алюминиевых заводов листья тополя накапливают специфические химические элементы и минеральные фазы, отражающие особенности технологии производства. Элементами-индикаторами техногенного воздействия являются Al, Na, Ca, F и их минеральные ассоциации. Высокие концентрации F фиксируются в двухкилометровой зоне, F-содержащие минеральные фазы – до 10 км.

2. В зоне влияния алюминиевых заводов в устьицах листьев тополя формируется биогеохимический кальциевый барьер, где происходит нейтрализация кислотообразующих компонентов выбросов – фтористого водорода и диоксида серы, с образованием вторичных минералов – фторида кальция и сульфата кальция.

3. Пространственное распределение повышенных концентраций урана в листьях тополя на территории размещения предприятий уранодобывающего производства определяется ветровым переносом минеральных частиц. Минералогическими индикаторами его влияния являются микроразмерные частицы оксида урана.

Фактический материал и методы исследований. В основе работы – результаты, полученные автором в период обучения в магистратуре и аспирантуре (с 2015 г. по 2020 г.) в отделении геологии (ОГ) инженерной школы природных ресурсов (ИШПР) Томского политехнического университета (ТПУ). Доработка полученного фактического материала и написание диссертации осуществлялись автором в ИГиП ДВО РАН (с 2020 г. по 2021 г.).

Пробы листьев тополя (всего 176) отбирали в период 2014 – 2017 гг. на территории 6 городов: с алюминиевым (Красноярск, Братск, Шелехов, Новокузнецк и Саяногорск) и уранодобывающим (Краснокаменск) производствами в конце августа – начале сентября в соответствии с методическими рекомендациями (Зырин и Малахов, 1981; Алексеенко, 2000).

Пробоподготовку проводили методом сухой минерализации по ГОСТ 26929-94. Химический состав листьев определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в ядерно-геохимической лаборатории на ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ (аналитик А.Ф. Судыко).

Химический состав минеральных частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash 5010 в МИНОЦ «Урановая геология» имени Л.П. Рихванова (ОГ ИШПР ТПУ). Исследования проводили в режиме низкого вакуума с применением детектора обратно рассеянных электронов (BSE).

Рентгенофазовый анализ минерального состава золы листьев выполнен с использованием дифрактометра Bruker «D2 Phaser» в МИНОЦ «Урановая геология» имени Л.П. Рихванова (ОГ ИШПР ТПУ) (аналитик к.г.-м.н. Б.Р. Соктоев). Валовое содержание фтора в листьях определяли ионоселективным методом в Институте почвоведения СО РАН (аналитик к.б.н. В.В. Демин).

Для определения механизма поступления в листья и формы нахождения U использовали метод автордиографии на кафедре радиохимии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова (аналитик к.г.-м.н. А.С. Торопов).

Научная новизна. На территории городов с алюминиевыми заводами установлены особенности распределения, формы нахождения элементов и минеральных частиц на поверхности листьев тополя в зависимости от технологии алюминиевого производства.

Впервые описаны механизмы образования вторичных минералов – фторида кальция и сульфата кальция – в устьицах листьев тополя и формирования кальциевого биогеохимического барьера, нейтрализующего токсичные кислотообразующие компоненты – фтористый водород и диоксид серы – выбросов алюминиевого производства.

Установлено, что в зоне влияния уранодобывающего производства индикаторными минеральными частицами являются мелкоразмерные частицы урана. Доказан их ветровой перенос.

Практическая значимость. Выявленные особенности химического и минерального составов листьев, а также элементный состав минеральных частиц на их поверхности позволяют определять границы зон воздействия алюминиевых заводов и уранодобывающих предприятий, а также оценивать воздействие неаварийных выбросов предприятий на компоненты окружающей среды. Эта информация может быть использована при проведении геоэкологического и биогеохимического мониторингов качества окружающей среды на урбанизированных и горнопромышленных территориях.

Предложено включить листья тополя в сети мониторинга территорий в качестве биогеохимического сезонного планшета для оценки качества приземного атмосферного воздуха.

Полученные результаты используются в лекциях и на практических занятиях учебных курсов «Геоэкология», «Основы биоминералогии», «Ядерно-физические и электронно-микроскопические методы исследования вещества» основной образовательной программы магистратуры по направлению подготовки 05.04.06 «Экология и природопользование» в ОГ ИШПР ТПУ.

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, в обосновании и выборе методов исследования, а также в непосредственном выполнении комплекса исследовательских работ – самостоятельной пробоподготовке ко всем видам анализа, планировании экспериментальных исследований. Автор лично провел изучение вещественного состава образцов методами электронно-микроскопического анализа. Автором лично выполнен аналитический обзор отечественной и зарубежной научной литературы по изученной проблеме; сформулированы и согласованы с научным руководителем защищаемые положения и выводы; составлены базы данных минерального и химического составов изучаемых объектов; проведена статистическая обработка данных, их интерпретация, построены картосхемы биогеохимических ореолов.

Достоверность защищаемых положений обеспечена глубокой проработкой научной литературы по теме исследования; представительным количеством проб, большим массивом фактических данных, полученных с помощью прецизионных методов анализа на современном оборудовании в аккредитованных лабораториях; апробацией результатов работы на научных симпозиумах, конференциях, семинарах, а также публикацией результатов исследования в рецензируемых периодических изданиях.

Апробация работы. Основные результаты исследования апробированы на научных симпозиумах и конференциях: Международном симпозиуме студентов и молодых ученых им. М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2018, 2019, 2020, 2021); Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2018); Всероссийской научно-практической конференции (Москва, 2018); VI International Symposium «Biogenic – abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems» (Санкт-Петербург, 2018);

«Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Сыктывкар, 2018); Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2019); XV Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2021); XXI региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века – шаг в будущее» (Благовещенск, 2021); VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 2021).

Публикации. Основное содержание и научные положения диссертации изложены в 17 публикациях, в том числе: 5 статьях в журналах перечня ВАК, из них 3 индексируемые в Web of Science и Scopus.

Благодарности. Автор выражает особую благодарность научному руководителю – д.г.-м.н., профессору Рихванову Л.П. за научное сопровождение, ценные советы, поддержку, внимание и всестороннюю помощь. Автор выражает признательность и благодарность к.г.-м.н., доценту Юсупову Д.В. за незаменимые советы, мотивацию, помощь на всех этапах реализации работы и доведении ее до логического завершения. Автор благодарен к.г.-м.н. Ильенку С.С. за помощь в освоении методов электронной микроскопии; к.г.-м.н. Соктоеву Б.Р. и к.х.н., доценту Осиповой Н.А. за помощь в проведении аналитических исследований. Автор признателен исполнителям аналитических исследований Судыко А.Ф., Богутской Л.В., к.г.-м.н. Торопову А.С., к.б.н. Демину В.В. Автор благодарит сотрудников, магистрантов и аспирантов отделения геологии ИШПР ТПУ за внимание и интерес к этой работе. Автор глубоко признателен и благодарен к.б.н. Павловой Л.М. (ИГиП ДВО РАН) за поддержку и всестороннюю помощь.

Основное содержание работы

Структура диссертации включает введение, 6 глав и заключение. **Объем работы** составляет 159 страниц, в том числе 13 таблиц и 29 рисунков; список литературы состоит из 423 источников.

Во введении обозначена актуальность исследования, цель, задачи, научная и практическая значимость работы, личный вклад автора. **В главе 1** осуществлен анализ современных научных данных, касающихся техногенных систем, состава атмосферных взвесей, их влияния на здоровье человека, растительность, сведений о минералах на поверхности и внутри тканей растений. **В главе 2** приведена краткая эколого-геохимическая характеристика территорий исследования с алюминиевым и уранодобывающим производствами. **В главе 3** описаны материалы и методы исследования. **В главе 4** охарактеризован элементный состав листьев тополя и минеральных частиц на их поверхности на территориях с алюминиевым производством. **В главе 5** рассматриваются механизмы образования вторичных минералов в листьях тополя в зоне воздействия выбросов алюминиевого производства. **Глава 6** посвящена анализу содержания урана и форм его нахождения в листьях тополя на территории с уранодобывающим производством. Основные выводы представлены **в заключении**.

Защищаемые положения

1. На территориях размещения алюминиевых заводов листья тополя накапливают специфические химические элементы и минеральные фазы, отражающие особенности технологии производства. Элементами-индикаторами техногенного воздействия являются Al, Na, Ca, F и их минеральные ассоциации. Высокие концентрации F фиксируются в двухкилометровой зоне, F-содержащие минеральные фазы – до 10 км.

На территории Сибири производство первичного алюминия сосредоточено в городах Красноярске (КраЗ), Братске (БраЗ), Шелехове (ИркаЗ), Новокузнецке (НкАЗ) и Саяногорске (САЗ). Эти города регулярно попадают в «Приоритетный список населенных пунктов с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха» (Состояние загрязнения атмосферы, 2015; Государственный доклад, 2016, 2017), причем загрязнение воздуха в некоторых из них на протяжении многих лет остается наиболее высоким (Янченко и др., 2014).

На примере НкАЗ определены размеры зоны негативного влияния алюминиевого производства на окружающую среду (рис. 1, табл. 1). Высокие концентрации фтора (153-598 мг/кг сухой массы) обнаружены в листьях, отобранных в двухкилометровой зоне от завода; пробы на границе его санитарно-защитной зоны имели максимальную концентрацию фтора (1001 мг/кг сухой массы), а наименьшая концентрация (7-21 мг/кг сухой массы) установлена в пробах, отобранных в жилой зоне, в 10 км от завода, с наветренной стороны. Полученные результаты согласуются с данными других исследователей (Павлов, 2005; Franzaring et al., 2007; Янченко и др., 2008; Runova et al., 2012).

Таблица 1 – Статистические параметры содержания фтора в листьях тополя (мг/кг) в промышленной и селитебных зонах г. Новокузнецка

Промышленная зона		Селитебная зона	
Содержание (среднее/min-max)	Коэффициент вариации, %	Содержание (среднее/min-max)	Коэффициент вариации, %
$367,94 \pm 113,1$ (25,46 – 1001,13)	87	$14,24 \pm 2,11$ (7,22 – 21,73)	39

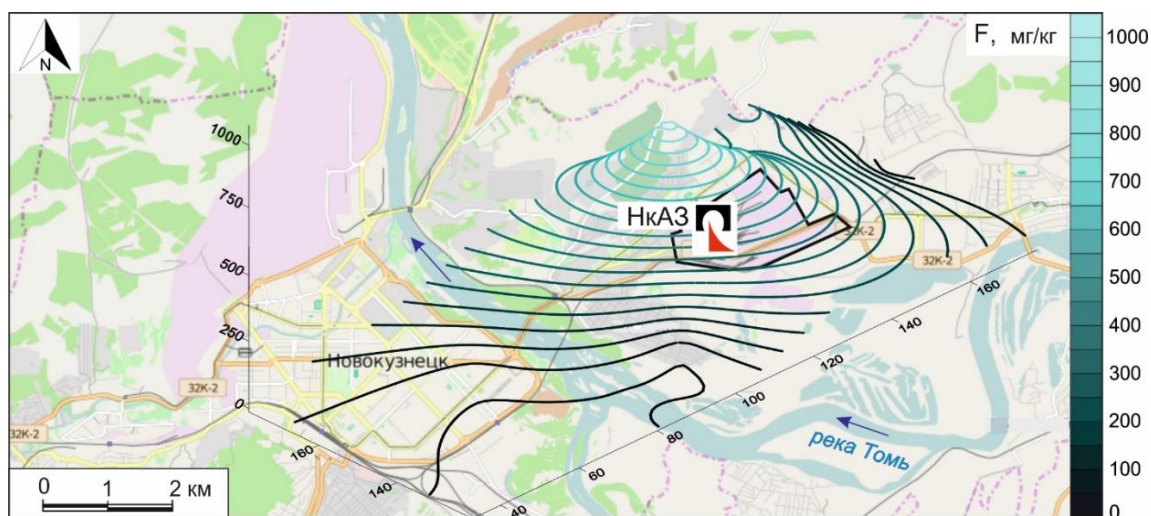


Рисунок 1 – Пространственное распределение концентраций фтора в листьях тополя в районе НкАЗ (мг/кг сухой массы)

На территории городов Красноярска, Братска, Шелехова и Новокузнецка алюминиевые заводы работают по технологии самообжигающихся анодов Содерберга, которые по экологическим показателям уступают более современным технологиям и сопровождаются выбросами газообразных и твердых фторидов и соединений серы (Янченко, 2012). В этих городах в зоне влияния алюминиевых заводов на поверхности листьев тополя с помощью SEM-EDS-исследований обнаружены минеральные фазы, отражающие технологию производства (рис. 2): фторид кальция; Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту; F-Al-содержащие частицы; вторичный фторид кальция в устьицах листьев тополя, по составу близкий к флюориту; в зоне влияния НкАЗ – минеральные фазы фторида кальция и F-Al-содержащие частицы; в устьицах – сульфат и фторид кальция (Дорохова, 2019; Дорохова и Юсупов, 2021).

Различия в составе газопылевых выбросов при одинаковой технологии зависят от качества и вида сырья, способа очистки электролизных газов, от нарушений технологии очистки или ее низкой эффективности.

В Саяногорске на поверхности листьев тополя зафиксировано меньшее количество и разнообразие специфических техногенных минеральных фаз – фторид кальция (рис. 2, 17-19) и в единичном случае – Na-Al-F-содержащие минеральные фазы (рис. 2, 20), что обусловлено более экологичной технологией производства алюминия – технологией обожженных анодов.

Фторсодержащие минеральные частицы на поверхности листьев тополя в Новокузнецке, Саяногорске и Братске зафиксированы на расстоянии до 10, 8 и 4 км от алюминиевых заводов соответственно.

По данным (Rodriguez et al., 2012), влияние F на листья *Eucalyptus rostrate*, *Populus hybridus* и хвою *Pinus radiata* наиболее заметно проявилось на расстоянии 3500 м от алюминиевых заводов. Газообразные соединения фтора могут перемещаться на значительные расстояния от источника выбросов, но до 15% общего его количества выпадает в осадок в радиусе 15 км от заводов. Мелкодисперсные и газообразные соединения в зависимости от направления и силы ветра могут перемещаться на расстояние до 50 км (Янченко и др., 2008), в почве и вегетативных органах растений могут обнаруживаться высокие концентрации фтора (Runova et al., 2012).

Полученные нами данные частично согласуются с результатами других работ, в которых определены элементный и минеральный составы твердого осадка снега и пыли из неорганизованных источников выбросов, отражающие специфику воздействия производства алюминия и включающие в основном минеральные формы оксида алюминия, криолита и оксида кремния в первом случае, дополнительно хиолит и фторид натрия – во втором (Янченко и Яскина, 2014).

Было установлено (Суходолов и др., 2018), что уменьшение концентрации элементов (в частности, F) по мере удаления от алюминиевых заводов определяется не мощностью фторсодержащих выбросов, а формами их нахождения в атмосфере, высотой организованных и неорганизованных источников выбросов на различных заводах и другими природными и техногенными факторами. Наши результаты подтверждают эту информацию: на значительном удалении от алюминиевых

заводов обнаружены преимущественно минеральные фазы фторида кальция, в единичных случаях – Al-F-содержащая и Na-Al-F-содержащая минеральные фазы, по составу близкая к криолиту.

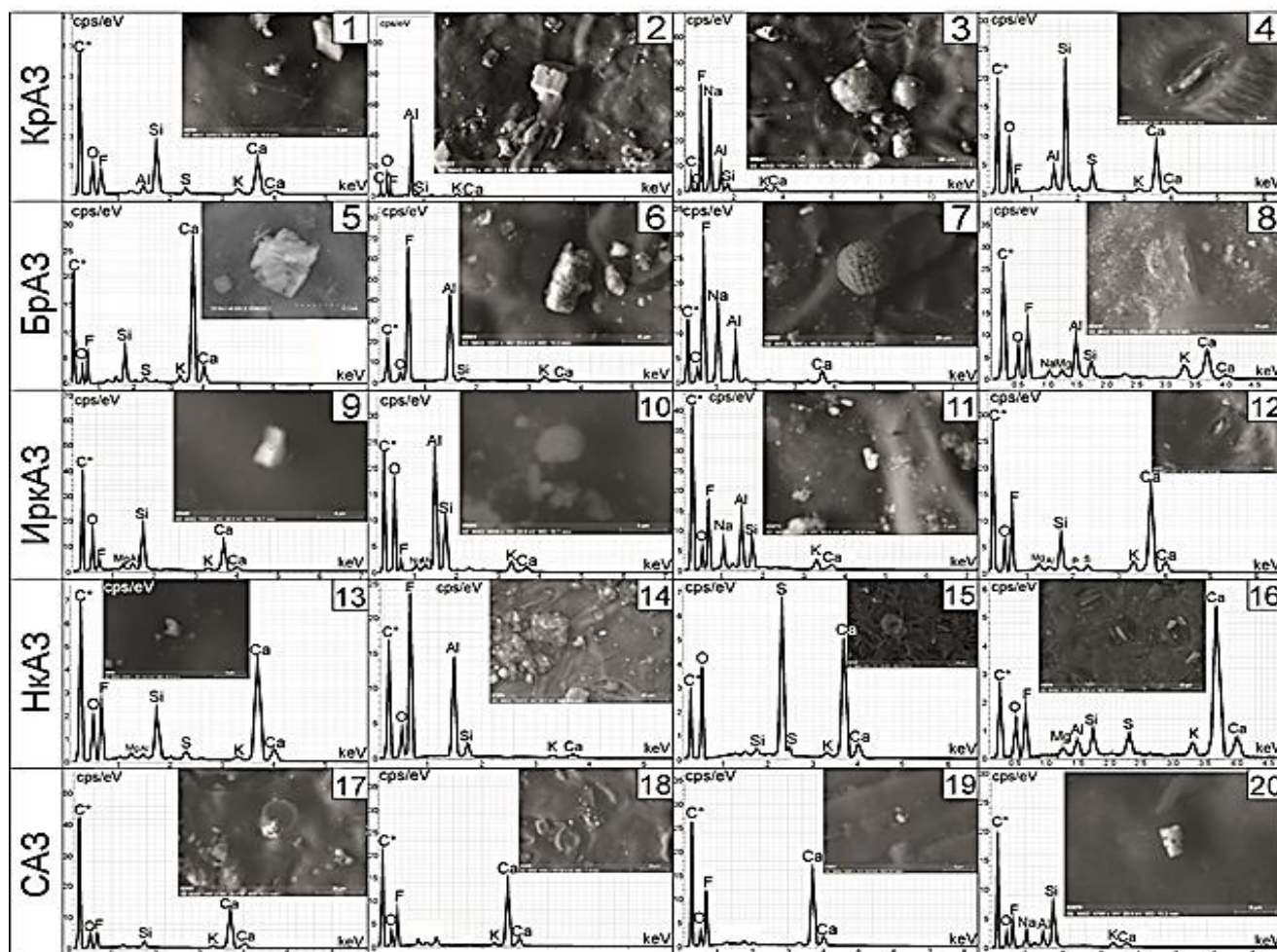


Рисунок 2 – Минеральные фазы на поверхности листьев тополя в зоне влияния Красноярского (КрАЗ), Братского (БрАЗ), Иркутского (ИркАЗ), Новокузнецкого (НкАЗ), Саяногорского (САЗ) алюминиевых заводов: 1, 5, 9, 13, 17, 18, 19 – минеральные фазы фторида кальция; 2, 6, 10, 14 – Al-F-содержащие минеральные фазы; 3, 7, 11, 20 – Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту; 4, 8, 12, 16 – устья с фторидом кальция, по составу близкого к флюориту; 15 – сернистый ангидрид в устье (Дорохова и Юсупов, 2021)

Таким образом, листья тополя могут использоваться в качестве сезонного планшета для биогеохимической индикации; определения границ зоны воздействия алюминиевого производства и применяемой технологии.

2. В зоне влияния алюминиевых заводов в устьицах листьев тополя формируется биогеохимический кальцевый барьер, где происходит нейтрализация кислотообразующих компонентов выбросов – фтористого водорода и диоксида серы, с образованием вторичных минералов – фторида кальция и сульфата кальция.

SEM-EDS-исследованиями в устьицах листьев тополя, отобранных в зоне влияния алюминиевого завода, обнаружены минеральные фазы фторида кальция (рис. 3), по составу близкие к флюориту – CaF_2 (Дорохова и Ильенко, 2018; Yusupov et al., 2021).

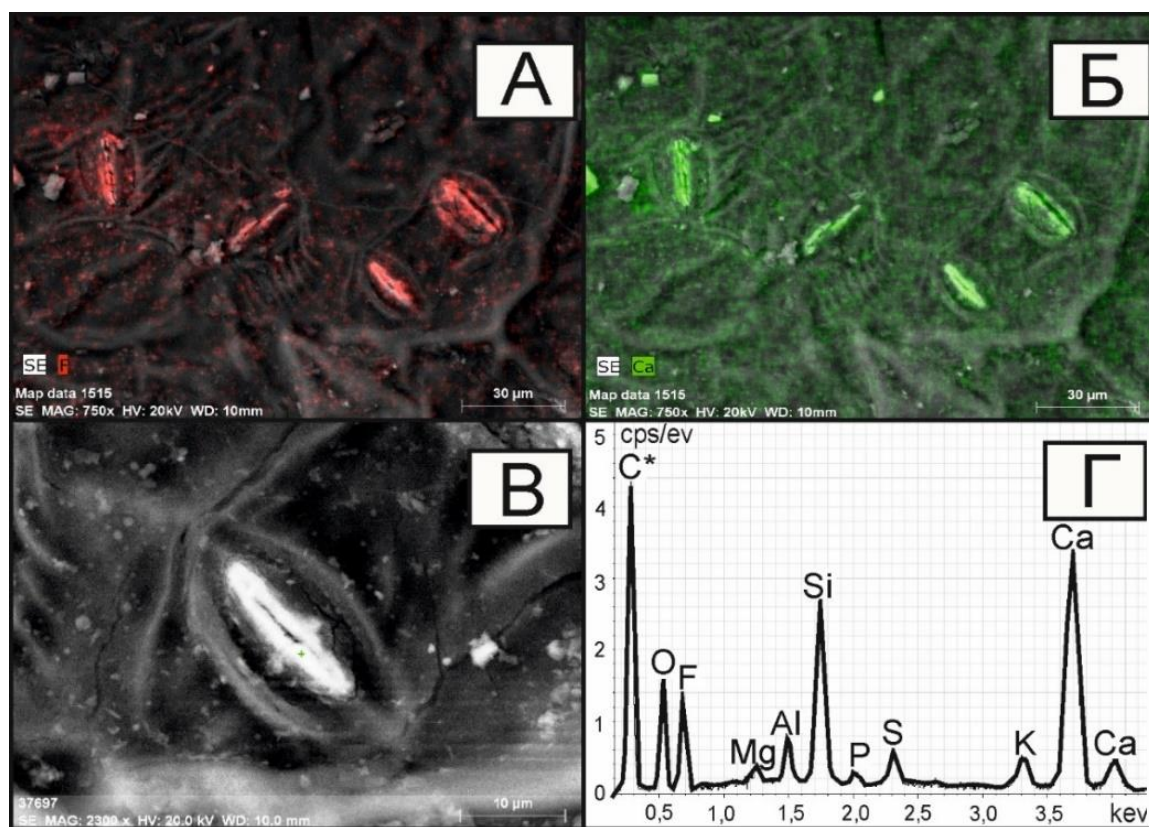


Рисунок 3 – А, Б – распределение Ca и F на в устьицах листьев тополя соответственно; В – новообразованный флюорит в устьицах листа тополя; Г – EDS-спектр устьица листа тополя. *Примечание: O, Mg, Al, Si, P, S, K – матричные элементы; C* – элемент деконволюции*

Механизм образования фторида кальция в устьицах листьев тополя следующий: газообразный фторид водорода из атмосферы в виде аэрозоля осаждается и накапливается на поверхности листовой пластины; далее при контакте с атмосферными осадками образуется фтороводородная кислота, которая в свою очередь взаимодействует с катионами кальция в присутствии углекислого газа и воды в устьицах, в результате образуется слабо растворимый вторичный минерал – фторид кальция (Дорохова и др., 2018; Дорохова и Ильенко, 2018). Возможность образования фитогенного флюорита подтверждена термодинамическими расчетами (Yusupov et al., 2021).

В результате исследований обнаружено, что в устьицах листьев тополя в зоне влияния алюминиевого завода происходит образование вторичного минерала – сульфата кальция, по составу близкого к гипсу (рис. 4) (Дорохова, 2018; Yusupov et al., 2018).

Возможно несколько путей образования сульфата кальция в устьицах листьев тополя. В результате неполной очистки отходящих электролизных газов в

атмосферу поступает диоксид серы, который, взаимодействуя с атмосферными осадками, образует слабую сернистую кислоту. Сернистая кислота, попадая на листовую поверхность, реагирует с гидрокарбонатом и карбонатом кальция, содержащихся в транспирационной влаге (Глазовская, 1988) устьиц листа, в результате образуется сульфит и бисульфит кальция, которые в свою очередь окисляются в двуводный сульфат кальция (Дорохова, 2018). Еще одним механизмом формирования данного минерала может быть образование в атмосфере серной кислоты в результате выбросов диоксида серы, которая в дальнейшем реагирует с катионами кальция в устьицах листьев тополя с образованием сульфата кальция, по составу близкого к гипсу.

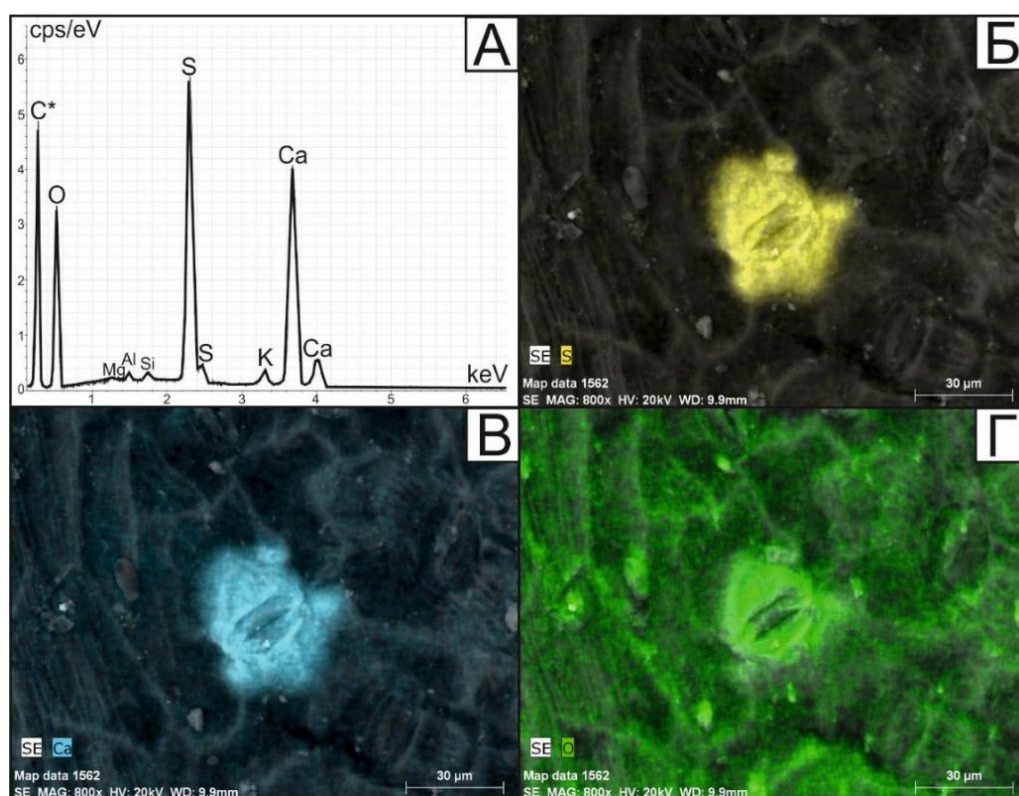


Рисунок 4 – А – EDS-спектр устьица листа тополя, замещенного сульфатом кальция; Б-Г – распределение в устьицах листьев тополя соответственно S, Ca, O. *Примечание: Mg, Al, Si, K – матричные элементы; C* – элемент деконволюции*

Устьица играют главную роль в газообмене между внешней и внутренней средой листа, поэтому в них на пути аэрозолей возникает кальциевый барьер, уменьшающий проникновение фторида водорода и диоксида серы в цитоплазму и жизненно важные органоиды клеток листа.

В проводящей системе листа тополя зафиксировано большое количество включений минеральных форм кальция (рис. 5), представляющих собой монокристаллы кальцита ромбоэдрической формы (Yusupov et al., 2021).

Форма и состав минеральных включений характерны для кальцита, что подтверждено рентгенофазовым анализом (Yusupov et al., 2021). Избыточное количество кальция поступает в листья тополя за счет корневого питания из почвы

(Павлов, 2014). Возможность образования фитогенного кальцита подтверждена термодинамическими расчетами (Yusupov et al., 2021).

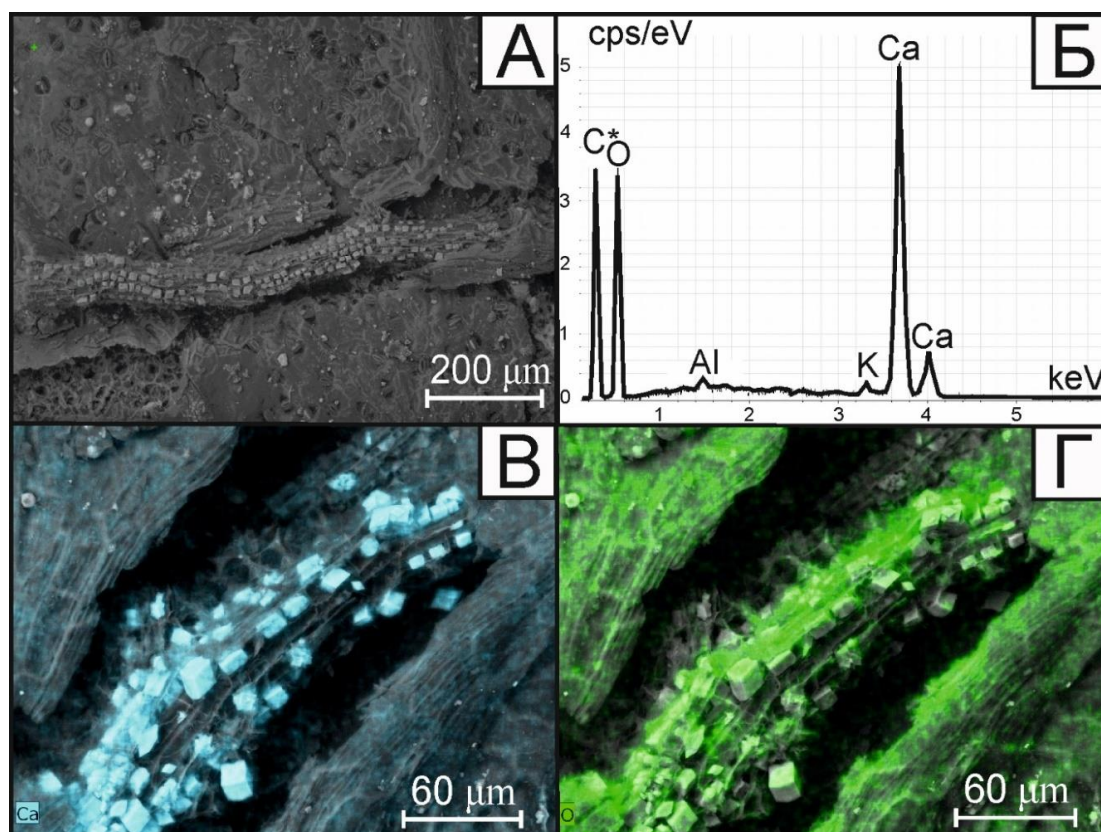


Рисунок 5 – А – кальцит в проводящих тканях листа тополя; Б – EDS-спектр; В, Г – распределение Ca, O в минеральных частицах проводящей системы листа.

Примечание: Al, K – матричные элементы; C – элемент деконволюции*

Поскольку в настоящее время полная технологическая очистка выбросов от алюминиевой промышленности невозможна, растения принимают значимое участие в улавливании токсичных соединений из атмосферы. Таким образом, листья тополя благодаря биогеохимическому кальциевому барьеру выполняют средоочищающую функцию – нейтрализуют кислотообразующие компоненты выбросов, содержащиеся в приземном воздухе, в инертные минералы.

3. Пространственное распределение повышенных концентраций урана в листьях тополя на территории размещения предприятий уранодобывающего производства определяется ветровым переносом минеральных частиц. Минералогическими индикаторами его влияния являются микроразмерные частицы оксида урана.

На территории г. Краснокаменска действует Приаргунский производственный горно-химический комбинат (ППГХО), ведущий разработку месторождений урана Стрельцовского рудного узла, особенность которого – значительные запасы урана и высокое качество руд (Шатков, 2015). Уран добывают традиционным горно-шахтным способом и по технологии кучного

выщелачивания. Полученное сырьё ППГХО использует для производства закиси-оксида U, которая затем перенаправляется для дальнейшего обогащения.

Основным источником урана на всех месторождениях стрельцовского типа являются риолиты с первичным содержанием урана 15-20 г/т (Шатков и др., 1970; Rosholt et al., 1971; Shatkova et al., 1973). Основные рудные минералы Стрельцовского рудного поля – урановая смолка (настуран), коффинит, браннерит, молибденит, пирит и др., а также нерудные минералы – кварц, сидерит, хлорит, анкерит, флюорит, альбит и др. Данная территория характеризуется повышенным естественным радиационным фоном.

Горнопромышленный комплекс включает в себя рудники, карьер «Тулукуй», хвостохранилища, угольный разрез «Уртуйский», сернокислый, цементный и гидрометаллургический заводы и другие предприятия, влияние которых определяет геоэкологическую ситуацию (Величкин и Чуднявцева, 2009).

В период эксплуатации месторождений содержание U в почвах рудного поля увеличилось в 6 раз – с 2-8 до 12-48 г/т (Величкин и Чуднявцева, 2009). Установлено атмосферное загрязнение прилегающих территорий не только ураном, но и другими элементами при ветровом переносе с хвостохранилищ гидрометаллургического и сернокислого заводов (Величкин и др., 2012).

В золе листьев тополей, произрастающих в промышленной зоне, выявлены высокие (12,16 мг/кг) содержания урана (табл. 2), превышающие среднее региональное содержание в 80 раз. Значение Th/U-отношения в золе листьев в промышленной зоне комбината составило <1, что свидетельствует об эмиссии урана в окружающую среду, вызванной добычей и первичной переработкой урановых руд (Дорохова и Силенко, 2017).

Таблица 2 – Статистические параметры содержания урана в золе листьев тополя (мг/кг) в промышленной и селитебных зонах г. Краснокаменска

Промышленная зона		Селитебная зона	
Содержание (среднее/min-max)	Коэффициент вариации, %	Содержание (среднее/min-max)	Коэффициент вариации, %
$4,54 \pm 1,29$ (1,27 – 12,16)	80	$1,26 \pm 0,38$ (0,12 – 5,93)	128

По полученным результатам построены картосхемы распределения урана в золе листьев тополя. Аномальное содержание урана наблюдается в промышленной зоне (рис. 6). Наибольшее значение определено в точке отбора пробы 1-5 (12,16 мг/кг). В зоне непосредственного влияния комбината и на протяжении 4 км в восточном направлении на поверхности листьев выявлено значительное количество частиц оксидов U размером 1,6-5 мкм (рис. 7).

Листья тополей, отобранные в селитебной зоне Краснокаменска (расстояние более 10 км от объектов промышленной зоны), характеризуются значительно меньшими концентрациями урана (табл. 2), однако отмечаются единичные точки с его повышенным содержанием (5,93 мг/кг, при среднем значении 1,26) (рис. 6). На территории города обнаружены минеральные частицы

размером до 3 мкм (в единичном случае) с содержанием урана 7 масс. %. В селитебной зоне максимальное значение превышает среднее региональное содержание в 40 раз (Дорохова и др., 2021).

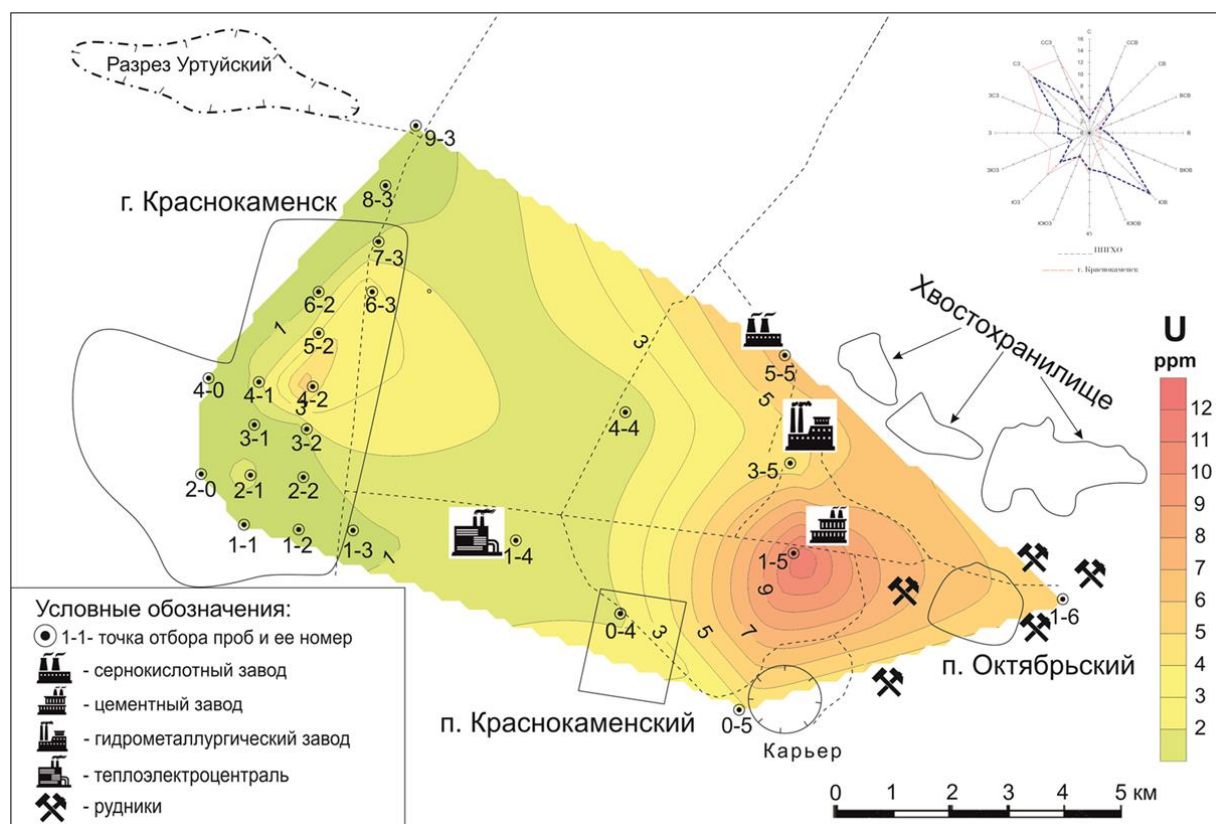


Рисунок 6 – Распределение урана в золе листьев тополя на территории промышленной зоны г. Краснокаменска

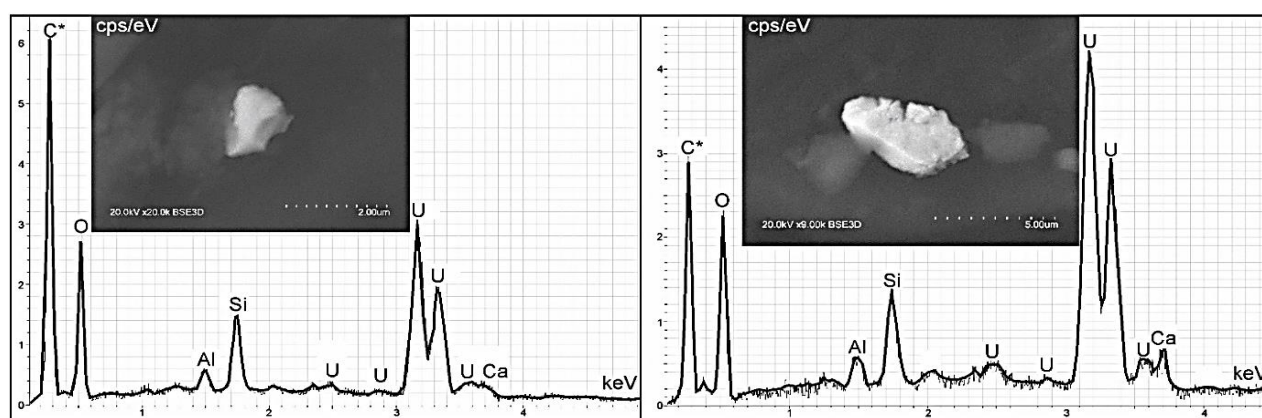


Рисунок 7 – Частицы оксида урана на поверхности листа тополя в промышленной зоне ППГХО (Дорохова и др., 2021). *Примечание: Al, Si, Ca – матричные элементы; C* – элемент деконволюции*

Методом авторадииграфии проб с максимальным содержанием U по данным ИНАА установлено распределение радиоактивных микрочастиц на их поверхности (табл. 3): характерный рисунок распределения микрочастиц с люминесцентным откликом не совпадает с анатомическими частями листа, что

доказывает ветровой путь поступления урана с аэрозольными частицами. Полученные данные подтверждают результаты ранее проведенных исследований (Berzina, 1993), в которых методом f-радиографии установлен ветровой путь поступления микрочастиц урановой пыли на поверхность листьев тополя на значительном расстоянии от месторождения урана.

Таблица 3 – Плотность распределения микрочастиц с люминесцентным откликом на поверхности листьев тополя в промышленной зоне ППГХО

Точка отбора пробы	Количество листьев (измерений)	Описание	
		Количество точек	DLU/mm ² в час
1-5	5	1	5300
		3-4	~1000-1200
		5-10	~200-500
		10-50	~10-20
1-6	5	1	3500
		- -	аналогично т. 1-5
Фон	10 для каждой серии экспериментов	1-2	~400-500
		10-20	~40-50
		10-20	~10-15

С помощью численного моделирования (рис. 8) выявлена динамика уменьшения содержания урана в листьях тополя по мере удаления от хвостохранилищ в западном и северо-западном направлениях (Рапута и др., 2021).

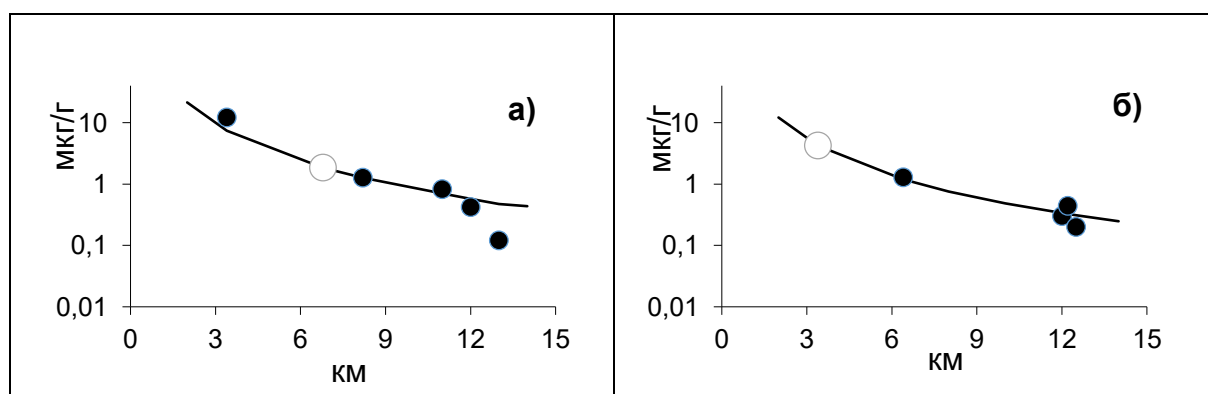


Рисунок 8 – Измеренные и численно восстановленные содержания урана в западном (а) и в северо-западном (б) направлениях от хвостохранилища Приаргунского горно-химического комбината (Рапута и др., 2021).

Примечание: Светлые и тёмные кружки – опорные и контрольные точки измерений; _____ – результаты моделирования

Заключение

Исследование и анализ вещественного состава листьев тополя бальзамического, произрастающего на промышленно-урбанизированных и горнодобывающих территориях Сибири и Дальнего Востока, позволили выявить особенности формирования элементного состава, минеральные формы нахождения и распределения элементов в зависимости от вида техногенного воздействия – алюминиевого и уранодобывающего производств.

Вещественный состав листьев тополя отражают специфику алюминиевого производства. Элементами-индикаторами влияния алюминиевого производства являются Al, Na, Ca и F и их минеральные ассоциации.

В зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода определены размеры зоны негативного влияния алюминиевого производства на окружающую среду – 2 км. Фторсодержащие минеральные частицы на поверхности листьев тополя в Новокузнецке, Братске и Саяногорске зафиксированы на расстоянии до 10, 4 и 8 км от алюминиевых заводов соответственно. На значительном удалении от них обнаружены преимущественно минеральные фазы фторида кальция.

Минеральные фазы в выбросах позволяют выявить различия в технологиях производства: на территории большинства заводов обнаружены минеральные фазы фторида кальция, Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту, F-Al-содержащие частицы и вторичный фторид кальция в устьицах, по составу близкий к флюориту. Исключениями являются НкАЗ, в зоне влияния которого в устьицах найдены вторичные минеральные фазы сульфата кальция и отсутствуют частицы криолита, и САЗ, где на поверхности листьев обнаружены частицы фторида кальция и в единичных случаях Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту.

В зоне влияния алюминиевых заводов в устьицах листьев тополя установлены вторичные фазы фторида кальция и сульфата кальция, по составу близкие к флюориту и гипсу. В проводящих тканях листьев тополя обнаружено большое количество кристаллов карбоната кальция ромбоэдрической формы – кальциты. Предложен механизм их образования и формирования биогеохимического кальциевого барьера в ответ на воздействие кислотообразующих фтор- и серосодержащих газообразных веществ на ткани листьев тополя.

В зоне влияния уранодобывающего комплекса (г. Краснокаменск, Приаргунский горно-химический комбинат) в золе листьев тополей установлено максимальное содержание урана – 12,2 г/т, превышающее региональный уровень в 80 раз; в селитебной зоне – 5,9 г/т, превышающее региональный фон в 40 раз. Значение Th/U отношения в золе листьев на территории г. Краснокаменска составило <1 , что свидетельствует об эмиссии урана в окружающую среду, вызванной добычей и первичной переработкой урановых руд.

В промышленной зоне Приаргунского горно-химического комбината на поверхности листьев тополя зафиксированы частицы размером 1,6-5 мкм, представленные оксидом урана. Такие же частицы обнаружены и в 4-километровой зоне в восточном направлении от комбината.

В черте города, более чем 10 км от Приаргунского горно-химического комбината, отмечаются единичные точки с повышенным содержанием урана, где обнаружены в единичном случае минеральные частицы с содержанием урана размером около 3 мкм.

Методами авторадииграфии и численного анализа подтвержден атмогенный путь переноса урансодержащих частиц от источников (хвостохранилище, отвалы вскрышных пород, отходы первичного цикла переработки руды).

Таким образом, листья тополя являются биогеохимическим планшетом, на котором аккумулируются минеральные частицы; они могут быть использованы для индикации качества и для эколого-геохимической оценки влияния алюминиевого и уранодобывающего производств на компоненты окружающей среды прилегающих территорий.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и международные реферативные базы данных и системы цитирования

1. 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, & Soil Pollution. – 2021. – Vol. 232. – № 369. – P. 1–14.
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. 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.
4. Дорохова, Л. А. 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 // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 12. – С. 57–66.
5. 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.

Статьи в журналах и материалы в сборниках научных конференций

6. Дорохова, Л. А. Элементный и минеральный составы листьев тополя как индикаторы влияния горнорудной промышленности / Л. А. Дорохова, Д. В. Юсупов, Л. М. Павлова // Материалы VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск: ТПУ. – 2021. – Т. 2. – С. 123–127.
7. Экспериментальные исследования и численный анализ процессов атмосферных выносов урана с территорий хвостохранилищ / В. Ф. Рапута, Д. В. Юсупов, Т. В. Ярославцева, Л. А. Дорохова // Материалы VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск: ТПУ. – 2021. – Т. 1. – С. 499–503.
8. Дорохова, Л. А. Сравнительный анализ распределения минеральных фаз на поверхности листьев в зонах влияния алюминиевых заводов Сибири / Л. А. Дорохова, Д. В. Юсупов // Новые идеи в науках о Земле: в 7 т. Материалы XV Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле». – Москва: Издательство Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, 2021. – С. 75–78.

9. Дорохова, Л. А. Микроминеральные образования на листьях тополя как отражение техногенеза / Л. А. Дорохова // Труды XXIV Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ. – 2020. – Т. 1. – С. 576–578.
10. Дорохова, Л. А. Фторсодержащие минеральные фазы на поверхности листьев тополя в зоне влияния Братского алюминиевого завода / Л. А. Дорохова // Труды XXIII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ. – 2019. – Т. 1 – С. 570–572.
11. Дорохова, Л. А. Образование гипса в устьицах листьев *Populus balsamifera* L. в зоне влияния выбросов алюминиевого завода / Л. А. Дорохова // Вопросы естествознания. – 2018. – Т. 15. – № 1. – С. 85–89.
12. Дорохова, Л. А. Биогеохимическая реакция листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) на выбросы соединений фтора от алюминиевого производства / Л. А. Дорохова // Труды XXII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ. – 2018. – Т. 1 – С. 782–784.
13. Дорохова, Л. А. Образование флюорита в устьицах листьев *Populus balsamifera* L. в зоне влияния выбросов Новокузнецкого алюминиевого завода / Л. А. Дорохова, С. С. Ильенок // IX Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого. – 2018. – № 9. – С. 63–65.
14. Дорохова, Л. А. Образование флюорита и гипса на кальциевом барьере в устьицах листьев тополя в системе «производство алюминия – загрязнение атмосферы» / Л. А. Дорохова, С. С. Ильенок, Д. В. Юсупов [и др.] // Материалы минералогического семинара с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии». – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2018. – С. 134–135.
15. Интерпретация природных и техногенных биогеохимических аномалий радиоактивных элементов на урбанизированных территориях / Д.В. Юсупов, Л. П. Рихванов, А. Ф. Судыко [и др.] // Роль и место мелко- и среднемасштабных геохимических работ в системе геологического изучения недр: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Москва: ИМГРЭ. – 2018. – Т. 2. – С. 126–130.
16. Дорохова, Л. А. Биогеохимическая индикация радиоактивных элементов по данным изучения минерального состава листьев тополя / Л. А. Дорохова, Ю. Е. Силенко // Материалы XXII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий»: МЭСК-2017. – Новосибирск: НГУ. – 2017. – С. 89.
17. Effect of SO₂ and HF emissions of an aluminum smelter on the gypsum and fluorite formation in stomata of urban tree leaves / D.V. Yusupov, L. A. Dorohova, S. S. Ilenok [et al.] // VI international Symposium «Biogenic – abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems». – 2018. – P. 115–116.