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

На правах рукописи

Юсупов Дмитрий Валерьевич

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

1.6.21 – Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Научные консультанты:
д.г-м.н., профессор Л.П. Рихванов
д.б.н., доцент Н.В. Барановская

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ……. 5

ГЛАВА 1. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИЙ …. 18

1.1 Концепция экологической безопасности ……..…….……. 18

1.2 Концепция биогеохимических провинций и ее развитие …….……. 21

1.3 Основные положения поисковой биогеохимии …….. 24

1.4 Положения учения о геохимических барьерах …….…….. 26

1.5 Формирование геохимических аномалий в городах …….. 28

1.6 Эксперименты TROICA …….……... 34

1.7 Концепция биогеохимического мониторинга …… 35

1.8 Биогеохимические критерии оценки территории …….……. 37

1.9 Концепция медико-экологического мониторинга …….. 41

1.10 Концепция критических нагрузок ……..…… 43

1.11 Концепция экологического риска …….. 44

1.12 Индикаторы антропогенного воздействия городов……..……. 46

1.13 Геоэкологическая оценка качества городской среды …….. 49

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ …… 58

2.1 Опыт использования керна и листьев деревьев в биогеохимической индикации территорий …….…….. 58

2.1.1 Биогеохимическая индикация геоактивных зон ……..……. 58

2.1.2 Биогеохимическая индикация горнорудных территорий …… 64

2.1.3 Биогеохимическая индикация урбанизированных территорий .. 77

2.2 Методика проведения полевых работ …….. 83

2.2.1 Обоснование выбора объекта исследований ……..... 83

2.2.2 Масштабы работ, опробование и пробоподготовка …….. 86

2.3 Аналитические методы исследований ……. 88

2.3.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ …… 89

2.3.2 Методы плазменной спектрометрии …….. 95
2.3.3 Атомно-абсорбционный анализ ртути ……. 98
2.3.4 Определение фторида потенциометрическим методом 100
2.3.5 Методы сканирующей электронной микроскопии …….. 101
2.3.6 Рентгеновская дифрактометрия …….. 102
2.3.7 Альфа-спектрометрия с радиохимической подготовкой …….. 102
2.3.8 Авторадиография …… 103
2.4 Обработка результатов биогеохимических исследований …… 104
2.4.1 Описательная статистика выборочных данных …… 106
2.4.2 Оценка средних содержаний химических элементов …….. 107
2.4.3 Учет показателей численности и плотности населения …….. 111
2.4.4 Ранжированные ряды химических элементов …….. 116
2.4.5 Корреляционный и кластерный анализы…….……. 123
2.4.6 Факторный и дискриминантный анализы……. 126
2.4.7 Использование интегральных показателей ……..…… 129
2.4.8 Отображение результатов на картосхемах …….. 133
2.5 Опытно-методические работы …….. 135
2.5.1 Сравнение показателя зольности листьев тополя ……. 135
2.5.2 Содержание элементов в немытых и мытых листьях …….. 137
2.5.3 Влияние видов тополей на результаты опробования …….. 139
2.5.4 Изменение содержания элементов в листьях во времени …….. 140
2.5.5 Содержание химических элементов в органах деревьев …….. 142
2.5.6 Содержание химических элементов в листьях, опаде и почве ... 143
2.5.7 Содержание элементов в листьях по высоте кроны тополя 145
ГЛАВА 3. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ ……. 149
3.1 Особенности распределения брома ……. 149
3.1.1 Биогеохимические бромные области …….. 150
3.2 Особенности распределения редкоземельных элементов ……. 157
3.2.1 РЗЭ как индикаторы влияния фактора «петрофонда» ……. 161

3.2.2 Zr/Ce оношение как индикатор пылевого фактора ……. 179
3.3 Биогеохимические исследования в эндемичных районах ……. 183
ГЛАВА 4. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ТЕХНОГЕНЕЗА …….. 192
4.1 Элементы-индикаторы трансграничных атмосферных выпадений .. 192
4.2 Фтор как индикатор воздействия алюминиевых заводов ……..... 200
4.3 Бром как индикатор промышленного техногенеза ……. 208
4.4 Редкоземельные элементы (РЗЭ) как индикаторы техногенеза …… 210
4.4.1 Индикаторные соотношения РЗЭ …… 210
4.4.2 РЗЭ как индикаторы воздействия НПЗ ……..…….. 212
4.5 Ртуть как индикатор промышленного техногенеза …… 214
4.5.1 Индикатор воздействия горнодобывающих предприятий (Hg) 215
4.5.2 Индикатор воздействия полигонов ТКО (Hg) ……. 218
4.5.3 Индикатор воздействия литиевого производства (Hg) ……. 219
4.5.4 Численный анализ рассеяния ртути …….…… 224
4.6 Радиоактивные элементы (Th, U) как индикаторы техногенеза …... 231
4.6.1 Индикатор воздействия горнодобывающих предприятий (U) 235
4.6.2 Индикатор воздействия объектов ЯТЦ (U) …… 238
4.6.3 Численный анализ рассеяния урана …….. 242
ГДАВА 5. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ТЕХНОГЕНЕЗА …….…… 249
5.1 Индикаторы воздействия уранодобывающего предприятия…….…. 250
5.2 Индикаторы воздействия предприятий ЯТЦ …….…. 252
5.3 Индикаторы воздействия алюминиевых заводов …….….. 255
5.4 Индикаторы воздействия металлургических заводов …… 266
5.5 Индикаторы воздействия золошлакоотвалов теплоэлектростанций 269
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ……. 275
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ …….. 279
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ …… 283

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Обеспечение экологической безопасности населения городов от угроз, связанных с загрязнением окружающей среды – важнейшая проблема общества и государства. Согласно «Стратегии экологической безопасности РФ на период до 2025 г.» к внутренним вызовам экологической безопасности 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 природных индикаторов экологической ситуации в связи с выработкой приоритетов экологической политики, решением экологических и экономических проблем.

Методы биогеохимической индикации (БГХИ) благодаря работам Н.С. Касимова (1982, 2011–2015), Н.П. Солнцевой (1982), В.А. Алексеенко (2000, 2005, 2006, 2013), М.С. Панина (2011, 2012), М.Д. Уфимцевой (2005, 2015, 2017), Н.В. Терехиной (2017, 2020), М.Г. Опекуновой (2016), Н.В. Барановской (2011) и др. широко применяются в геоэкологической оценке состояния окружающей среды на урбанизированных, селитебных территориях. Они 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 (2014, 2017), В.Н. Башкин (2004–2006, 2011), В.В. Ермаков (2018), Т.И. Моисеенко (2018), Е.М. Коробова (2017, 2020), С.Ф. Тютиков (2017), Ю.Г. Таций (2017).

Данные подходы базируются, с одной стороны, на научных достижениях и практическом опыте биогеохимических поисков рудных месторождений, отраженных в работах В.В. Поликарпочкина (1964), С.М. Ткалича (1953, 1970), Д.П. Малюги (1963), А.Л. Ковалевского (1983, 1984, 1989, 1991, 2010), П.В. Ивашова (1976), В.А. Алексеенко (2005, 2011), В.А. Загоскина (2003) и других геологов; а с другой – на концепции биогеохимических провинций – А.П. Виноградов (1963), В.В. Ковальский (1974), В.В. Ермаков (1995, 1999, 2003, 2009, 2017, 2018), В.В. Добровольский (1983, 2007, 2009) и др., на концепции биогеохимического мониторинга и экспертизы окружающей среды (Ивашов, 1996, 1998, 2011), на концепции развития эколого-геохимических исследований промышленных, урбанизированных территорий (Сает и др., 1990; Буренков и др., 1993; Янин, 1992, 2020; Фурсов, 2012; Рихванов, 1997, 2002, 2007, 2017, 2021; Язиков, 2006, 2013, 2017; Барановская, 2010, 2011; Тентюков, 2016 и др.), на концепции критических нагрузок, основанной на биогеохимических принципах (Башкин, 1993, 2011, 2021), а также на учениях о геохимии ландшафтов и геохимических барьерах (Полынов, 1953; Перельман, 1975; Алексеенко, 2003; Глазовская, 2012; Касимов, 2012; Кошелева и др., 2015).

Эколого-биогеохимические исследования урбанизированных территорий проводят ученые российских университетов: МГУ, МПГУ (Москва); СПбГУ, Горного университета (Санкт-Петербург); ЮФУ (Ростов-на-Дону); ТПУ (Томск); ДВФУ (Владивосток); отраслевых институтов ИМГРЭ, ВСЕГЕИ; академических институтов ГЕОХИ РАН (Москва), ИГМ СО РАН, ИПА СО РАН (Новосибирск), ИВЭП СО РАН (Барнаул), ИОА СО РАН, ИМКЭС СО РАН (Томск), ИГХ СО РАН (Иркутск), ИПРЭК СО РАН (Чита), ИГиП ДВО РАН (Благовещенск), ИВЭП ДВО РАН (Хабаровск) и других научно-исследовательских, образовательных и производственных организаций.

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

1) ограниченность или отсутствие данных о содержании широкого спектра химических элементов (включая галогены, редкоземельные, радиоактивные, ртуть и др.) в различных депонирующих природных компонентах;

2) недостаточная 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 от промышленных источников эмиссии;

4) проблема эталонов сравнения и поиска адекватных эколого-геохимических индикаторов состояния отдельных природных компонентов для геоэкологической оценки урбанизированных 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 представляемой диссертации с 2013 г. проводил комплексные эколого-геохимические исследования в составе коллектива отделения геологии (кафедры 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 территорий со сложным характером техногенного воздействия и 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, керна 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 уровни содержания химических элементов в едином биообъекте (листьях тополя) на урбанизированных и горнопрормышленных 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, их комплексов на компоненты окружающей среды.

Объектом научного исследования является древесная растительность (листья тополя), аккумулирующая аэрозоли на урбанизированных территориях Сибири, Дальнего Востока России и Республики Казахстан (Акмолинская, Павлодарская и Восточно-Казахстанская области).

Предметом исследования выступают химический и минеральный состав листьев тополя (сезонного депонирующего аэрозоли компонента окружающей среды), механизмы миграции, источники поступления, устойчивость и изменение концентрации во времени 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 работниками отделения геологии (кафедра геоэкологии и геохимии) Томского политехнического университета, 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, Института легких материалов и технологий ОК РУСАЛ. Результаты научных работ, проведенных в соавторстве, включены в диссертацию только при наличие совместных публикаций.

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

Основные результаты получены при выполнении научных проектов, поддержанных РФФИ (№12-05-31523), РНФ (№ 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 поллютантов, термодинамических расчетов образования 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 анализа 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 состава листьев тополя – сезонного депонирующего индикаторного объекта, сочетающего 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, интегрального аддитивного показателя.

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, позволяющие 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, минерагенической специализаци, природно-климатических условий урбанизированных территорий азиатской части 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 которых в атмосферу 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 биогеохимические полей и о необходимости разработки ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических элементов-поллютантов в растительных объектах для экологического мониторинга.

Проведенная эколого-биогеохимическая оценка урбанизированных территорий получила отклик со стороны органов законодательной и исполнительной власти г. Новосибирска, Роспотребнадзора, позволила определить масштабы воздействия и идентифицировать источники эмиссии.

Фактические данные исследования могут стать 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 содержания химических элементов в едином биообъекте, показатели численности и плотности населения, интегральной 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 – высокозарядные, 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, литиевого 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 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.

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, Москва); XX, XXIII, XXIV, XXV конференциях (рабочей группе) «Аэрозоли Сибири» в 2013, 2016, 2017, 2018 гг. (ИОА СО РАН, Томск); IX Международной биогеохимической школе «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии» в 2015 г. (ИВЭП СО РАН, Барнаул); Международной конференции по измерениям, моделированию и информационным системам для изучения окружающей среды ENVIROMIS в 2016 г. (ИМКЭС СО РАН, Томск); V и VI Международных конференций «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» в 2016 г. и 2021 г. (ТПУ, Томск); V Международной научно-практической конференции «Экологическая

геология: теория, практика и региональные проблемы» в 2017 г. (СевГУ, Севастополь); Всероссийской научно-практической конференции «Роль и место мелко- и среднемасштабных геохимических работ в системе геологического изучения недр» в 2018 г. (ИМГРЭ, Москва); VI Международном симпозиуме «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» в 2018 г. (СПбГУ, Санкт-Петербург); научно-практической конференции с международным участием «Современные проблемы гигиены, токсикологии и медицины труда» в 2020 г. («Новосибирский НИИ гигиены»), XIV и XVII Международных научных конгрессах «Интерэкспо ГЕО-Сибирь» в 2018 г. и 2021 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 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 страницы, количество таблиц – 50, рисунков – 104.

Во введении обосновывается актуальность проблемы диссертационного исследования, сформулированы цель, задачи, объект и предмет исследования, научная новизна и практическая его значимость, защищаемые положения, приведена 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, урбанизированных и горнорудных территориях; 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 Br, редкоземельных и других элементов в листьях тополя и в сопряженных природных средах на урбанизированных территориях под влиянием природных ландшафтно-климатических, петрологических и литологических факторов среды.

Глава 4 «*Биогеохимические индикаторы промышленного техногенеза*» представляет элементы-индикаторы атмосферного выпадения загрязняющих веществ на Российско-Казахстанской трансграничной территории, описание техногенных биогеохимических аномалий F, Br, Hg, U, РЗЭ и других на урбанизированных территориях, в зонах влияния разнопрофильных производств.

Глава 5 «*Минералогические индикаторы промышленного техногенеза*» содержит описание минералогических индикаторов техногенного воздействия на окружающую среду горнодобывающих и обогатительных предприятий, предприятий ядерно-топливного цикла, алюминиевого, металлургического производства, топливно-энергетического комплекса.

Заключение содержит основные выводы и практические рекомендации.

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 вдохновление автора, за чуткое научное руководство и внимание к подготовке работы. Леонид Петрович с 2013 г. 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, чье внимание 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 всем сотрудникам, аспирантам и магистрантам отделения геологии ИШПР ТПУ, проявившим интерес к его работе.

Сердечное спасибо моим родным и близким за понимание и поддержку.

ГЛАВА 1. КОНЦЕПТУАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ТЕРРИТОРИЙ

1.1. Концепция экологической безопасности

Концептуальные и методологические подходы к эколого-геохимической оценке состояния урбанизированных территорий базируются на Конституции РФ, природоохранном законодательстве и государственной политике в сфере обеспечения экологической безопасности.

Ст. 42 Конституции РФ гласит: «каждый имеет право на благоприятную окружающую среду, достоверную информацию о ее состоянии…». В соответствии с Конституцией РФ (ст. 4) на всей территории России верховенство принадлежит федеральным законам.

В ст. 3 Федерального закона от 10.01.2002 N 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» (последняя редакция) изложены основные принципы охраны окружающей среды, в том числе «научно обоснованное сочетание экологических, экономических и социальных интересов человека, общества и государства в целях обеспечения устойчивого развития и благоприятной окружающей среды; обязательность оценки воздействия на окружающую среду при принятии решений об осуществлении хозяйственной и иной деятельности»; учет природных и социально-экономических особенностей территорий при планировании и осуществлении хозяйственной и иной деятельности; соблюдение права каждого на получение достоверной информации о состоянии окружающей среды…» и др.

На всей территории России, наряду с федеральными законами, обязательны для исполнения указы Президента РФ, в том числе «О стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» от 19.04.2017 № 176. В этом документе определены основные вызовы, угрозы, а также цели, задачи и механизмы реализации государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности. К внутренним вызовам среди прочих относятся «наличие густонаселенных территорий, характеризующихся

высокой степенью загрязнения окружающей среды и деградацией природных объектов; загрязнение атмосферного воздуха и водных объектов вследствие трансграничного переноса загрязняющих, в том числе токсичных и радиоактивных, веществ с территорий других государств; увеличение объема образования отходов производства и потребления при низком уровне их утилизации; наличие значительного количества объектов накопленного вреда окружающей среде, в том числе территорий, подвергшихся радиоактивному и химическому загрязнению; высокая степень износа основных фондов опасных производственных объектов и низкие темпы технологической модернизации экономики; низкий уровень внедрения экологически чистых технологий» и др.

Целями современной государственной политики в сфере обеспечения экологической безопасности являются «сохранение и восстановление природной среды, обеспечение качества окружающей среды, необходимого для благоприятной жизни человека и устойчивого развития экономики, ликвидация накопленного вреда окружающей среде вследствие хозяйственной и иной деятельности в условиях возрастающей экономической активности и глобальных изменений климата».

Для достижения этих целей поставлены основные задачи, в том числе: «предотвращение дальнейшего загрязнения и уменьшение уровня загрязнения атмосферного воздуха в городах и иных населенных пунктах; эффективное использование природных ресурсов, повышение уровня утилизации отходов производства и потребления; ликвидация накопленного вреда окружающей среде; предотвращение деградации земель и почв» и др.

Указом Президента РФ от 13.10.2018 № 585 утверждены «Основы государственной политики в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности РФ на период до 2025 года и дальнейшую перспективу». Они направлены на обеспечение национальных интересов, реализацию стратегических национальных приоритетов РФ, защиту жизни и здоровья граждан, а также на охрану окружающей среды.

Согласно этому документу в РФ должна обеспечиваться ядерная и радиоактивная безопасность в том числе «материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов, образовавшихся при осуществлении не связанных с использованием атомной энергии видов по добыче и переработке минерального и органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов.

Проблемами в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности являются: «накопление отработавшего ядерного топлива и радиоактивных отходов; воздействие радиационных факторов на работников организаций, в том числе топливно-энергетического комплекса, горнодобывающей промышленности и др.; потенциальная возможность возникновения радиационных аварий и катастроф; риски наступления трансграничных негативных последствий от них, а также от испытаний ядерного оружия на территориях иностранных государств; наличие в РФ групп населения с повышенным и высоким уровнями радиоактивного облучения вследствие воздействия природных радионуклидов и др.».

Современной тенденцией является «формирование экологически ориентированной модели развития экономики государства и усиление государственного экологического надзора за осуществлением хозяйственной деятельности». Поставлена ключевая задача «развития территориальных и отраслевых систем мониторинга радиационной обстановки». Направлениями реализации государственной политики в этой области служат «приведение в рамках системы социально-гигиенического мониторинга радиационного контроля окружающей среды и состояния здоровья населения…; совершенствование информационного обеспечения в области анализа и прогнозирования радиационной обстановки (совокупности показателей состояния окружающей среды на конкретной территории в определенное время, характеризующих естественный и техногенно измененный радиационный фон, радиоактивное загрязнение атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, а также почвы на территории РФ, в том

числе: расширение наблюдательной сети за радиоактивным загрязнением окружающей среды, включая инструменты сбора, обработки и анализа информации; совершенствование инструментов моделирования процессов распространения радионуклидов в окружающей среде и др. ».

Перед геохимией техногенеза стоит важная задача – установление закономерностей и управление миграцией химических веществ и элементов в единстве ее технологической и природной составляющих (Тютюнник, 1996).

Актуальной проблемой является поиск адекватных индикаторов состояния окружающей среды на урбанизированных территориях. Биогеохимическая индикация как научный метод в геоэкологической оценке состояния урбанизированных территорий позволяет ее решить.

1.2. Концепция биогеохимических провинций и ее развитие

Понятие «биогеохимическая провинция» (БГХП) введено академиком А.П. Виноградовым (1963) – это «области на Земле, отличающиеся от соседних областей по уровню содержания (избытка или недостатка) в них химических элементов и вследствие этого вызывающие различную биологическую реакцию со стороны местной флоры и фауны». В пределах таких территорий в крайней степени может снижаться биоразнообразие, возникать патологические нарушения у животных и человека.

Методология выявления и изучения БГХП основана на комплексном количественном исследовании миграции химических элементов во всех звеньях пищевой цепи локальной территории: в горных породах, почвах, водах, растительности, кормах, организме животных, продуктах питания, организме человека. Биогеохимические исследования включают анализ геологической, геофизической, геохимической, геоботанической, ландшафтной обстановки территории на основе изучения картографических материалов, статистических данных о заболеваемости животных и человека.

Для выделения и характеристики БГХП используются физико-географическое описание территории; данные о геологическом строении,

ландшафтно-геохимическая основа; описание почвенно-растительного комплекса; техногенных источников; уровень концентраций химических элементов в сопряженных природных средах – в атмосферном и почвенном воздухе, в атмосферных выпадениях; уровень содержания биологически активных форм химических элементов и их ассоциаций в пищевой цепи, включая формы их миграции в жидкой фазе; реакции живых организмов, санитарно-гигиенические параметры (Ермаков, 2017). Проводят анализ источников, процессов обогащения либо причин дефицита химических элементов в пищевой цепи. Из массивов аналитических данных формируют базы данных, их подвергают компьютерной обработке, производят построение эколого-биогеохимических карт.

На основе теории пороговых концентраций В.В. Ковальского (1974) коллективом ученых биогеохимической лаборатории ГЕОХИ РАН проведено биогеохимическое районирование территории СССР. Были выделены биогеохимические зоны, зональные и азональные БГХП, характеризующиеся избытком либо недостатком определенных химических элементов (Ковальский, 1982). Классификация БГХП территории России представлена в работах В.В. Ермакова (1995, 2009).

На территории юга Сибири выделяют природные и природно-техногенные БГХП с избытком никеля (Республика Тыва), молибдена (Республика Бурятия, Забайкальский край), свинца (Алтайский и Забайкальский края), ртути (Республика Алтай, Кемеровская область), бора (Новосибирская область и Алтайский край), фтора (Забайкальский край). Примером техногенных БГХП с высоким содержанием в компонентах окружающей среды фтора, связанным с производством алюминия, являются территории городов Красноярск, Братск, Шелехов (Ермаков и др., 2018).

Существует проблема классификации антропогенных БГХП (Сает и др., 1990; Перельман, 1999). В такой классификации предлагается учитывать площадь антропогенного таксона, численность населения, потребление энергии, товаров, массу и состав отходов, характер производства и

деятельности населения, объем поступления в окружающую среду персистентных и токсичных веществ (Ермаков, 2003).

Урбанизированные территории выступают самостоятельными источниками поступления новых соединений, они служат ареной формирования техногенной хелатной матрицы, которая поглощает металлы в комплексы (Волков, 2001). В настоящее время остро стоит задача обновить карты БГХ районирования территории и России и сопредельных территорий в связи с изменением в последние полвека технофильности целого ряда химических элементов, локализацией и ростом интенсивности поступления техногенных потоков химических элементов, что обусловило формирование новых техногенных геохимических аномалий и техногенных БГХП, особенно на урбанизированных территориях с различной степенью экологической напряженности (Ермаков, 2017).

Биосфера Земли престала быть полностью саморегулируемой и самоорганизующейся системой и перешла в новое качество – ноосферу, «сферу действия разума» (часть географической оболочки, населенная человеком и преобразованная его деятельностью), которую В.И. Вернадский (1944) рассматривал как результат необратимого эволюционного процесса. Человечество стало новой геологической силой. Интенсивный рост народонаселения, промышленного производства и потребления природных ресурсов вызвал современный экологический кризис (Трофимов и др., 2000).

«Современная ноосфера в структурном отношении представляет собой целостную, вертикально и латерально стратифицированную оболочку, организованную в виде двухслойного объекта, в пределах которого в первичную естественно-природную структуру биосферы с поверхности встраивается новообразованная техногенная структура, сформированная химическими элементами и соединениями, поступающими в окружающую среду специфическим образом, в специфической форме и с не свойственной природным системам скоростью» (Коробова, 2016). Таким образом, каждое крупное событие оставляет в ноосфере свой геохимический след.

1.3. Основные положения поисковой биогеохимии

Теоретические основы биогеохимии как геологической науки, изучающей миграцию химических элементов под влиянием живого вещества (организмов и продуктов их метаболизма), были заложены в первой половине прошлого века В.И. Вернадским (1940).

В середине 30-х гг. XX в. была начата работа по созданию биогеохимического метода поисков рудных месторождений полезных ископаемых. Теоретические основы биогеохимического метода изложены в трудах А.П. Виноградова (1954), Д.П. Малюги (1963), А.Л. Ковалевского (1975, 1984, 1991). Наибольший вклад в развитие научных основ и практических биогеохимических методов поисков различных типов рудных месторождений внесли Д.П. Малюга (1963) на примере полиметаллических, хромовых, медно-никелевых, медно-молибденовых месторождений; А.Л. Ковалевский (1974-2010) – на примере золоторудных, платиносодержащих, ртутных, полиметаллических, бериллиевых, вольфрамовых, урановых месторождений; П.В. Ивашов (1990) – на примере оловорудных месторождений. Большая часть результатов этих научно-практических и опытно-методических работ включена в Инструкцию по геохимическим методам поисков рудных месторождений (1983).

Состояние и развитие биогеохимических поисков, опыт работ по отдельным вопросам их применения отражены в работах отечественных ученых геологов: С.М. Ткалича (1953, 1970), А.М. Григорьева (1962), В.В. Поликарпочкина (1964), А.Л. Ковалевского (1966, 1975, 1983, 1984, 1989, 1991, 1998, 2002, 2010), П.В. Ивашова (1976, 1991, 1993), Л.В. Таусон (1980), Т.Т. Тайсаева (1981, 1999), В.А. Алексеенко (2000, 2006, 2011), а также зарубежных исследователей: R.R. Brooks (1972), C.E. Dunn (1984), H.V. Warren (1972) и др.

Биогеохимические методы поисков базируются на выявлении вторичных ореолов рассеяния элементов-индикаторов руд в живых организмах, преимущественно в растениях. В их основе лежат доказанные

факты прямой корреляции между содержанием химических элементов в растениях и их содержанием в материнских породах и почвах, на которых они произрастают.

Прямыми элементами-индикаторами служат главные компоненты руд, косвенными – химические элементы, которые концентрируются в рудном теле и вмещающих породах в до- или в пострудную стадии.

На формирование биогеохимических ореолов рудных месторождений оказывают влияние три главных фактора: 1) формы нахождения элементов-индикаторов в почвообразующих породах и их доступность растениям; 2) площадь контакта корневой системы растения с вторичными лито-, гидро-, атмохимическими ореолами; 3) наличие или отсутствие барьерных свойств у растений к поглощению высоких концентраций элементов-индикаторов из питающей среды. Для биогеохимических поисков используются только безбарьерные или практически безбарьерные растения (Инструкция, 1983).

Биогеохимические потоки рассеяния развиваются на путях транзита твердого и жидкого стока рудных компонентов, фиксируя локальные участки их накопления. Существует тесная связь между биогео-, лито, гидро-атмохимическими ореолами и потоками рассеяния, а также общая пространственная связь всех видов гипергенных ореолов с их коренным источником (Питулько, 1977). Интенсивность и площадь биогеохимических ореолов зависят от мощности аллохтонного или склонового покрова рыхлых отложений, глубины зоны выщелачивания литохимических ореолов и проникновения корневой системы опробываемого вида растений. С увеличением мощности покровных образований эта зависимость ослабевает.

Биогеохимические методы поисков применяются в геологических и ландшафтно-геохимических условиях, когда имеют строго доказанное преимущество в сравнении с другими геохимическими методами. Это площади развития зон окисления и кор выветривания с выщелоченными с поверхности литохимическими ореолами рассеяния (Юсупов, 2009); неглубоко погребенных вторичных геохимические ореолов рассеяния;

крупноглыбовых курумовых осыпей (отложений); заболоченных ландшафтов с неглубоким залеганием коренных пород, в том числе в условиях криолитозоны (Инструкция, 1983).

Совокупность сближенных или совмещенных в пространстве геохимических ореолов, закономерно локализованных в пространстве и времени и связанных общим геологическим событием, образует аномальное геохимическое поле (АГП). По площадным параметрам (в кв. км) АГП подразделяют на шесть рангов: рудной области (РО) (32 000±7000), рудного района (РР) (4600±1500), рудного узла (РУ) (340±240), рудного поля (РП) (50±25), рудного месторождения (РМ) (2,9±1,8) и рудного тела (РТ) ($n \times 10^{-1}$) (Соколов, 1998). Аномальные геохимические поля, с точки зрения модели полярных геохимических систем, всегда объединяют область мобилизации элементов (отрицательные аномалии) и область их отложения (положительные аномалии), последняя, как правило, локализуется в ядерной части системы.

Биогеохимические методы поисков могут применяться на стадиях регионального геологического изучения недр и прогнозирования полезных ископаемых для выявления АГП рангов РО, РР масштаба 1:200 000 (1:100 000); поисковых работ для выявления АГП ранга РУ, РП масштаба 1:50 000 (1:25 000), а также с целью обоснования эколого-геологических и других мероприятий по охране окружающей среды; оценочных работ (детальные) для выявления АГП ранга РМ, РТ масштаба 1:10 000 (1:5 000) с целью выделения объекта для разведки и освоения месторождения.

1.4. Положения учения о геохимических барьерах

Теоретические положения учения о геохимических барьерах разработал А.И. Перельман (1975, 1989). Им введено понятие «геохимические барьеры», на основе матричного метода разработана генетическая классификация, описаны принципы, условия их образования, типы (природные, техногенные), в каждом из которых выделены классы (механические, физико-химические,

биогеохимические). Развитие учения и его практическое применение позже нашли отражение в работах В.А. Алексеенко (1990, 2000, 2003, 2006).

С опорой на это учение были установлены стадийность образования и генетические группы стратифицированных месторождений (Алексеенко, 2005); сформулированы два правила (Алексеенко, 2006): 1) «геохимические аномалии формируются на геохимических барьерах» и 2) «геохимические барьеры формируются на границах сопряженных ландшафтов»; выделены: дополнительный тип барьеров – природно-техногенный, самостоятельный класс – комплексные барьеры (в техногенном типе – социальные), новый таксономический уровень классификации – подклассы геохимических барьеров. Подклассы механических барьеров показаны в табл. 1.1. Подклассы (*I1* и *K3*) относятся к основным, другие – развиты в биосфере.

Таблица 1.1 – Индексы подклассов механических барьеров (Алексеенко, 2006)

Среда миграции потока	Формы нахождения элементов в миграционном потоке				
	Минералы, изоморфные примеси	Пары, газовые смеси	Коллоиды, сорбированные формы	Животные, растения	Техногенные соединения
Водные растворы (*I*)	*I1*	–	*I3*	*I4*	*I5*
Газовые смеси (*K*)	*K1*	*K2*	*K3*	*K4*	*K5*

На механических барьерах из воздушных потоков осаждаются мелкие обломки минералов, пары и газовые смеси (аэрозоли), твердые коллоидные, биогенные (споры, пыльца) частицы и техногенные образования. Доля и объемы последних в воздушных потоках постоянно возрастают.

Биогеохимические барьеры подразделены на подклассы: фитобарьеры (*L*) и зообарьеры (*M*). Факторы концентрации химических элементов на биогеохимических барьерах объединяют в три группы: 1) внутренние – кристаллохимические – определяются свойствами элементов; 2) внутренние – биогеохимические – биогеохимическими свойствами вида; 3) внешние – ландшафтно-геохимические – средой обитания.

Растения-концентраторы химических элементов используют для создания техногенных фитобарьеров. Посадки древесной растительности на урбанизированных территориях, лесозащитные полосы вдоль дорог, рек, водохранилищ, хвостохранилищ служат комплексным (механическим и фитобиогеохимическим) барьером для осаждения потоков вещества.

Подклассы социальных геохимических барьеров – бытовые (*N*), строительные (*O*), промышленные (*P*), смешанные (*R*) (Алексеенко, 2006). Наиболее высоки концентрации химических элементов на промышленных социальных барьерах, в местах сброса жидких (пруды-отстойники, хвостохранилища, шламонакопители) и размещения твердых отходов (полигоны ТБО, ЗШО, терриконы, породные отвалы, склады) на территориях горнодобывающих и промышленных предприятий (Недра России, 2002).

1.5. Формирования геохимических аномалий в городах

Техногенез, как мощный антропогенный фактор, приводит к концентрированию одних химических элементов (Fe, Mg, Ag, V, Au, ЭПГ, РЗЭ) и рассеянию других (F, Al, Cr, As, Br, Hg, Pb, U) в биосфере. Интенсивность поступления техногенных потоков химических элементов определяет формирование их от локальных техногенных геохимических аномалий до региональных – БГХП (Ермаков, 1999).

Характерной особенностью современной цивилизации является процесс нарастающей урбанизации. К 2030 г. практически все население мира будет жить в поселениях городского типа. С урбанизацией связан ряд сложных экологических проблем: изъятие из оборота значительных площадей земель сельскохозяйственного назначения; уязвимость инфраструктуры территории по отношению к опасным природным эндогенным (землетрясения) и экзогенным (дефляция, оползни и др.) процессам; высокий уровень загрязнения природных компонентов химическими элементами и их соединениями; ухудшение и риски здоровья населения в промышленных

городах, ограничения в удовлетворении биологических и социальных потребностей.

Урбанизированная территория как система состоит из трех блоков: природного (горные породы, рельеф, климат, воды, почвы и др.); социального (население, наука, образование, управление, культура, спорт, досуг и т.д.); техногенного (промышленные, топливно-энергетические, транспортные, жилищно-коммунальные и другие объекты инфраструктуры). Города оказывают одно из самых мощных воздействий на геологическую среду, климат, ландшафт и другие природные компоненты окружающей среды (Недра России, 2002).

Методические подходы и практический опыт изучения техногенных аномалий и потоков рассеяния на территории городов с использованием геохимических методов обстоятельно разработаны в 70-90-х гг. прошлого века, апробированы и изложены в работах Е.Ю. Саета и др. (1990).

Описание и схематическое изображение концептуальных моделей формирования техногенных геохимических аномалий в транзитных и депонирующих средах на урбанизированных территориях приводится в монографии Н.С. Касимова и др. (2014). Модели описывают источники, компоненты среды, процессы и аномалии.

Формирование техногенных геохимических аномалий в атмосфере. Приоритетными источниками эмиссии загрязняющих веществ (пыль, сажа, оксиды углерода и серы, металлы, ПАУ, специфические компоненты) в атмосферу городов являются ТЭЦ, ГРЭС, промышленные предприятия, автотранспорт. Внешними факторами формирования аномалий служат условия циркуляции воздуха (скорость и направление ветра, штиль, атмосферное давление, влажность воздуха, туманы, осадки и др.), поэтому рекомендуется строить, учитывая актуальную розу ветров, анализируя климатические параметры состояния приземного слоя атмосферы за конкретный период времени. Приземные температурные инверсии и рельеф территории (котловины, понижения) усиливают застаивание воздуха, а при

штиле способствуют формированию смога, что приводит к росту уровня загрязнения атмосферы (Касимов и др., 2014).

Продолжительность существования атмогеохимических аномалий в городской атмосфере невелика: от нескольких часов до недели, редко больше. Компоненты техногенных выбросов выпадают на поверхность водных объектов, депонирующих сред (донные осадки, снежный, почвенный и растительный покровы), где продолжается их миграция или накопление.

Размер аэрозольных частиц служит важным параметром, который определяет характер их миграции в атмосфере и источник их образования. Глобальной закономерностью является концентрация элементов техногенной эмиссии (V, Zn, Cr, Ag, Pb и др.) в частицах размером менее 1 мкм, тогда как породообразующие элементы (Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti и др.) связаны с более крупными частицами размером 3-10 мкм и более (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Распределение содержания элементов в субмикронных фракциях аэрозольных частиц фоновых территорий (в %) (Волох, 1998)

Размер частиц, мкм	Ti	Si	Ca	Ba	Al	Cd	Na	Mg	Mn	Fe	Ni	Ag	V	Cr	Zn	Pb
0,003-2	26	29	29	38	39	39	44	45	45	47	49	57	68	69	72	81
3-10	74	71	71	62	61	61	56	55	55	53	51	43	32	31	28	19

В воздухе промышленных городов происходит кратное увеличение содержания ряда химических элементов, особенно в зонах влияния крупных предприятий различных отраслей (табл. 1.3)

Таблица 1.3 – Ассоциации химических элементов в атмосферном воздухе в зоне влияния предприятий различных отраслей (Волох, 1998)

Предприятия отрасли	Коэффициенты концентрации			
	>100	100-50	50-10	<10
Черной металлургии	-	Mn, Fe, Sb	V, Cr, Co, Ni, Sn	Zn, As, Mo, Ba, РЗЭ, W, Pb и др.
Цветной металлургии	Zn, Hg, Pb	As, Sb	Mn, Co, Ni, Mo, Sn, Au	V, Fe, Br, РЗЭ, W
Машиностроения	-	-	Cr, Mn, Co, Ni, Sb, Pb	V, Zn, Mo, Sn
Теплоэнергетики	-	Se, Sb, Hg	Cr, Ni, Zn, Pb	Mn, Mo, Sn, РЗЭ
Автотранспорт	-	Br, Pb	V, Cr, Ni, Zn, Sb	-

Формированию техногенных геохимических аномалий в атмосфере над урбанизированными территориями в ряде районов, кроме локальных источников выбросов, в значительной мере способствуют межрегиональный и трансграничный перенос и выпадение загрязняющих веществ. Средняя дальность переноса первичных пылеаэрозолей в атмосферном воздухе составляет 100-200 км, вторичных – до 400 км (Касимов и др., 2014). Наибольшей мигрирующей активностью в атмосфере из группы металлов (в порядке атомных номеров) обладают: Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb.

В атмосфере над промышленно урбанизированными территориями создаются условия для возникновения техногенных механических барьеров. В приземном слое воздуха в результате столкновения разноименно заряженных частиц аэрозолей (CaO, ZnO, MgO и SiO_2, P_2O_5, угольная пыль) происходят их соединение и оседание. Концентрация разнопрофильных производств в промышленных зонах городов, с одной стороны, способствует сокращению дальности переноса выбросов, а с другой, – увеличению плотности выпадения загрязняющих веществ на ограниченной территории, что оказывает значительное техногенное геохимическое воздействие (Алексеенко, 2006).

Формирование техногенных геохимических аномалий в снеге ограничено продолжительностью залегания снежного покрова в холодный период года. В нем аккумулируются преимущественно пылевые выпадения в твердой фазе. Существенным источником формирования техногенных аномалий в снеге может быть применение противогололедных реагентов. Часто используется хлорид натрия, вызывающий засоление почвенно-растительного покрова. В период таяния снега подвижные формы химических элементов мигрируют в водные объекты, накапливаются в донных отложениях и почвах. В городских почвах образуется щелочной геохимический барьер, на котором осаждаются металлы и металлоиды (Никифорова и др., 2017).

Формирование техногенных геохимических аномалий в почве. Городские почвы – долговременная депонирующая среда, где формируются техногенные литохимические аномалии. Наиболее информативным является верхний

горизонт, на который выпадают пыль и аэрозоли из атмосферы. Степень геохимической трансформации городских почв зависит от промышленной специализации территории, объема выбросов загрязняющих веществ и природных факторов. Техногенные аномалии могут образовываться на щелочном, сорбционном, окислительном и других геохимических барьерах (Глазовская, 2012). Контрастность и емкость таких аномалий обычно выше, чем у природных. Поверхностный горизонт городских почв рассматривается как аэротехногенный геохимический барьер (Кошелева и др., 2015).

Формирование техногенных биогеохимических аномалий в древесной растительности происходит за счет преимущественно фолиарного (через листья) пути поглощения поллютантов (твердых, жидких, газообразных) из атмосферы, а также за счет корневого поглощения химических элементов из почв. Время существования техногенной биогеохимической аномалии ограничено вегетационным периодом (листья, хвоя) либо периодом жизни растения (кора, стебли, древесный керн, корни) (Баргальи, 2005). Наиболее контрастные БГХ аномалии на территориях промышленно развитых городов со значительным объемом выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу формируются в листьях древесных и травянистых растений (Власов, 2015).

Определенные виды выступают в роли растений-концентраторов химических элементов, они являются представителями биогеохимических барьеров – образуют фитобарьеры. Концентрация химических элементов в одном и том же растении изменяется в зависимости от вегетативных (листья, почки, стебель, кора, корни) и генеративных (цветок или шишка, плод, семя) органов и тканей, фазы вегетации, возраста. Содержание элементов в растениях может иметь взаимообусловленный и сочетанный эффект: Mo – Pb; S – Se; Ca – Sr; K, Na, Si – Be, Mo, Bi (Алексеенко, 2006).

Существенное влияние на накопление химических элементов в растениях оказывают ландшафтно-геохимические условия (элементарные ландшафты) и факторы: состав коренных горных пород, рельеф, учет воздушной миграции элементов (ландшафты, подверженные дефляции и

отложения эолового материала) при участии климатических факторов: температуры воздуха, направления и скорости ветра, количества осадков.

Установлено, что тип техногенного воздействия промышленных источников на окружающую среду определяет характер изменений в химическом составе вегетативных органов древесных растений в городах (Москаленко, 1991). Выделено четыре типа техногенного воздействия: преимущественно газовый, преимущественно металлогенный, газово-металлогенный и гетерогенный:

преимущественно газовый тип характеризуется поступлением в окружающую среду газов и пыли (предприятия химической и нефтехимической, целлюлозно-бумажной промышленности);

преимущественно металлогенный тип обусловлен поступлением химических элементов в виде абразивной и металлической пыли, аэрозолей металлов в твердой фазе (предприятия добывающей, топливной промышленности, машиностроения, строительных материалов);

газово-металлогенный техногенный тип воздействия характеризуется поступлением в среду газов и металлов в твердой и растворенной формах (предприятия черной и цветной металлургии);

гетерогенный тип характеризуется поступлением поллютантов в различных формах от нескольких различных источников одновременно (многофункциональные промышленные зоны городов) (Москаленко, 1991).

Интенсивность техногенного воздействия на деревья увеличивается от преимущественно газового к гетерогенному типу, что выражается в росте суммарной концентрации элементов-примесей в вегетативных органах (ветвях, листьях), росте биологического поглощения некоторых техногенных элементов, а также в уменьшении содержания ряда биофильных элементов относительно фоновых уровней (Москаленко, 1991).

Дефицит биофильных ХЭ (B, P, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Sr, Mo, Ba) в вегетативных органах древесных растений может вызвать нарушение

корреляционных связей с другими элементами и формирование отрицательных БГХ ореолов.

1.6. Эксперименты TROICA

Идея данной диссертационной работы родилась в ходе знакомства с результатами крупного международного научного проекта «TROICA», не имеющего аналогов в мире. Целью проекта были многолетние, регулярные трансконтинентальные наблюдения состава атмосферы над территорией России с использованием передвижных железнодорожных вагонов-лабораторий. Научным руководителем проекта являлся Н.Ф. Еланский, заведующий отделом исследований состава атмосферы Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН.

Оборудование вагонов-лабораторий позволило провести комплексные атмосферные (определение состава газовых и аэрозольных ЗВ), радиационно-химические наблюдения с отбором и анализом проб воздуха, аэрозолей и др. Экспедиции проведены в период с 1995 г. по 2009 г. вдоль Транссиба. Исследованиями охвачено 110 городов, включая крупные промышленные центры с населением от 20 тыс. до 1,5 млн. человек, более половины маршрутов проходили через условно незагрязненные территории.

Передвижная лаборатория позволила с высоким пространственным разрешением определить концентрации примесей при пересечении шлейфов от промышленных объектов. На восточном отрезке пути Транссибирской магистрали установлены повышенные концентрации диоксида серы, вызванные шлейфом загрязнений от промышленных объектов (ТЭЦ) г. Харбина (КНР). Максимальная протяженность шлейфов достигала 600 км.

Например, при пересечении территории Красноярска высокие уровни загрязнения наблюдались в центральном районе города и в промышленных зонах, а в долине и над руслом р. Енисей концентрации примесей минимальны. Наибольшее число элементов с коэффициентами обогащения в аэрозоле установлено в районе оз. Байкал и в Забайкалье, обогащение наименьшим

числом элементов определено в Западной Сибири (Еланский, 2004). Высокие концентрации ^{222}Rn (45-75 Бк/м^3) установлены для горных регионов Сибири и Дальнего Востока (Березина, 2014). В целом качество воздуха в средних и малых городах значительно лучше, чем в крупных (Еланский, Лаврова, 2014).

В ходе выполнения данного уникального многолетнего международного проекта были произведены измерения практически всех основных газов, аэрозольных, радиационных и термодинамических параметров, характеризующих фотохимическое состояние атмосферы, процессы переноса и сухого осаждения ее составляющих на земной поверхности. Полученные данные имели широкий диапазон измеряемых концентраций – от естественных вариаций в условно фоновых районах до значений, превосходящих ПДК, в чрезвычайных экологических ситуациях.

Данные получены на калиброванных и поверенных приборах по сертифицированным методикам, рекомендованным Глобальной службой атмосферы ВМО. Измерительный комплекс проекта может использоваться для мониторинга состава атмосферы и наблюдательных пунктов в городах и промышленных районах, для контролирования загрязнения атмосферы и возникновения аварийных ситуаций природного и техногенного характера. Программное обеспечение лабораторий позволяет в оперативном режиме производить текущий анализ данных, численное моделирование фотохимических и динамических процессов, предсказывать формирование экстремальных экологических ситуаций (Еланский, 2004).

1.7. Концепция биогеохимического мониторинга

Биогеохимический мониторинг (БГХМ) не является синонимом экологического мониторинга, имеет самостоятельный статус и является специализированным научным подходом к оценке современного состояния, прогнозу изменения ландшафтов и различных геосистем под воздействием техногенеза (Ивашов, 2007). Теоретические подходы и практические методы БГХМ продолжают разрабатываться. Основную роль в разработке БГХМ

сыграли биогеохимические методы поисков рудных месторождений (Ткалич, 1953; Малюга, 1963; Ковалевский, 1975; Ивашов, 1976; Алексенко, 2005).

В концепцию БГХМ заложены принципы комплексного слежения за геохимическим состоянием конкретной территории, поэтому он позволяет получить интегральные показатели состояния окружающей среды. Биогеохимический мониторинг включает систему мероприятий оперативного, постоянного либо прерывистого слежения за состоянием техногенных потоков и ореолов рассеяния химических элементов, вызванных хозяйственной деятельностью человека на горнопромышленных, промышленно-урбанизированных или сельскохозяйственных территориях.

С БГХМ связано другое научное направление – «биогеохимическая экспертиза» (БГХЭ), целью которой является эколого-биогеохимическая оценка проектов строительства промышленных объектов с точки зрения возможного возникновения техногенных потоков химических элементов и их соединений в процессе будущего функционирования. Методологической основой биогеохимической экспертизы стало научное направление – техногенная биогеохимия, или технобиогеохимия (Ивашов и др.,1998).

В научной биогеохимической литературе часто используются термины «биоиндикатор» и «биоминитор» (Баргальи, 2005). Первый означает организм (или его часть), который дает информацию о качестве окружающей среды, второй, соответственно, – количественную информацию. Растения, обеспечивающие получение количественной информации о пространственно-временной динамике загрязнения, служат биомониторами.

Например, основные требования к растениям-биомониторам для использования в биогеохимическом мониторинге атмосферного воздуха: 1) широкое распространение биообъекта в районе исследования и длительный вегетационный период, 2) способность к аккумуляции поллютанта в количествах, сопоставимых с его содержанием в воздухе, и отсутствие механизма его поглощения из субстрата.

Поллютанты в составе пыли и аэрозолей поступают за счет мокрого или сухого выпадения, удерживаются на поверхности листьев и других частей растения, а также могут проникать внутрь через корневую систему или фолиарным путем. Листья древесных растений являются органами-мишенями для атмосферных загрязнителей. Аэрозольные частицы, имеющие размер от 5 до 30 мкм, могут закупоривать устьица, подавляя процессы фотосинтеза и транспирации. Частицы меньшего размера и газообразные поллютанты способны проникать через устьица в межклеточное пространство листьев, растворяться в воде и мигрировать (Баргальи, 2005).

В настоящее время контролирующими природоохранными организациями и службами на законодательном уровне официально признаются данные мониторинга, полученные прямыми точными инструментальными физико-химическими методами измерения с использованием стандартизированной и калиброванной приборной базы.

В сравнении с биомониторами физико-химические мониторы имеют недостатки: они требуют статистического подхода, регулярного размещения станций мониторинга и проведения систематических измерений, имеют, как правило, ограниченное число регистрируемых показателей загрязнения, могут быть статистически ненадежными в отношении отдельных поллютантов, имеют сравнительно высокую стоимость, работают от источника питания (электричества), не дают информации о влиянии поллютантов на живые организмы и ретроспективной информации. Биогеохимический мониторинг лишен этих ограничений, однако его результаты пока что не принимаются во внимание при принятии природоохранных решений.

1.8. Биогеохимические критерии оценки территории

Биогеохимическая (БГХ) оценка состояния природно-техногенных систем важна при экологических нарушениях, обусловленных изменением химического состава компонентов окружающей среды природного и техногенного характера, она может проводиться в составе общей

экологической оценки территорий (Критерии оценки..., 1992). БГХ оценка территории предполагает изучение миграции химических элементов как по латерали, так и по вертикали. Для этой цели используются преимущественно растения. Характеристиками интенсивности биологического поглощения элементов являются различные биогеохимические показатели: зольность, биофильность (Перельман, 1989), биотичность (Глазовский, 1982), общая и специальная биогенность (Гаврилова, Касимов, 1989), коэффициент биологического поглощения (КБП) (Полынов, 1953; Добровольский, 2003), растительно-почвенный (РПК), растительно-водный (РВК), растительно-газовый (РГК) коэффициенты, коэффициент относительного поглощения (Ковалевский, 1983, 1984), биогеохимическая активность вида (БХА), коэффициент дискриминации (Ковальский, 1974), коэффициент накопления микроэлементов (Шоу, 1969; Авессаломова, 1987) и др.

Выявлена зависимость между КБП растений и кристаллохимическими параметрами ионов (энергетическими коэффициентами) с постоянной и переменной валентностью (Алексеенко, 2006). Выделяются три поля биологического накопления элементов: повышенное (P, As, V, Ge), нормальное (для большинства элементов) и пониженное (F, Tl, Hg).

При проведении биогеохимических исследований территорий используется ряд методических рекомендаций и указаний (Ермаков и др., 1972; Методические рекомендации…, 1981; Инструкция по геохимическим методам..., 1983; Гуляева, 2002; Порядок отбора проб..., 2011).

Важнейший параметр БГХ оценки территории – определение фоновых концентраций химических элементов в различных биообъектах, преимущественно растительных. Фоновое содержание представляет собой оценку среднего содержания элементов в выборке определенного объекта исследования с учетом статистических параметров распределения в пределах однородного (в геологическом, ландшафтно-геохимическом отношении) участка территории. Использование фона природных территорий для оценки качества окружающей среды на геохимически трансформированных

территориях городов представляется проблематичным из-за отсутствия эталонов и аналогов таковых.

Когда необходимо учитывать региональные особенности территорий для сравнения и нормирования содержания элементного состава в растительных объектах, целесообразно использовать кларковые значения. Для наземной растительности опубликованы средние содержание большого спектра химических элементов в сухом веществе (Market, 1991), ежегодного прироста растений суши (Добровольский, 2003). При использовании этих данных часто возникает проблема пересчета содержаний на золу растений. Известное (установленное лабораторным путем) значение показателя зольности конкретного биообъекта позволяет выполнить пересчет для отдельной пробы, однако при этом могут возникнуть погрешности. Существующие оценки среднего содержания химических элементов в золе современных континентальных растений имеют весьма ограниченное число данных (Ткалич, 1970). Эти вопросы остаются по-прежнему актуальными.

Для оценки экологического состояния территории могут использоваться геохимические параметры и критерии: собственно концентрационные коэффициенты (*Кс)*, концентрационные коэффициенты в бинарных системах, индикаторные соотношения содержания элементов (Th/U, Br/U, Ca/Sr, Ca/P, Fe/Mn, Pb/Mn, La/Ce, La/Lu и др.), соотношения изотопов, – например, $^{238}U/^{235}U$; геохимические ряды коэффициентов концентраций химических элементов; интегральные аддитивные (*Agi, R*) (Шоу, 1969) и мультипликативные показатели, – например, коэффициент эмиссии (Битюкова и др., 2011); различные геохимические модули (Скляров, 2001); геохимические и минералогические индикаторы (Юдович, Кетрис, 2010); интегральные показатели – суммарный показатель загрязнения (*Zc*) (Сает и др., 1990), коэффициент биогеохимической трансформации (*Zv*) (Геохимия ландшафтов…, 2012; Сорокина, 2103; Власов, 2015). В нашей работе мы сопоставили результаты расчетов аддитивных показателей (*Agi* и *R*) и

коэффициента биогеохимической трансформации (*Zv*) в качестве интегральных показателей геохимической нагрузки.

Существуют различные подходы экологического нормирования природно-техногенных факторов (Башкин и др., 1993). Это одна из сложных проблем экологии и естественно-научных направлений исследований. Возрастают тенденции комплексной и интегральной оценки экологического состояния урбанизированных территорий. Особенно интенсивно это направление развивается в радиоэкологии и радиобиологии.

БГХ критерии, основные и дополнительные показатели для оценки экологической обстановки территории (относительно удовлетворительная, напряженная, критическая, кризисная, катастрофическая), утверждены МПР РФ от 30.11.1992 (Критерии оценки..., 1992). Данные БГХ подходы к экологической оценке состояния территорий позволяют выявлять зоны риска, экологического бедствия и кризиса (Башкин и др., 1993; Ермаков, 1999).

В основу БГХ критериев положена базовая концепция живого вещества, обосновывающая зависимости жизнедеятельности организмов от концентраций, соотношений и форм миграции химических элементов в окружающей среде. Она основана на комплексном учете данных об элементном составе живых организмов и сопряженных природных сред, критических концентраций, гигиенических параметров, существования патологических реакций организмов на избыток либо на недостаток биологически важных элементов и их соединений (Ермаков, 2000).

Оценка воздействия промышленного производства на природные компоненты часто основывается на использовании ряда нормативных санитарно-гигиенические показателей – ПДК, МДУ, ОДК. Нормативные показатели предельно или ориентировочно допустимых концентраций загрязняющих веществ были разработаны в прошлом веке в результате лабораторных экспериментов для оценки качества атмосферного воздуха, сельскохозяйственных почв, поверхностных, грунтовых вод и ориентированы на получение безопасной для человека продукции.

Использование данных показателей в мониторинговых исследованиях на промышленно-урбанизированных территориях без учета функциональных различий приводит, как правило, к повсеместному превышению концентраций многих химических элементов в почвах, которые не используются для растениеводства, а также в водных объектах, не предназначенных для рыбохозяйственного использования и питьевого водоснабжения. Факт превышения установленных значений нормативов означает, что антропогенная нагрузка на данной территории должна быть уменьшена или прекращена вовсе, что зачастую невозможно (Башкин, 2005).

Существует проблема дифференцированного подхода к обоснованию интенсивности техногенного воздействия в городских условиях, в связи с этим необходимо пересмотреть сложившуюся нормативную базу в области охраны окружающей среды для территорий крупных городов (Башкин, 2006).

1.9. Концепция медико-экологического мониторинга

Причинно-следственные связи между процессами в окружающей среде и заболеваемостью, влияние экологических факторов на здоровье населения, прогноз рисков для здоровья жителей регионов страны с опасным уровнем загрязнения природных сред – все это является сложной фундаментальной проблемой (Гичев, 2002). Основываясь на данных государственной статистики («Регионы России. Социально-экономические показатели»; гос. доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации»), проводят анализ заболеваемости, смертности и других показателей медико-демографической и медико-экологической ситуации по границам административных делений субъектов РФ (Атлас…, 1995; Здоровье населения России…, 2014).

В настоящее время в России для выполнения работ по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду, применяется руководство (Руководство от 05.03.2004 N 2.1.10.1920-04).

Попытка объединить усилия экологов, медиков, экономистов и других специалистов в создании целостной картины экологической ситуации и здоровья населения страны была предпринята четверть века назад в уникальном издании (Атлас «Окружающая среда и здоровье населения России», 1995), в котором на более чем трехсот картограммах отражены состояние природной среды, территориальные различия показателей заболеваемости и инвалидности, с оценкой межрегиональных различий здоровья и факторов «качества жизни» населения.

Здоровье населения, являясь функцией от многих переменных, представляет собой интегральный показатель качества окружающей среды. Исключительно важная задача – установление роли отдельных экологических факторов и их совокупностей в здоровье населения. Многими экспериментальными работами установлен эффект аккумуляции химических элементов в организме человека при их повышенном содержании в окружающей среде (Барановская, 2011; Дериглазова, 2020; Очерки…, 2015).

На региональном уровне эколого-эпидемиологические исследования, свидетельсвующие о связи различной заболеваемости населения с факторами окружающей среды, проведены на территории Алтайского края (Путилова, 2007; Винокуров, 2013), Республики Башкортостан (Белан, 2007; Фархутдинов и др., 2018), Амурской (Ковальский, Ладан, 1981), Брянской (Коробова, 2016), Новосибирской (Злобина, 2019), Томской (Рихванов и др., 2006; Барановская, 2011; Денисова и др., 2011) областей, г. Ростова-на-Дону (Приваленко, 1994) и др. Авторами проведенных работ доказано влияние как природных (климатические, геологические), так и техногенных факторов на здоровье местного населения. Среди техногенных факторов ведущим является загрязнение атмосферного воздуха.

Вторичным источником загрязнения атмосферного воздуха являются загрязненные почвы (за счет почвенной и ветровой эрозии). Особенно опасно поступление почвенной пыли в организм детей. Доказано, что загрязнение окружающей среды сопровождается ухудшением состояния здоровья детей до

6 лет; установлена взаимность между показателями загрязнения атмосферы и почвенного покрова и показателями здоровья (Приваленко, 1994).

Для каждой промышленно-урбанизированной территории необходимо составлять карты заболеваемости детского населения по показателям суммарной заболеваемости, по группам и отдельным видам болезней, с выделением очагов патологий, и сопоставлять такие карты с эколого-геохимическими картами города. Это даст возможность получить пространственно-временную картину состояния здоровья детского населения и позволит дать количественный прогноз изменения показателей здоровья в зависимости от экологических факторов.

1.10. Концепция критических нагрузок

Опыт европейских стран, США и Канады показывает, что нормативы качества природных компонентов напрямую зависят от специфики использования территории, ее функционального назначения. В мировой практике существует подход к оценке допустимых уровней техногенного воздействия поллютантов на экоситсемы в условиях урбанизированных территорий – концепция критических нагрузок. В России эта концепция апробирована и активно развивается благодаря работам коллег из МГУ, Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Института градостроительного и системного проектирования (Башкин, 2021).

Методология критических нагрузок заключается в определении максимально допустимого поступления поллютантов, которое не сопровождается необратимыми изменениями в функционировании, биогеохимической структуре, биоразнообразии и продуктивности экосистемы в течение длительного времени (50 лет и более) (Башкин, 2006).

Величина критических нагрузок (КН) является комплексным показателем, характеризующим потенциал экосистемы в отношении нейтрализации, иммобилизации, выноса поллютантов. Математическое выражение данных процессов – уравнение масс-баланса химических

элементов (ионов). Величины КН являются нормативами, направленными на регулирование интенсивности техногенного воздействия на экосистему в целом. Применение КН для характеристики состояния урбанизированных территорий, включая промышленные зоны, позволяет оценить их устойчивость к современным техногенным воздействиям, связанным прежде всего с выбросами промышленных предприятий и транспорта (Башкин, Припутина, 2011).

Расчеты КН позволяют проводить картографирование урбанизированных территорий в локальном масштабе (город, район), создавать эколого-экономические модели территорий с анализом минимальных экономических затрат для достижения наибольшего экологического эффекта; в региональном масштабе – оценивать межрегиональное и трансграничное загрязнение. Методология КН применяется в конвенции ООН о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (Курбатова, Башкин, 2007).

1.11. Концепция экологического риска

Альтернативой нормативному подходу в оценке качества окружающей среды, основанному на системе ПДК и близких к ней показателей, является концепция экологического риска для здоровья человека (Птицын, 2006). Утверждается, что постоянное присутствие в окружающей среде потенциально вредных веществ создает определенный уровень риска. Экологический риск трактуется как оценка вероятности появления негативных изменений в окружающей среде (на локальном, региональном и глобальном уровнях), вызванных различными факторами природного и техногенного характера (Иванова и др., 2006; Osipova et al., 2015).

Экологические риски классифицируют по источникам воздействия, по степени распространения, по характеру проявления, по воздействию техногенных систем на окружающую среду и здоровье населения, по степени влияния на жизнедеятельность человека и др. (Медведева, 2016).

Концепция экологического риска предусматривает две процедуры: оценку риска и управление риском. Оценка экологического риска – это научная оценка вероятности возникновения обратимых или необратимых изменений в биогеохимической структуре и функциях экосистем в ответ на антропогенное (или природное) воздействие (Дмитриев, 20014). Методика определения экологического риска состоит из нескольких последовательных этапов: качественной идентификации опасностей, определения границ зоны риска, оценки путей воздействия фактора, характеристики риска.

Управление риском – логическое продолжение оценки риска, направленное на обоснование и выполнение наилучших решений и защитных мероприятий по его устранению или минимизации. В основе управления риском лежит метод оптимизации соотношений выгоды и ущерба. Управление риском включает четыре блока: сравнительная оценка и ранжирование рисков, определение уровней риска, выбор стратегии снижения и контроля риска, принятие управленческих решений (Медведева, 2016).

Например, оценку загрязнения воздушной среды можно проводить с помощью критических уровней, которые выражают через концентрации загрязняющих веществ, используемых для выявления зон чрезвычайных ситуаций и экологического бедствия (табл. 1.4).

Таблица 1.4 – Критические уровни содержания загрязняющих веществ (мкг/м^3) в атмосферном воздухе для надземных растений (Медведева, 2016)

Вещество	Параметры		Норма	Время воздействия
	Экологическое бедствие	Экологическая чрезвычайная ситуация		
SO_2	> 200	100–200	< 20	среднегодовое
NO_2	> 300	200–300	< 30	среднегодовое
HF	> 20	10–20	< 2	долговременное

Разработана обобщенная модель формирования геохимической опасности и возникновения геохимического риска на урбанизированных территориях, а также основные методологические и методические положения оценки, прогноза, управления геохимическим риском (Галицкая, 2010).

Оценка экологического риска воздействия химических веществ проводится по методике стандарта (ГОСТ Р ИСО 31000-2019, 2021). Он применяется для управления рисками, принятия решений, постановки и достижения целей, улучшения общего функционирования предприятия.

Другим важным инструментом экологического менеджмента, основанным на международных стандартах серии ИСО, является метод оценки жизненного цикла (ОЖЦ). Метод предназначен для оценки эколого-экономических аспектов воздействия на окружающую среду в системах производства продукции и утилизации отходов в странах ЕС, но постепенно входит в практику оценки рисков для населения и экосистем в РФ.

При ОЖЦ потребляемые ресурсы, выбросы и отходы документируются в инвентаризации жизненного цикла производимого продукта. Затем проводится оценка воздействия по категориям, с учетом влияния на здоровье человека, окружающую среду и вопросов использования природных ресурсов, которые с помощью различных моделей преобразуются в показатели оценки воздействия. Большинство этих моделей дают информацию о воздействии на окружающую среду лишь на континентальном уровне, в то время как региональные и локальные, включая трансграничные, часто остаются не учтенными (Беляновская, 2019).

К региональным относится признанная научным сообществом модель USEtox (Fantke, 2017), дающая большую точность при моделировании воздействия химических веществ на экосистемы и здоровье человека близко к источнику. Данная модель применена А. Р. Ялатдиновой (Ялалтдинова, 2015), Т. А. Перминовой (Перминова, 2017) и А. И. Беляновской (Беляновская, 2019) в диссертационных работах с использованием данных биогеохимических исследований, в том числе листьев древесных растений (Ялалтдинова, 2015).

1.12. Индикаторы антропогенного воздействия городов

Понятие «город» – населенный пункт или территория, отнесенные к категории города законодательно. Критериями служат: минимальная численность населения от 5 до 50 тыс. человек (определено законодательно в

субъектах РФ) и большинство населения должно быть занято несельскохозяйственной деятельностью (Фролова, 2016). В России насчитывается 1117 городов с общей численностью городского населения более 109,5 млн. человек. В СФО проживает 12,76 млн. человек, доля городского населения составляет 74,3%: в ДФО – 5,97 млн. человек, доля городского населения – 72,9% (на 1.01.2021).

Понятие «городская среда» – комплекс (природных, техногенных, социальных, экономических) условий жизни людей, удовлетворяющих свои потребности в прямой зависимости от качества среды (Лаппо, 1997).

Коллективом авторов из МГУ (Касимов и др., 2014) разработана и предложена методика интегральной оценки антропогенного воздействия (АВ) в городах, основанная на международном и отечественном опыте. Методика учитывает фундаментальные свойства городской среды: плотность и концентрацию источников воздействия, их взаимное влияние, масштаб исследования и обеспеченность статистическими данными.

Для оценки АВ в мелком масштабе используются блоки индикаторов: воздействие на воздушный бассейн, на водные и земельные ресурсы, радиационное воздействие, а также параметры плотности населения, застройки и транспортной сети; тепловое воздействие (Касимов и др., 2014). Для каждого блока рассчитывается свой субиндекс. Средние значения субиндексов используются для оценки интегральных индексов АВ по абсолютным – «Индекс масштаба АВ» (МАВ) и относительным – «Индекс интенсивности АВ» (ИАВ) показателям (табл. 1.5 и 1.6). Значения индикаторов рассчитываются на основе открытой базы данных паспортов муниципальных образований, доступной на официальном сайте Федеральной службы государственной статистики. На основании расчетов этих показателей, оценки их значимости осуществляется типология городов.

В рейтинг городов по МАВ с критическим уровнем воздействия входят: города-миллионники, Новокузнецк, Иркутск, Ангарск, Братск, Усолье-Сибирское, Хабаровск, Владивосток. В критической группе городов по индексу ИАВ находятся: Новосибирск, Красноярск, Иркутск, Хабаровск и др.

Таблица 1.5 – Основные индикаторы масштаба антропогенного воздействия (МАВ) городов РФ в 2012 г. (Касимов и др., 2014)

Субиндексы воздействия	Индекс МАВ	Значения	
		Min	Max
На атмосферу (A)	Суммарный объем выбросов в атмосферу, тыс. т	0,20	1942
	Объем выбросов в атмосферу от стационарных источников, тыс. т	0,00	1924
	Объем выбросов в атмосферу от автотранспорта, тыс. т	0,299	1124
	Объем выбросов, приведенный к единичной токсичности, условных т	0,01	42414
На водные ресурсы (B)	Пропущено сточных вод за год, тыс. $м^3$	10,0	1315585
	Отпущено воды своим потребителям (абонентам), тыс. $м^3$	8,0	1192580
	Объем сброса загрязненных сточных вод, тыс. $м^3$	87,6	6817583
На земельные ресурсы (C)	Вывезено за год бытового мусора, т	2,5	20896
	Вывезено за год жидких отходов, тыс. $м^3$	0,0	9903
	Объем отходов производства и потребления, млн т	0,002	929237
	Приведенный объем отходов производства и потребления, условных т	0,04	7900504
Плотность населения, застройки, транс-портной сети (D)	Общая площадь, га	19,6	2234556
	Общая площадь застроенных земель, га	20,0	108776
	Общая протяженность улиц, проездов, набережных, км	9,6	23244
Тепловое воздействие (E)	Отпущено тепловой энергии своим потребителям за год всего, тыс. Гкал	1,7	86547
	Протяженность тепловых и паровых сетей на конец отчетного года, км	0,2	7848
Радиационное воздействие (F)	Объемные Σβ в воздухе приземного слоя атмосферы среднегодовые, 10-5 Бк/$м^3$	1,5	310
	Объемные активности, 10-7 Бк $^{137}Cs/м^3$ в воздухе	0,073	400
	Объемные активности, 10-7 Бк $^{90}Sr/м^3$ в воздухе	3,7	700
	Годовые выпадения Σβ Бк/$м^2$ год	88,0	1205
	Годовые выпадения ^{137}Cs, Бк/$м^2$ год	1,03	9,9
	Годовые выпадения ^{90}Sr, Бк/$м^2$ год	1,2	13,6
	Содержание ^{90}Sr в речной воде мБк/л	1,7	2,4
На атмосферу (A)	Суммарный объем выбросов в атмосферу, тыс. т	0,20	1942
	Объем выбросов в атмосферу от стационарных источников, тыс. т	0,00	1923,9
	Объем выбросов в атмосферу от автотранспорта, тыс. т	0,299	1124,1
	Объем выбросов, приведенный к единичной токсичности, условных т	0,01	42414
Плотность населения, застройки, транспортной сети (D)	Общая площадь, га	19,6	2234556
	Общая площадь застроенных земель, га	20	108776
	Общая протяженность улиц, проездов, набережных, км	9,6	23244

Таблица 1.6 – Основные индикаторы интенсивности антропогенного воздействия (ИАВ) городов РФ в 2012 г. (Касимов и др., 2014)

Субиндексы воздействия	Индекс ИАВ	Значения	
		Min	Max
На атмосферу (A)	Плотность выбросов в атмосферу в расчете на плотность застроенных земель, т/га	0,5	717
	Отношение приведённого выброса к валовому	0,2	124
На водные ресурсы (B)	Удельный объем сточных вод, $м^3$/чел.	0,1	1785497
	Среднесуточный отпуск воды в расчете на одного жителя, листов в сутки	0,2	462
	Удельный объём сброса загрязненных сточных вод, $м^3$/чел.	1,36	2258
На земельные ресурсы (C)	Вывезено бытового мусора на 1 жителя, т/чел.	0,1	14,6
	Вывезено за год жидких отходов на 1 чел., $м^3$/чел.	0,1	30
	Плотность отходов производства и потребления на площадь города, т/га	0,1	3504
	Приведенный объем отходов производства и потребления на 1 чел., усл. т/чел.	0,001	14
Плотность населения, застройки, транспортной сети (D)	Плотность населения, чел./га	0,1	134
	Плотность застройки, % от площади	1,0	99,0
	Плотность транспортной сети, м/га	0,0001	20,4
Тепловое воздействие (E)	Отпущено тепловой энергии своим потребителям за год, тыс. Гкал/чел.	0,091	96,8
	Плотность тепловых и паровых сетей в двухтрубном исчислении, км/$км^2$	0,2	210,2
Радиационное воздействие (F)	Отношение соответствующего абсолютного показателя к норме для природной зоны размещения города	1,2 1,03 0,11 0,0 0,0	13,6 9,9 8,0 482 77,0

1.13. Геоэкологическая оценка качества городской среды

Одним из объектов исследования геоэкологии является город с его городской средой. Городская среда постоянно изменяется, трансформируется хозяйственной деятельностью человека. Предметом изучения геоэкологии является проекция системы «население – хозяйство – природа» на конкретную территорию. Современный город как многокомпонентная геоэкосистема (рис. 1.1) включает четыре составных компонента – геологический (геологическая среда), биологический (биоценозы), технический (промышленные объекты и объекты городской инфраструктуры) и социальный (Кофф и др., 1997).

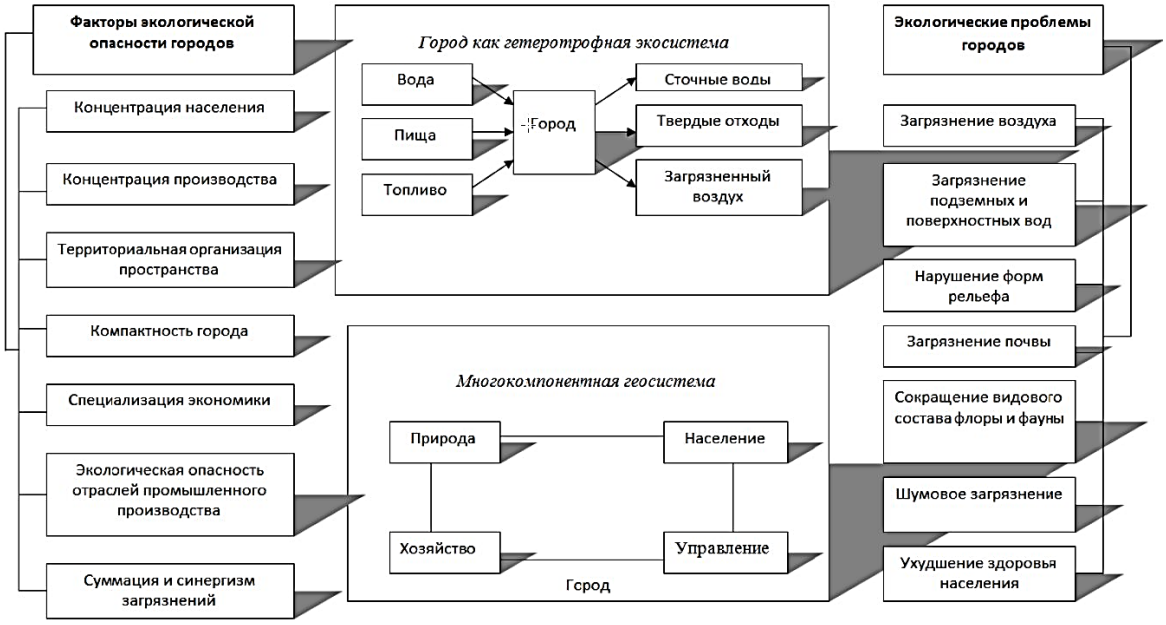


Рис. 1.1. – Геоэкосистема современного города (Рыбкина, 2013)

Город рассматривается как неполная гетеротрофная экосистема (Одум, 1986). Усиление техногенного воздействия на компоненты природной среды и процесса урбанизации приводят к нарушению замкнутости циклов миграции веществ, к возникновению экологических противоречий.

По данным модели условный город (Прохоров, 2010) с численностью населения 1 млн. человек потребляет в год: 470 млн. т (0,5 к м^3) воды, 50 млн. т воздуха, 10 млн. т минерально-строительного сырья (основной источник поступления пыли в атмосферу), 7-8 млн. т условного топлива, 14 млн. т различного сырья (полиотраслевой промышленный центр) и 1 млн. т пищевых продуктов, при этом выбросы в атмосферу составляют порядка 17 млн. т в год, производится 3,5 млн. т твердых отходов, до 350 млн. т сточных вод. Масса выбросов в атмосферу от города-миллионника составляет: CO_2 – 1,2 млн. т, SO_2 – 240 тыс. т, CO – 240 тыс. т, углеводороды – 108 тыс. т, органические вещества (фенолы, бензол и др.) – 8 тыс. т, пыль – 180 тыс. т.

Суммарное количество выбросов As, Cd, Hg, Pb, бенз(а)-пирена составляет ежегодно от сотен до нескольких тонн. Плотность выбросов с площади 1 км^2 города-миллионника (300 км^2) составляет SO_2 и CO – 800 т/км^2/год, или 2 т/сут., выбросов пыли – 500 т/км^2/год (Прохоров, 2010).

Распределение этих выбросов неравномерно в течение года, максимальное их поступление отмечается в зимний период, когда работают на полную мощность теплоэлектростанции и котельные на твердом и жидком топливе. Соотношении численности населения, площади городов и площади ореолов загрязняющих веществ представлено в табл. 1.7.

Приведены усредненные данные, полученные на основе обработки (дешифрирования) космических снимков загрязнения снежного покрова территории 540 городов бывшего СССР (Прокачева и др., 1988; Усачев и др., 1988). Например, ореол загрязнения вокруг Иркутско-Черемховской промышленной агломерации превысил 31 тыс. км^2; площадь загрязненного снега в районе г. Кемерово составила 35 тыс. км^2.

Таблица 1.7 – Соотношение показателей численности населения, площадей городов и ореолов загрязнения (Прокачева и др., 1988; Усачев и др., 1988)

Население, тыс. чел.	Средняя площадь городской застройки, км^2	Средняя площадь ореола загрязнения, км^2	Удаленность от центра города до края ореола загрязнения, км	
			наибольшая	наименьшая
> 1000	179	3390	59	13
999 – 500	74	2370	44	12
499 – 100	34	1550	33	10
99 – 50	22	385	26	2

Общепринятого строго научного определения понятия «качество жизни» нет. Это понятие введено Д. Форрестером (1978) для моделирования мировой динамики и траекторий промышленного развития. Качество жизни представляет собой комплекс условий жизнедеятельности человека, включающий уровень жизни, относящихся к экологической среде обитания, социальному благополучию, политическому климату, психологическому комфорту (Беляева, 2009). Под качеством жизни пониматься совокупность условий, обеспечивающих здоровье человека, а под качеством среды жизни – степень соответствия природных и геоэкологических условий потребностям людей.

Разработана методика геоэкологичекой оценки качества жизни населения в городах на основе индексного метода (Рыбкина, 2013). В ней учитываются четыре фактора формирования экологической ситуации: плотность населения и концентрация производства, экологическая опасность отраслей производства, сумма загрязняющих веществ в воздушной и водной средах, способность природных компонентов к самоочищению.

Интегральный показатель качества жизни и антропогенной нагрузки на окружающую среду населенного пункта в целом рассчитывается как произведение показателя плотности населения и соответствующих поправочных коэффициентов: «экологической» плотности населения, концентрации населения и производства, выбросов, водопотребления, водоотведения, образования отходов, специализации отрасли, самоочищения атмосферы, самоочищения поверхносных вод, самоочищения почвы (Рыбкина, 2014). Автором данной методики признается условность полученных количественных параметров качества жизни населения, но они позволяют давать сравнительную оценку городам и регионам.

Стратегия улучшения экологической ситуации в любом городе может быть реализована на основе комплексной оценки состояния городской среды, в ходе которой территория разделяется на зоны с различным уровнем суммарного воздействия экологических факторов. Показатели суммарного их воздействия используются в оценке территории по экологическим условиям комфортного проживания населения (Приваленко, 1994). Для крупных городов характерна значительная территориальная изменчивость состояния различных природных компонентов (атмосферный воздух, почва, вода, растительность и др.) и их сочетание.

Для расчета значений интегральных показателей опасности загрязнения среды применяются методы многокритериальной оценки, в частности метод взвешенной суммы оценок различных критериев. Нормализация критериев оценки экологической опасности производится по видам воздействия согласно ранговой шкале, в баллах (Приваленко, 1994).

В результате получаем интегральную шкалу экологической комфортности условий проживания населения на урбанизированной территории по зонам (табл. 1.8).

Таблица 1.8 – Шкала экологической комфортности проживания населения на урбанизированной территории (Приваленко, 1994)

№ зоны	Условия проживания	Сумма баллов
1	Высококомфортные	0
2	Комфортные	менее 10
3	Относительно комфортные	10-20
4	Удовлетворительные	21-50
5	Дискомфортные	51-100
6	Опасные для здоровья населения	101-300
7	Чрезвычайно опасные для здоровья населения	более 300

На основе вышеизложенных принципов и подходов составляется картосхема экологической комфортности проживания населения на территории города. Она полезна при решении задач, связанных со здоровьем населения, с ее помощью можно разработать шкалу коэффициентов для оценки стоимости жилья, земельных участков на конкретной территории, а также при принятии градостроительных решений.

В последние годы в РФ усилиями научного сообщества и органов власти ведется активная работа по созданию индексов, которые максимально точно отражали бы рейтинг городов и регионов по различным направлениям и содержали в себе такие критерии, которые учитывали бы специфические особенности анализируемых территорий, включая природные, экономические и социальные. Городская среда сегодня характеризуется совокупностью природных, архитектурно-планировочных, экологических и других факторов, формирующих среду жизнедеятельности города на определенной территории и определяющих комфортность проживания людей на этой территории.

Методика формирования индекса качества городской среды разработана Минстроем России в целях реализации положений Указа Президента от 7 мая 2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития РФ

на период до 2024 года» и национального проекта «Жилье и городская среда» и утверждена распоряжением Правительства РФ от 23 марта 2019 г. № 510-р.

Данная методика предназначена для определения уровня качества городской среды городов путем расчета и присвоения им индекса качества городской среды, который учитывается, в том числе, при определении размера субсидий из федерального бюджета бюджетам субъектов РФ для реализации в рамках национального проекта региональных и муниципальных программ формирования современной городской среды. Индекс города представляет собой цифровое значение в баллах состояния городской среды, полученное в результате комплексной оценки количественных индикаторов, характеризующих уровень комфорта проживания на соответствующей территории (Методика формирования индекса..., 2019).

Среди 36 индикаторов индекса качества городской среды учитываются, например: уровень озеленения; состояние зеленых насаждений; доля озелененных территорий общего пользования в общей площади зеленых насаждений; доля населения, имеющего доступ к озелененным территориям общего пользования; доля улично-дорожной сети, обеспеченной ливневой канализацией; доля площади города, убираемая механизированным способом.

Города разделены на группы, исходя из их географического положения и численности населения (в тыс. чел.): крупнейшие – с численностью населения более 1000; крупные (250–1000), большие (100–250), средние (50–100), малые (25–50; 5–25, до 5). Индекс города измеряется по шкале от 0 до 360 баллов. В зависимости от итогового балла определяются два возможных варианта качества городской среды – благоприятная и неблагоприятная. Благоприятной городская среда считается у городов, итоговый индекс которых составляет более 180 баллов; неблагоприятная городская среда – если итоговый индекс определен до180 баллов. Результаты расчетов можно увидеть на официальном сайте (индекса качества городской среды) в автоматическом режиме в интерактивной форме за предыдущие три года – 2018, 2019 и 2020.

Для расчета индикаторов используются обновляемые, достоверные и верифицируемые сведения, содержащиеся в открытых источниках (государственная информационная система ЖКХ, официальные данные Федеральной службы государственной статистики, данные дистанционного зондирования земли и информационного портала «Реформа ЖКХ». К сожалению, эта методика не предусматривает учета геохимических индикаторов состояния природных компонентов окружающей среды.

Номинально этот пробел отчасти заполнил индекс «IQ городов», представленный Минстроем России в 2020 г. Этот индекс планируется синхронизировать с индексом качества городской среды. Анализ городов, для определения их IQ, рассчитывается по десяти направлениям: городское управление, «умное ЖКХ», инновации для городской среды, «умный городской транспорт», интеллектуальные системы общественной и экологической безопасности, туризм и сервис, интеллектуальные системы социальных услуг, экономическое состояние и инвестклимат, инфраструктура сетей связи. Каждое из направлений имеет свой набор индикаторов (Трубина и др., 2020).

Например, структура индекса «Интеллектуальные системы экологической безопасности» содержит четыре индикатора: наличие автоматизированной системы управления обращения с твердыми коммунальными отходами; наличие системы онлайн-мониторинга атмосферного воздуха; число станций мониторинга атмосферного воздуха, интегрированных в единую систему онлайн-мониторинга в режиме реального времени относительно площади городских земель; наличие системы онлайн-мониторинга воды.

Анализ вышерассмотренных работ позволяет сделать следующие выводы.

Выводы по главе 1

1. Диссертационная работа опирается в первую очередь на Концепцию экологической безопасности России и Основы государственной политики в

области обеспечения ядерной и радиационной безопасности, в части актуальности и постановки проблемы – на теоретические и методические положения ряда концепций и учений: о биогеохимических провинцях, поисковой биогеохимии, биогеохимического и медико-экологического мониторинга, о геохимических барьерах, критических нагрузках, экологическом риске; использует в методологическом аппарате известные биогеохимические критерии и опыт эколого-геохимической оценки состояния урбанизированных и горно-промышленных территорий.

2. Любая урбанизированная и горнопромышленная территория является «генетически дифференцированной двуслойной (многослойной) геохимической системой, состоящей из главенствующего природного субстрата, перекрытого сверху относительно тонким слоем вещества техногенного происхождения».

3. Актуальной проблемой является поиск адекватных геохимических индикаторов состояния окружающей среды на урбанизированных и горнопромышленных территориях. Методы биогеохимической индикации как научного подхода в геоэкологической оценке состояния геологической среды и процессов техногенеза территорий позволяют ее решить.

4. Представляется проблематичным использование параметров геохимического фона природных территорий для оценки состояния окружающей среды на трансформированных урбанизированных и горнопромышленных территориях из-за отсутствия эталонов и аналогов.

5. Использование ряда санитарно-гигиенические показателей неприменимо для оценки воздействия промышленного производства на природные компоненты урбанизированных и горнорудных территорий, поскольку не учитывает функциональных различий и приводит к повсеместному превышению допустимых и предельных значений нормативных показателей.

6. Идея диссертационного исследования возникла в ходе знакомства с результатами международного проекта «TROICA» с трансконтинентальными

наблюдениями состава атмосферы над густонаселенной частью территории России. С результатами и участниками этого проекта соискатель имел возможность лично познакомиться в беседах на конференциях в профильных институтах РАН в Москве и Томске.

7. Научной геохимической школой МГУ под руководством академика РАН Н.С. Касимова разработана методика интегральной оценки антропогенного воздействия в городах, основанная учете основных свойств и параметров городской среды – плотности и концентрации источников воздействия, их взаимном влиянии, масштабе исследования и обеспеченности статистическими данными. По сути предложена методика создания экологического паспорта («портрета») города.

8. Разработанные и внедренные Минстроем России методики расчетов индекса качества городской среды и «IQ городов» в целях реализации положений Указа Президента от 7 мая 2018 г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития РФ на период до 2024 года» и национального проекта «Жилье и городская среда» не учитывают геохимических индикаторов состояния природных компонентов окружающей среды урбанизированных и горнопромышленных территорий.

Глава 2. МЕТОДОЛОГИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДРЕВЕСНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ

2.1. Опыт использования керна и листьев деревьев в биогеохимической индикации территорий

2.1.1. Биогеохимическая индикация геоактивных зон

Байкальская рифтовая зона (далее БРЗ) – внутриконтинентальная тектоническая структура глубинного заложения. Образование БРЗ обусловлено существованием мантийных плюмов (Кузьмин, Ярмолюк, 2016), а также положением древних структурных неоднородностей литосферы согласно ориентированным по отношение к сжатию литосферы в результате коллизии Евразии и Индостана (Зорин, Турутанов, 2005).

БРЗ трассирует система рифтовых впадин (Тункинская, Баргузинская, Байкальская, Чарская и др.), выполненных мезозойско-кайнозойскими отложениями. В пределах Тункинской структуры выделяются локальные впадины – Быстринская, Торская, Тункинская, Хойтогольская, Мондинская, разделенные внутривпадинными поднятиями, которые ограничены разрывными нарушениями различной ориентировки (Лунина и др., 2009).

Эмиссии Hg в поровом воздухе в разломных зонах БРЗ повышены (Алехин и др., 2006), вследствие чего концентрации Hg, а также Rn и Tn в почвах также выше вне зависимости от типа и генезиса по сравнению с почвами за пределами тектонически активных зон. Исследованиями (Коваль и др., 2006; Вилор и др., 2015) в БРЗ также установлены тепловые и геохимические потоки As, Tl, Ge, Mo, Ag, Hg и Rn.

На исследованной территории фиксируется гидротермальная деятельность в виде источников различного состава, сопровождающаяся образованием травертинов, с которыми связано формирование Au-Ag, Se-Mo-U минерализации (Трошин и др., 2008).

Сейсмичность Тункинской впадины связана с активностью Тункинского разлома (рис. 2.1).

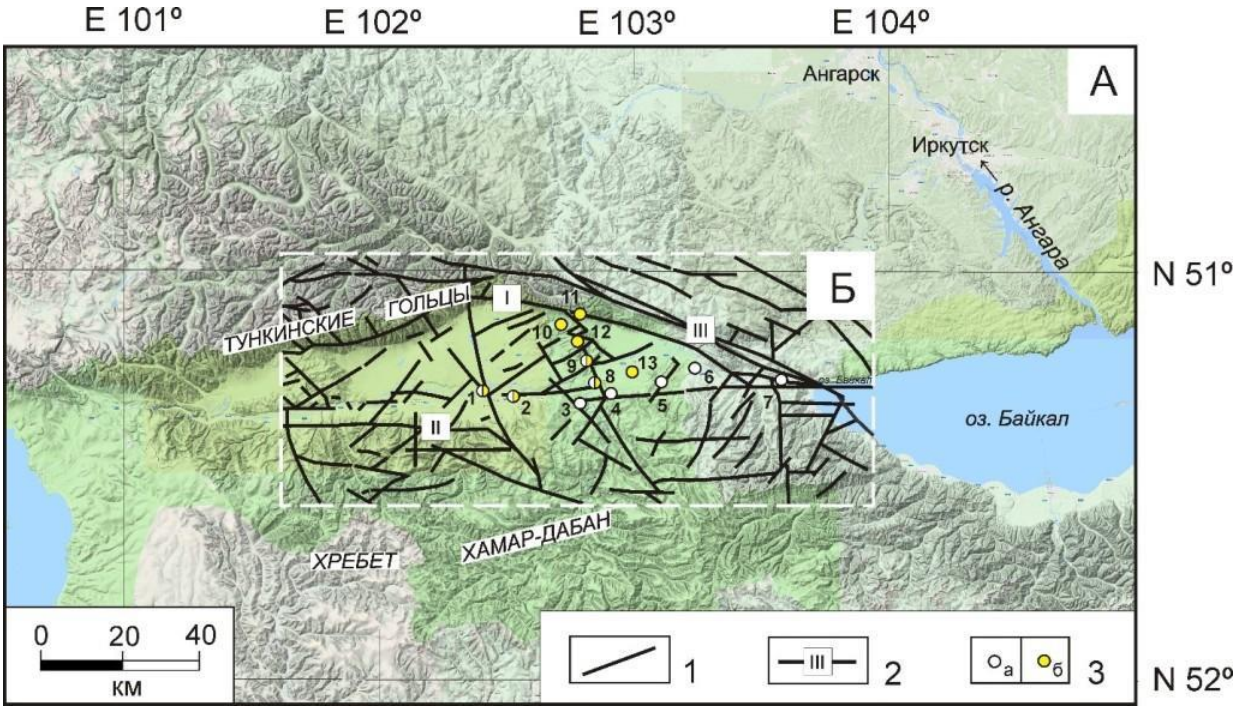


Рис. 2.1. – Тункинская рифтовая впадина и ее горное обрамление на трехмерной модели рельефа (А) с разломно-блоковым строением земной коры (по О.В. Луниной и др., 2009) (Б). Условные обозначения: 1 – разрывные нарушения; 2 – главные разломы: I – Тункинский, II – Южно-Тункинский, III – Главный Саянский; 3 – точки отбора проб (а) – тополя, (б) – сосны; номера проб: 1 – Шимки, 2 – Кырен, 3 – Жемчуг, 4 – Зактуй, 5 – Зун-Мурино, 6 – Торы, 7 – Быстрая, 8 – Тунка, 9 – Галбай, 10 – Аршан, 11 – Дацан, 12 – Хурай-Хобок, 13 – Еловка.

С середины XX в. зарегистрировано 23 землетрясения с магнитудой более 4, в том числе: в 1950 г. (MLH=7.0), 1958 г. (Ms=5), 1973 г. (Ms=4.5), 1981 г. (Ms=5), 1995 г. (Ms=5.9), 2008 г. (Ms=6.3), а событий с меньшими энергиями насчитывается около 3000 (Голенецкий, 2008).

Каждая «горячая» флюидогенная система сопровождается ореолом Hg (Озерова, 2005), которая накапливается растительностью, в том числе в годовых кольцах деревьев. Метод дендрогеохимии, широко используемый в решении практических задач геохимии, радиоэкологии, экологии и др., позволяет оценивать изменение геохимической обстановки по годовым кольцам деревьев за время их существования (Рихванов и др. 2015; Clackett et al., 2018; Peckham et al., 2018; Миронова и др., 2020).

Несмотря на методические трудности, связанные с пониманием механизма поступления химических элементов в древесину, этот метод реализуется. Нами предпринята попытка увязать уровни накопления Hg в годовых кольцах деревьев с проявлением землетрясений и крупными разрывными нарушениями (Рихванов и др., 2021).

Отбор проб керна деревьев проводился в июле 2018 г. вблизи населенных пунктов, расположенных вдоль и вкрест простирания Тункинской впадины (рис. 2.1). Древесный керн извлекали приростным буравом с трех рядом стоящих деревьев примерно одного возраста, высоты и диаметра ствола. С каждого дерева отбиралось два керна с восточной и западной стороны дерева (36 кернов сосны и 54 керна тополя).

При интерпретации полученных данных следует учитывать короткий временной интервал наблюдений (не более 70 лет) и два вида деревьев, различающихся биологией произрастания: тополь душистый (*Populus suaveolens* Fisch.) (далее – тополь) и сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) (далее – сосна). По данным измерений наибольший разброс содержаний Hg зафиксирован в кольцах тополя вблизи поселков Кырен, Галбай и Зун-Мурино (рис. 2.2), также характеризующимися наибольшими средними содержаниями по сравнению с остальными точками отбора кернов. Среднее содержание Hg в кернах тополя в общей выборке 7 нг/г, при максимальном – 35 нг/г (рис. 2.3, а).

Распределение содержания Hg в кернах тополя характеризуется периодами длительностью от 13 до 44 лет и кратностью от 2.6 до 7 раз. Вблизи пос. Кырен выделяются «отрезки» в кернах со средним содержанием Hg 22 нг/г в период с 1957 г. по 1973 г. и 5 нг/г – с 1974 г. по 2018 г.

Похожий характер распределения содержания Hg отмечается и в керне тополя вблизи пос. Галбай: повышенное по сравнению со средним содержанием ртути для данной точки содержание Hg в период с 1959 по 1981 г. (16 нг/г), затем с 1982 г. по 2006 г. снижение до 5 нг/г, а после 2007 г. – увеличение до 13 нг/г (Рихванов и др., 2021).

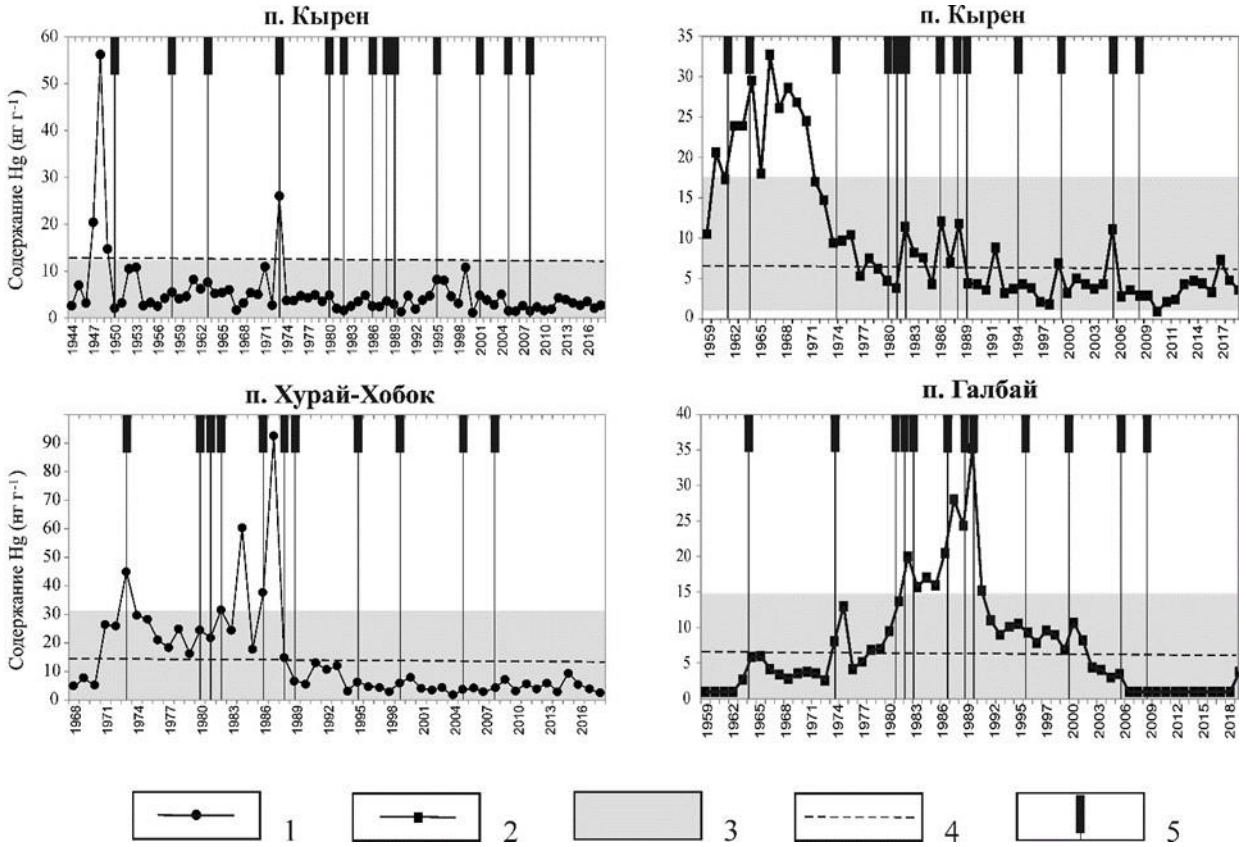


Рис. 2.2. – Динамика содержания Hg в древесных кернах на территории Тункинской впадины (Рихванов и др., 2021). Условные обозначения: 1 – сосна; 2 – тополь; 3 – среднее содержание Hg в годовых кольцах с одним стандартным отклонением; 4 – среднее содержание Hg в общей выборке проб; 5 – землетрясения в районе Тункинской впадины с магнитудой Ms>4.0.

В керне тополя вблизи пос. Зун-Мурино отмечается пик содержания Hg – 14 нг/г в период с 1978 г. по 2001 г., до 1977 г. и после 2001 г. – среднее содержание 2-4 нг/г (Рихванов и др., 2021).

В исследованных кернах тополя в некоторых случаях максимальная концентрация Hg наблюдается непосредственно в год землетрясения (Галбай, 1989, 2016; Зун-Мурино, 1975), но, чаще – до и/или после землетрясения (Зун-Мурино, 1957, 2016). Подобное несовпадение максимумов содержания Hg и дат землетрясений объясняется неодинаковым характером развития сейсмического процесса в разных случаях, а также различным количеством афтершоков, которые часто сопровождают не только относительно слабые, но и сильные землетрясения в районе исследований (Голенецкий, 1998).

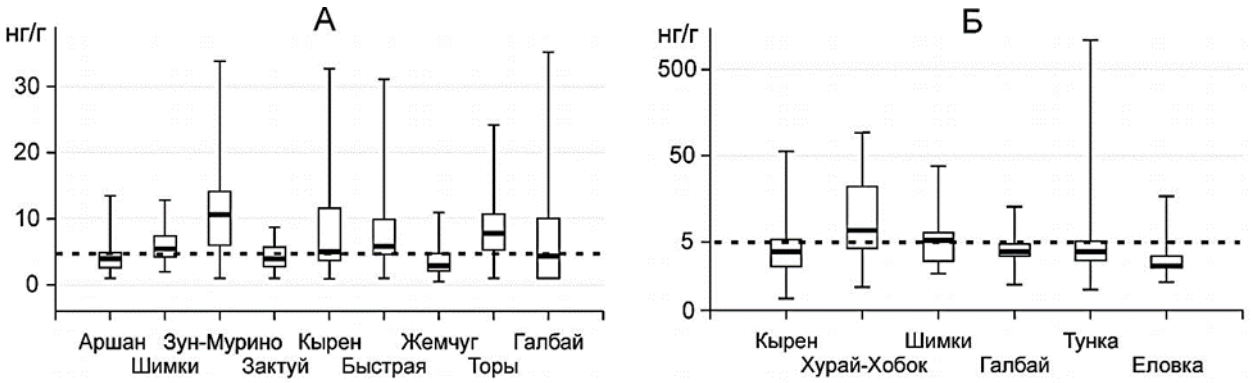


Рис. 2.3. – Распределение содержания Hg (медиана, минимум-максимум, 25-75% квартили) в древесных кернах на территории Тункинской впадины. А – тополь (450 анализов); Б – сосна (300 анализов). Пунктирная линия – локальный фон Hg.

Следует отметить, что поступление Hg в древесину сосны более контрастно по сравнению с тополем (рис. 2.2) и, по-видимому, отражает особенности ее накопления (Фомин и др., 1992) (рис. 2.3, б).

Среднее содержание Hg в кернах сосны в выборке составило 12.8 нг/г, максимальное – 1089 нг/г. Наибольший разброс содержаний Hg зафиксирован в годичных кольцах сосны вблизи пос. Тунка (1089 нг/г, 1991 г.). В данной местности фиксируются еще два пика эмиссии Hg (1996 и 1998 гг.), и на этот интервал приходится три землетрясения с Ms=4.

Изменение содержания Hg в керне сосны вблизи пос. Кырен отличается наличием двух значимых пиков с концентрацией ртути 56 и 26 нг/г. Среднее содержание во временном ряду с 1944 г. по 2018 г. составляет 5 нг/г. Поздний пик предшествует сейсмическому событию в регионе с Ms=4.5 (1973 г.), а ранний – событию с Ms=4 (1948 г.) (Рихванов и др., 2021).

В местности Хурай-Хобок повышение концентраций элемента начинается с 1971 г., достигая максимума в 1984-1987 гг. Анализируя средние содержания Hg в керне тополя, мы выявили его увеличение в направлении с запада на восток – от Тункинской котловины до Быстринской (от 6 до 9 нг/г). Увеличение содержания Hg в кернах тополя совпадает с направлением полосы, содержащей наибольшее количество эпицентров землетрясений, в том числе и наиболее сильных, а также с близостью Главного Саянского

разлома (Голенецкий, 1998). В керне сосны концентрации ртути увеличиваются от периферии к центральной части Тункинской котловины (от 4 до 67 нг/г) (Рихванов и др., 2021).

Точки с аномально высокими содержаниями Hg в древесине сосны (до 1089 нг/г) и тополя (до 50 нг/г) тяготеют к крупным разрывным нарушениям как субширотного, так и СЗ простирания. Максимальные содержания Hg наблюдаются в районе пос. Тунка, расположенного вблизи пересечения разломов (рис. 2.1). Это свидетельствует о подновлении указанных разломов в результате современных землетрясений и создании вдоль них зон проницаемости для ртутоносных флюидов, так как БРЗ является флюидогенной системой (Озерова, 2005).

Взаимосвязь содержания Hg в кернах тополя и сосны отсутствует во всех деревьях – как отдельно для кернов только сосны и только тополя, так и в точках их совместного опробования. Однако на нкоторых временных отрезках прослеживается связь, которая имеет как прямой, так и обратный характер, согласно данным корреляционного анализа.

Полученный материал показывает, что далеко не все землетрясения сопровождаются ртутными аномалиями в древесине тополя и сосны. По-видимому, при движениях блоков земной коры, вызывающих землетрясения, не всегда возникают сквозные структуры, благоприятные для эмиссии Hg и других флюидов в верхние горизонты земной коры. Можно предположить, что они чаще возникают при землетрясениях, эпицентры которых приурочены к крупным разломам и их пересечениям. Не исключена и определенная последовательная этапность продвижения Hg к земной поверхности. Аномальные содержания Hg в древесине тополя и сосны в период 2008-2018 гг. чаще приурочены к отрезкам разломов СЗ простирания, а аномалии в древесине тополя в период 1957-1968 гг. – к субширотному разлому на отрезке Зун-Мурино – Зактуй (Рихванов и др., 2021).

Анализ динамики изменений содержания Hg за последние 60 лет позволил проследить связь между мелкими и крупными землетрясениями и

пиками содержания Hg в годовых кольцах сосны и тополя, соответствующих этому временному периоду. Поступление индикаторного элемента крайне неоднородно и отражает степень проницаемости тектонических структур, которая постоянно изменяется (Рихванов и др., 2021).

Содержания Hg в годовых кольцах деревьев могут выступать как палеоиндикаторы деформаций земной коры, фиксируя и отдельные событийные процессы кратковременного сброса тектонических напряжений во время землетрясений, и длительные динамические нагрузки на отдельные блоки земной коры. Повышенные содержания Hg, возникшие при землетрясениях, приурочены к разрывным нарушениям как субширотного, так и северо-западного простирания.

2.1.2. Биогеохимическая индикация горнорудных территорий

В рамках научно-исследовательских работ (Рихванов и др., 2017) в 2015 – 2017 гг. по гранту РНФ (№15-17-10011) с участием автора проведены биогеохимические исследования территорий в районе размещения двух хвостохранилищ отходов горнодобывающих предприятий, расположенных в Кемеровской области. Одно хвостохранилище наливного дамбового типа (Комсомольское), второе – насыпной отвал (Урское).

Комсомольское хвостохранилище расположено в межсопочной долине, с трех сторон ограниченной естественными склонами, а с четвертой – насыпными дамбами. Отходы ЗИФ сформированы в результате переработки руд Комсомольского и Берикульского золоторудных месторождений. Отходы переработки руды поступали в виде пульпы в гидроотвал (Бортникова и др., 2006). После остановки завода в 1999 г. гидроотвал пополняется водой за счет атмосферных осадков и впадающих в него ключей. Водное зеркало обеспечивает низкую степень ветрового разноса материала (рис. 2.4).

Выявлены особенности локализации БГХ ореолов вокруг хвостохранилища по данным опробования листьев березы (*Betula pendula* Roth.). Так, вблизи отвалов окисляющихся отходов и застойного водоема с

растворами дренажа на южном фланге хвостохранилища локализуются конформные аномалии Be, Mn, Co. В северо-западной части хвостохранилища выявлены локальные ореолы Ti, Cd, а в северной части – As. Ореол Zn имеет большую площадь распространения, он оконтуривает гидроотвал и восточный фланг хвостохранилища. Содержание Th и U закономерно увеличивается с удалением от хвостохранилища почти по всему ее контуру (рис. 2.5).

Рис. 2.4. – Комсомольское хвостохранилище: общий вид сверху (a), разделенные дамбой карты (b), отвалы окисляющихся отходов (c), гидроотвал (d), застойный водоем с растворами дренажа (e).

Анализируя распределение легких и тяжелых редкоземельных элементов, определили, что в пробах листьев березы, отобранных на границе хвостохранилища, La и Yb имеют более низкие содержания, чем в пробах, отобранных на расстоянии 150-200 м от внешней границы хвостохранилища, при этом отношение La/Yb возрастает с 16 до 122. Отношение La/Yb в фоновой пробе составило 15. Обратная закономерность наблюдается и при рассмотрении Th/U отношения. В пробах листьев березы, отобранных на границе хвостохранилища, оно отличается более низкими значениями (1,1 – 2,1) от проб, отобранных на расстоянии 150-200 м от внешней границы хвостохранилища (2,3 – 3,7) (Рихванов и др., 2017).

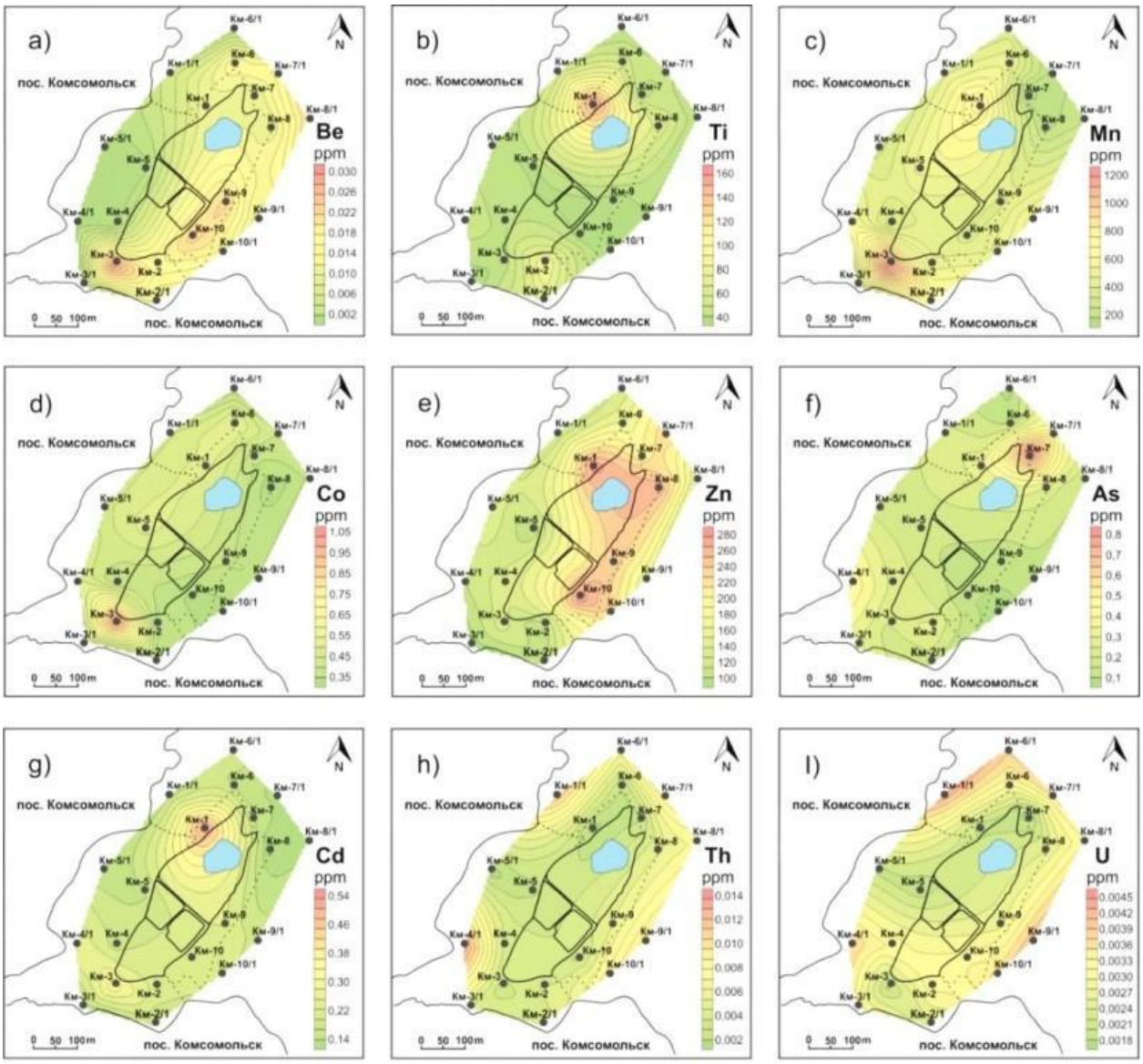


*Рис. 2.5. – Биогеохимические ореолы элементов-индикаторов вокруг Комсомольского хвостохранилища по данным отбора листьев березы (*Betula pendula* Roth.) (Рихванов и др., 2017).*

Низкие значения Th/U отношения указывают на нарушеный природный баланс радиоактивных элементов, обусловленных техногенной трансформацией природной среды вблизи хвостохранилища. В то время как значения Th/U на уровне, близком к 3,5, по-видимому, отражают природный фактор среды – влияние интрузивных гранитоидных комплексов пород, развитых на данной территории, на содержание урана и тория в листьях березы (Yusupov, Karpenko, 2016).

Данные величины показателя Th/U сопоставимы со значениями, полученными другими исследователями для почв (4,0), золы травянистой растительности (3,1) и золы листьев березы (2,7) на фоновых территориях юга Западной Сибири (Павлова, 2013; Рихванов и др., 2007).

Также важен факт, что площадь листвы значительно выше, чем прямая проекция кроны дерева на поверхность земли, это способствует задерживанию на поверхности листовой пластины минеральных частиц пыли. На листьях березы, по данными электронной микроскопии, обнаружены минералы галенита, ильменита, редких земель субмикронного размера, что указывает на пылевой разнос складированных отходов за пределы хвостохранилища (Рихванов и др., 2017).

Коэффициенты концентрации, рассчитанные относительно содержания элементов в наземных растениях по (Markert, 1992), демонстрируют превышение более чем в 3-10 раз Zn, Cd, Ti, Be; относительно местного фона установлено превышение более чем в 3-6 раз содержания таких элементов как Cs, Rb, Mn и > 25 раз – Be (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Ранжированные группы коэффициентов концентрации элементов в сухом веществе листьев березы вокруг Комсомольского хвостохранилища (Рихванов и др., 2017)

	1,5 – 2	2 – 3	3 – 10	>10
Кс1	$Cr_{1,6}$; $Mg_{1,8}$; $Li_{1,9}$; $Co_{1,9}$; $Zr_{1,9}$	$Ni_{2,0}$; $Mn_{2,0}$; $As_{2,3}$; $Ba_{2,3}$	$Zn_{3,2}$; $Cd_{3,6}$; $Ti_{9,3}$	$Be_{12,7}$
Кс2	$Co_{1,5}$; $Y_{1,5}$; $La_{1,5}$; $Ni_{1,5}$; $Ga_{1,7}$; $As_{1,7}$	$Tl_{2,0}$; $Sr_{2,1}$; $Cd_{2,1}$; $Er_{2,4}$; $Ho_{2,6}$	$Cs_{3,3}$; $Rb_{5,0}$; $Mn_{6,2}$	$Be_{25,4}$

Примечание. *Кс1* рассчитан относительно среднего содержания элементов в наземных растениях (Markert, 1992); *Кс2* рассчитан относительно фона.

Результаты ранговой непараметрической корреляции Спирмена демонстрируют несколько групп химических элементов, проявившихся в составе листьев березы вокруг Комсомольского хвостохранилища. Наиболее сильные положительные связи, объединяют большую группу литофильных

элементов, закономерно отражающих состав породообразующих (Na, Al, Mg и др.) и акцессорных минералов (Y, Zr, Hf, редкоземельные и радиоактивные элементы) горных пород, слагающих борта хвостохранилища. Вещественный состав отходов переработки сульфидных руд, складированных в ложе хвостохранилища, проявлен в группах преимущественно халькофильных и сидерофильных элементов (As-Sb, Pb-Mg, Zn-P-Cr).

Для интегральной оценки соотношения концентраций элементов в листьях использован аддитивный подход (Рихванов и др., 2017):

$$Agi1 = \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{Cr}{Cr*} + \frac{Mn}{Mn*} + \frac{Fe}{Fe*} + \frac{Co}{Co*} + \frac{Ni}{Ni*} + \frac{Cu}{Cu*} + \frac{Zn}{Zn*} + \frac{Mo}{Mo*} \right),$$

$$Agi2 = \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{As}{As*} + \frac{Sr}{Sr*} + \frac{Ag}{Ag*} + \frac{Cd}{Cd*} + \frac{Sb}{Sb*} + \frac{Ba}{Ba*} + \frac{Hg}{Hg*} + \frac{Pb}{Pb*} \right),$$

где *Agi1* и *Agi2* – аддитивные показатели, составленные из эссенциальных элементов и токсичных металлов соответственно. *Содержания элементов нормированы на усредненные данные «Reference plant» (Markert, 1992). *Agi2* – показатель, составленный из коэффициентов концентрации элементов (≥1,5), нормированных на содержание элементов в фоновой пробе. Пространственное распределение значений аддитивных показателей *Agi2* и *Agi1* иллюстрирует рис. 2.7 (Рихванов и др., 2017).

Максимальные значения аддитивного показателя *Agi1* приурочены к северо-западному флангу хвостохранилища, в месте бывшего слива пульпы в гидроотвал, а также к южному флангу (рис. 2.6, А).

Максимальные значения *Agi2* приурочены к южному и юго-восточному флангам, где складированы в картах в более позднее время хвосты переработки золотосодержащих руд, окисляющиеся на дневной поверхности, подверженные ветровому пылевому разносу и дренирующиеся атмосферными осадками (рис. 2.6, Б).

Проведенные исследования подтверждают наличие биогеохимических индикаторных свойств у листьев березы повислой *(Betula pendula* Roth.*)*.

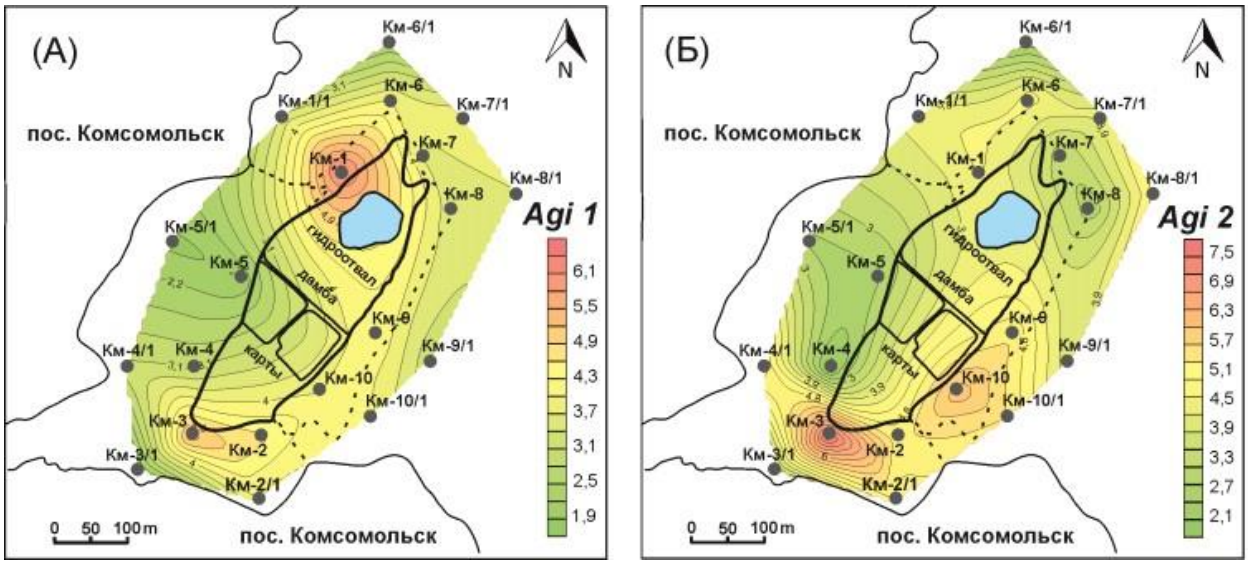


Рис. 2.6. – Распределение величин аддитивных показателей из Кс элементов относительно (Markert, 1992) (А) и фоновой пробы (Б) в листьях березы вокруг Комсомольского хвостохранилища (Рихванов и др., 2017).

Листья березы аккумулируют часть спектра элементов-индикаторов в зоне техногенного воздействия Комсомольского хвостохранилища.

Отмечено заметное превышение по сравнению с фоном средних содержаний Be, Mn, Rb, Cs, тяжелых РЗЭ (Ho, Er), Cd, Sr и др. В сравнении с реферативными данными выделяются такие элементы как Be, Ti, Cd, Zn, As, Mn, Ni и др. Выявлены особенности в пространственном распределении элементов-индикаторов. Вблизи гидроотвала хвостохранилища локализуются ореолы Zn, Ti, As, Cd; вокруг отвалов более современных отходов на южном фланге – Mn, Co и Be. На границе Комсомольского хвостохранилища в импактной зоне отмечены более низкие содержания La, Yb, U, Th, а также низкие значения Th/U отношения, чем на удалении от границы хвостохранилища, в буферной зоне (Рихванов и др., 2017).

Урское хвостохранилище отходов обогащения расположено в черте жилого поселка Урск в Кемеровской области, в северной части Салаирского кряжа Алтае-Саянской складчатой области. Оно образовано в результате переработки золотополиметаллических серноколчеданных руд Урского месторождения в 30-х гг. прошлого века (Бортникова и др., 2006).

Хвостохранилище сформировано в логу, состоит из двух насыпных отвалов (отходов первичных руд и руд зоны окисления) высотой 10-12 м. В верхней части лога расположен затопленный карьер. В складированных отходах хвостохранилища активно идут процессы окисления сульфидов и разрушения вещества (Myagkaya et al., 2016), что обусловливает кислую и ультракислую среду дренажных потоков, вытекающих из отвала, и их высокую минерализацию (рис. 2.7).

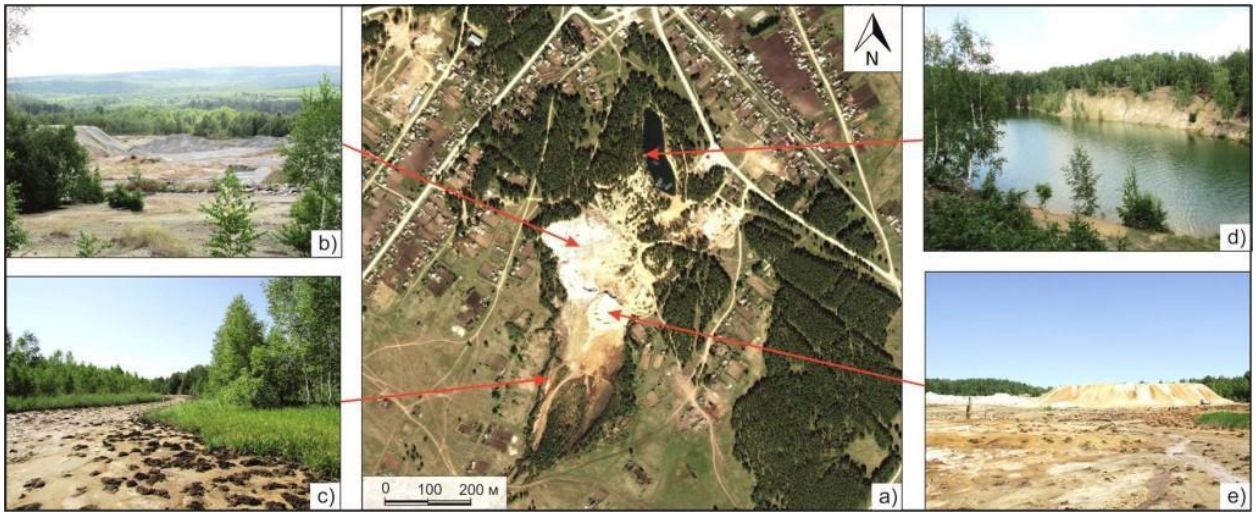


Рис. 2.7. – Общий вид (сверху) хвостохранилища в пос. Урск (a) и фотографии окрестностей: отвалы первичной руды (b), кислый дренажный ручей (c), заполненный водой карьер (d), отвалы руды зоны окисления (e).

Выявлены различия в пространственном положении биогеохимических ореолов вокруг хвостохранилища. Так, вблизи отвалов первичной руды на западном фланге локализуются конформные аномалии халькофильных металлов – основных компонентов сульфидов: Hg, Pb, As и Sb (рис. 2.8).

Данная группа металлов и полуметаллов проявляет наибольшую миграционную способность, образуя биогеохимические аномалии также в заболоченной части на южном фланге хвостохранилища, на удалении от отвалов полиметаллических и серно-колчеданных руд (Рихванов и др., 2017). Вокруг отвалов руды зоны окисления на восточном фланге хвостохранилища локализуются аномалии Zn и Cd (рис. 2.8, g, h).

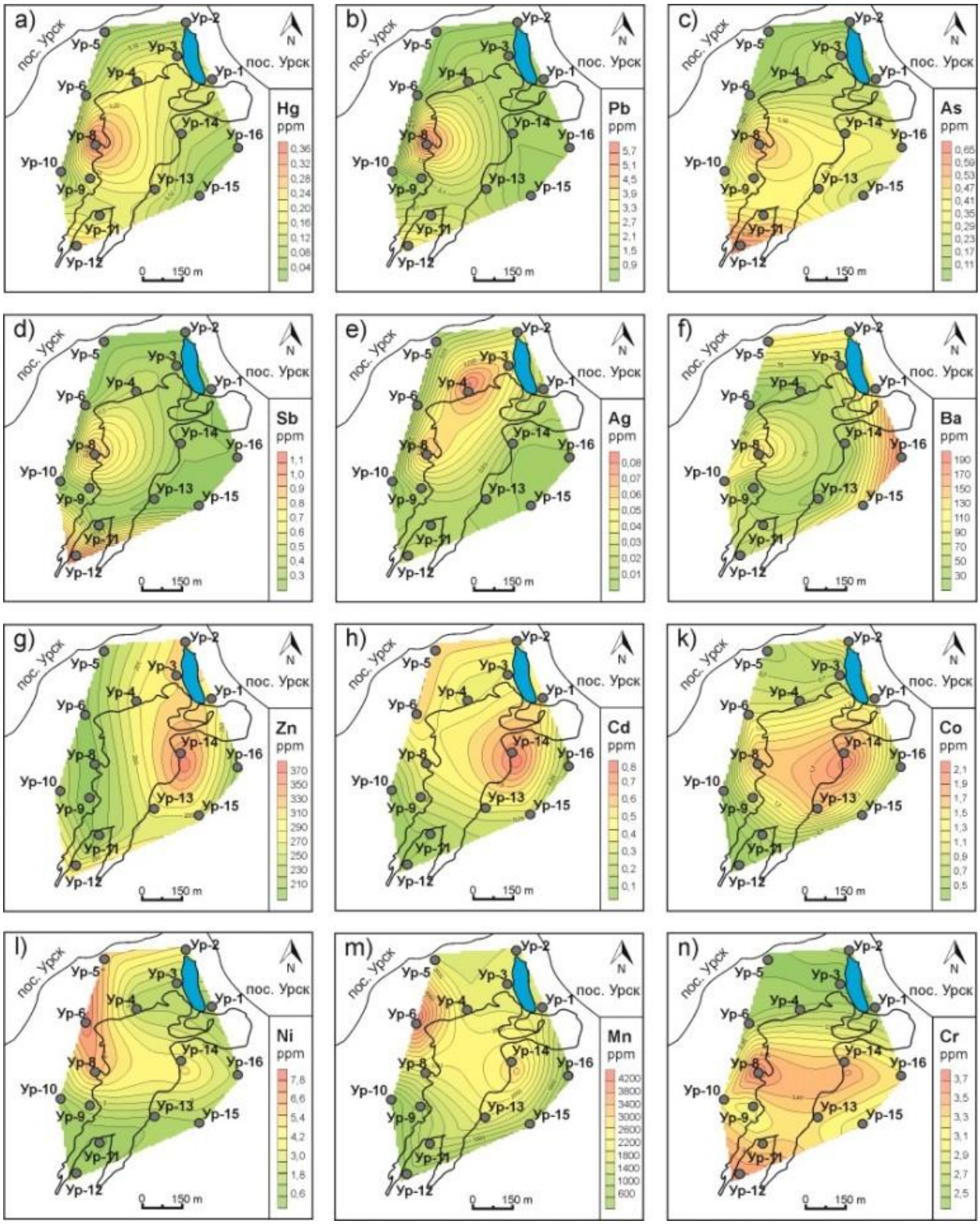


*Рис. 2.8. – Биогеохимические ореолы элементов-индикаторов вокруг Урского хвостохранилища по данным отбора листьев березы (*Betula pendula* Roth.)*: ртути (a), свинца (b), мышьяка (b), сурьмы (d), серебра (e), бария (f), цинка (g), кадмия (h), кобальта (i), никеля (k), марганца (m) и хрома (n) (Рихванов и др., 2017).*

Группа сидерофильных элементов, таких как Co, Ni, Mn и Cr, картирует местоположение обоих отвалов (рис. 2.8, i, k, m, n). Максимальные содержания бария в листьях березы (200 мг/кг в сухом веществе) выявлены вблизи промышленной площадки, где ведется извлечение барита из отходов переработки первичных руд (рис. 2.8, f).

В результате электронно-микроскопических исследований на поверхности листьев березы обнаружены в большом количестве минералы барит ($BaSO_4$), галенит (PbS), единичные зерна селенида ртути – тиманнит (HgSe) с примесью S, а также минеральные формы серебра, сурьмы и цинка. Размер частиц тиманнита достигает 1,5 мкм, галенита – 1-2 мкм. Эти минералы обнаруживаются на поверхности листьев березы в пробе Ур-8, отобранной в непосредственной близости от отвала первичных руд.

Барит представлен обломками кристаллов размером в диапазоне от сотен нанометров до 5 мкм и иногда в виде скоплений может покрывать отдельные участки поверхности листьев березы. Максимальные скопления барита на поверхности листьев наблюдаются в пробе Ур-16, отобранной вблизи промышленной площадки, где барит извлекается из отходов переработки первичных руд (Рихванов и др., 2017).

Для интегральной оценки соотношения концентраций элементов в листьях использован аддитивный подход: *Agi1* и *Agi2* – аддитивные показатели, составленные из эссенциальных элементов и токсичных металлов соответственно. Пространственное распределение значений аддитивных показателей *Agi2* и *Agi1* иллюстрирует рис. 2.9.

Максимальные значения аддитивного показателя эссенциальных элементов *Agi1* (рис. 2.10, А) картируют местоположение отвалов как первичной руды, так и руды зоны окисления. Максимальные значения аддитивного показателя токсичных металлов *Agi2* (рис. 2.10, Б) приурочены к отвалу первичной руды, а также наблюдаются в области конуса выноса Урского хвостохранилища (Рихванов и др., 2017).

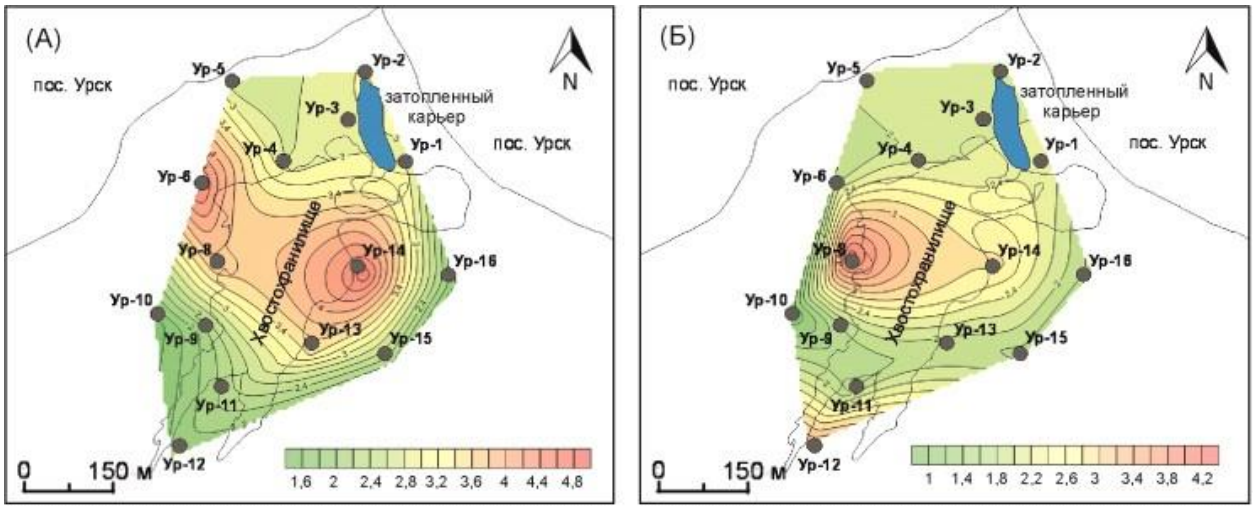


Рис. 2.9. – Распределение величин аддитивных показателей из эссенциальных (А) и токсичных (Б) элементов в листьях березы вокруг Урского хвостохранилища (Рихванов и др., 2017).

Выводы и рекомендации. Таким образом, в результате исследования удалось установить связь между вещественным составом отходов обогащения и содержанием металлов в листьях березы вокруг Урского хвостохранилища. Поллютанты рассеиваются в результате преимущественно воздушного (пылевого) переноса, задерживаются в виде микроскопических частиц на поверхности листьев, что подтверждено данными электронной микроскопии. Содержание элементов Co, Ni, Zn, As, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb в листьях березы превышают фоновый уровень в 1,5 – 11 раз.

Выявлены различия в пространственном распределении элементов-загрязнителей. Вблизи отвалов первичной руды, содержащих сульфидные минералы, локализуются Hg, Pb, As, Sb Ag вокруг отвалов руды из зоны окисления – Zn и Cd. При этом Hg, Pb, As, Sb образуют аномалии в области конуса выноса Урского хвостохранилища на удалении от отвалов, тем самым в условиях этой территории они являются активными мигрантами.

Результаты исследования подтверждают наличие индикаторных свойств у листьев березы повислой *(Betula pendula* Roth.*)*, что позволяет использовать этот объект в биогеохимическом мониторинге для оценки загрязнения

окружающей среды вокруг хвостохранилищ горнорудных предприятий с золоторудной и полиметаллической специализацией (Рихванов и др., 2017).

Соловьевское хвостохранилище. Биогеохимические исследования проведены в 1999-2003 гг. в районе хвостохранилища шлихообогатительной установки (ШОУ) Соловьевского прииска в Тындинском районе Амурской области (А.А. Жуковская, 1999ф). Хвостохранилище расположено на окраине поселка Соловьевск, в долине р. Джалинда, с которой в 1868 г. началась промышленная добыча россыпного золота в Приамурье. ШОУ эксплуатируется с 1971 г., до 1988 г. на ней применялась технология амальгамации. Отходы переработки шлихового концентрата Au с металлической Hg складировались открытым способом в хвостохранилище. В результате на прилегающей территории сформировался локальный очаг загрязнения элементами первого (Hg, As, Pb, Zn) и второго (Sb, Cr, Cu) классов опасности (Степанов и др., 2003).

Хвостохранилище в плане имеет вид прямоугольника 170 м х 50 м. Площадка под хвостохранилище не обустроена для хранения отходов, не имеет чётких границ и загородительных сооружений. С восточной стороны от него расположена промышленная зона ШОУ, с южной – жилой и хозяйственный секторы поселка, с северной – русло р. Джалинда (рис. 2.10).

Толща техногенных отложений представлена песчано-щебнистой смесью с высоким содержанием шлиха, с прослоями песка, обломками строительного мусора, золошлака. Мощность техногенных отложений хвостохранилища меняется в пределах изученной площади от 0,4 м в юго-западной части до 1,2-2,3 м в восточной. Средняя мощность отложений составляет 1,14 м (Степанов и др., 2003).

В составе шлихов техногенных отложений (отходов) установлено около 20 минералов, на рудные минералы приодится 76-94 % массы пробы. Они представлены магнетитом, ильменитом, хромитом, вольфрамитом, халькопиритом, арсенопиритом, галенитом, самородным золотом. В отдельных пробах встречаются самородная платина и сперрилит.

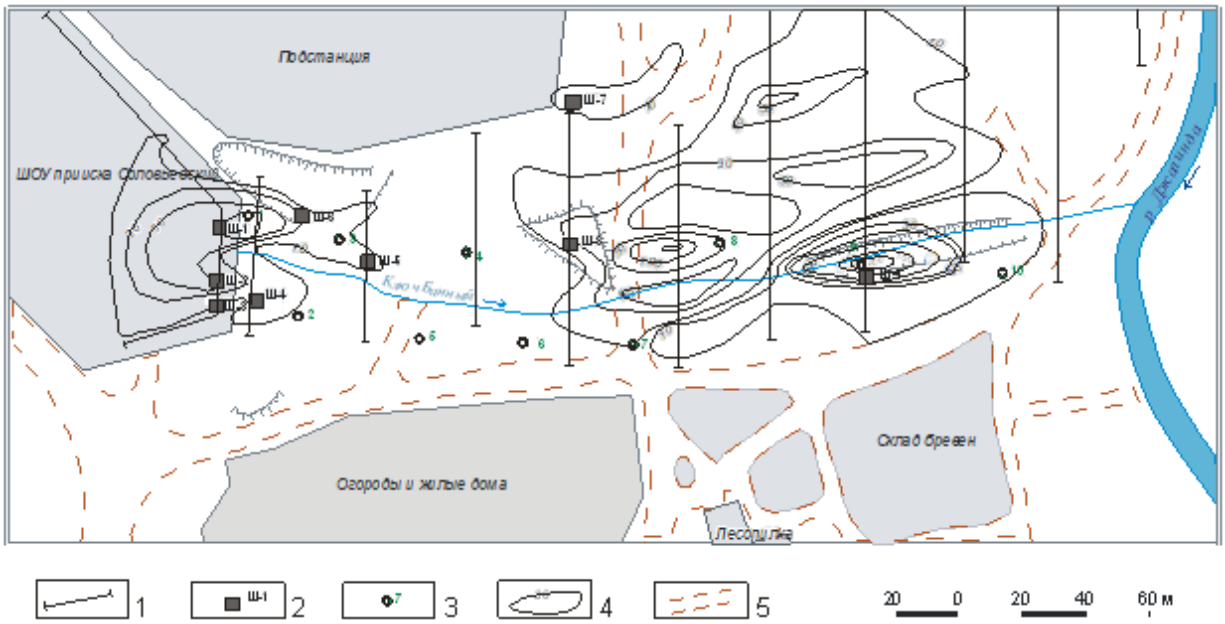


Рис. 2.10. – Схема расположения хвостохранилища в пос. Соловьевск.

Условные обозначения: 1 – профили наземной газортутной съёмки, 2 – шурфы и их номера, 3 – точки отбора биогеохимических проб растительности и их номера, 4 – изолинии концентрации Hg в почвенном воздухе в n×10-4 мг/м^3, 5 – дороги, тропинки.

В результате газо-ртутной геохимической съемки установлено, что в пос. Соловьевск за пределами промышленной зоны фоновые содержания Hg не превышают 0,0003 мг/м^3. На территории ШОУ и прилегающих к ней участках повышено содержание паров Hg в атмосферном воздухе: до среднего значения 0,0006 мг/м^3, при максимальном 0,0014 мг/м^3. В почвенном воздухе на прилегающей к ШОУ с востока территории отмечаются аномально высокие содержания Hg (до десятков долей мг/м^3). Ореол аномальных содеражаний Hg вытянут в широтном направлении и оконтуривает площадь хвостохранилища ШОУ (Степанов и др., 2003).

Аномалии Hg, Au, Ag, ЭПГ и других элементов в техногенных отложениях выявлены биогеохимическим методом. Растительный покров участка нарушен и разрежен. Были отобраны и проанализированы 11 доминантных видов, главным образом травянистых растений (табл. 2.2). КБП составил: Au – 432; Hg – 111; Ru – 12; Os – 2,4; Ag – 1,4; Pd – 0,5.

Таблица 2.2 – Содержание элементов в растениях, произрастающих на отвалах Соловьевского хвостохранилища (Степанов и др., 2003)

Растение	Золь-ность, %	Содержание, мг/кг						
		Hg	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Os
Скерда кровельная – *(Crepis tectorum* L.*)*	12,7	12,9	1,25	0,13	0,50	0,08	0,42	0,28
Крапива – *(Urtica angustifolia.)*	9,70	0,31	0,49	0,05	0,30	<0,02	0,43	0,10
Клевер ползучий – *(Trifolium repens* L.*)*	14,6	0,21	11,6	0,42	0,27	<0,02	1,28	0,08
Ива – (*Salix sp.)*	7,50	2,67	0,31	0,05	0,40	0,03	0,60	0,06
Одуванчик обыкн. – *(Taraxacum vulgare* L.*)*	10,9	5,51	3,05	0,12	0,21	0,03	0,69	0,07
Лебеда раскидистая – *(Atriplex patulum* L.*)*	10,2	0,29	0,11	0,01	<0,20	0,03	0,44	0,06
Хвощ полевой – *(Equisetum arvense* L.*)*	18,5	0,16	0,13	0,03	0,30	<0,02	0,18	0,20
Жабрей – (*Galeopsis sp.)*	14,1	0,21	0,10	0,29	<0,20	0,04	0,14	0,07
Зверобой утонченный – *(Hypericum attenuatum*)	4,10	21,9	1,32	0,25	0,20	0,06	1,76	0,20
Лапчатка гусиная – *(Potentilla anserina* L.*)*	10,0	23,2	4,40	<0,30	0,04	0,32	0,32	0,08
Полынь обыкновенная – *(Artemisia vulgaris* L.*)*	12,2	2,30	0,76	0,14	<0,20	0,02	0,47	0,07

Установлены виды растений-концентраторов Au – клевер и лапчатка; Ru – клевер, зверобой и одуванчик. По полученным данным Au, Hg (10 n-100 n), Pt (10 n), Ru (10 n) – элементы интенсивного биологического накопления, Ag (0,0 n) – элемент слабого захвата (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Ряды КБП (РПК) благородных металлов, Hg и Ag в растениях на отвалах Соловьевского хвостохранилища (Радомская и др., 2003).

Показатель	Ряды биологического поглощения								
	1000·n	100·n	10·n	n	0.n	0.0n			0.00n
Биофильность		Au	Ag			Pd	Ru	Os	Pt
КБП	Au_2	Au_5	Au_4	Ag_7	Ag_4				
		Pt_1	Pt_{10}	Pd_{11}					
		Ru_3	Ru_9	Os_{11}					
		Hg_3	Hg_3	Hg_5					
РПК				Pd_6	Au_4	Au_6			Au_1
			Os_5	Os_6	Ag_1	Ag_9			Ag_1
			Ru_{10}	Ru_1	Pt_2				
					Hg_3	Hg_3			Hg_5

2.1.3. Биогеохимическая индикация урбанизированных территорий

На протяжении последних 40–50 лет высшие растения регулярно используются для мониторинга разнообразных видов загрязнения, из них около 30 лет – для мониторинга и оценки состояния атмосферного воздуха и почв на урбанизированных территориях (Шаймарданова и др., 2010). Древесная растительность нашла широкое применение на таких территориях и для оценки накопления специфических химических элементов при влиянии техногенеза и промышленных предприятий (Попова, 2015).

Известно, что деревья с помощью листового аппарата способны извлекать химические элементы из атмосферного воздуха. Эта функция обеспечивает снижение уровня концентрации мелкодисперсных частиц «высокого риска» вдыхания, которые способны оказывать негативное влияние на здоровье человека, его дыхательную и сердечно-сосудистую системы (Ito et al., 2011; Bell, 2012).

Вещественный анализ листьев дает информацию о состоянии воздуха, а также о влиянии того или иного загрязняющего вещества на живые системы (Anicic et al., 2011). Древесные растения действуют подобно природному фильтру, извлекая различные элементы и концентрируя их в своих тканях (Kabata-Pendias, 2011; Kolon et al., 2013). Поступление загрязняющих веществ из воздуха в листья происходит в три этапа: 1) сорбция кутикулярным слоем и клетками эпидермиса; 2) поступление через устьичные щели внутрь листовой пластинки с последующим растворением в водной среде; 3) транспорт от мест поступления к соседним тканям и дальнейшее накопление в клетках (Шильников и др., 1994).

Аэрозольные частицы могут осаждаться на поверхности листа, закупоривая устьица, затрудняя процессы фотосинтеза и транспирации. Частицы микро- и наноразмерности способны также проникать внутрь листьев. В работе Р. Баргальи (2005) показан механизм проникновения

газообразных поллютантов через устьица в межклеточные пространства и задержки твердых частиц на поверхности листа.

Стоит отметить, что поллютанты, проникающие вовнутрь листа, распределяются в нем неравномерно. Значительная часть загрязнителей транспортируется на край пластинки листа (Шильников и др., 1994). При постоянном воздействии загрязнителей по краям пластинки листьев можно наблюдать увеличение концентрации фтора, азота, оксидов серы и др. в 15–55 раз по сравнению со средней частью листьев (Гринь и др., 1980).

Интенсивность поступления загрязняющих веществ внутрь листа зависит от погодных условий. Так, при осадках, туманах и росе интенсивность поступления веществ из атмосферы возрастает. В период сухой погоды поступление загрязняющих веществ в листья через покровные ткани значительно сокращается. Но при этом на поверхности обеих сторон листа могут накапливаться твердые частицы пыли.

Накопление тяжелых металлов растениями в городских экосистемах обусловлено как поглощением их из почвы корневой системой, так и осаждением на поверхность листьев из атмосферы (Tomasevic et al., 2004; Assad et al., 2016). Некоторые авторы отмечают различия концентраций элементов в мытых и немытых листьях (Anicic et al., 2011; Simon et al., 2011; Serbula et al., 2012; Alagic et al., 2013; Hofman et al., 2014).

Хотя высшие растения проигрывают по биогеохимическим индикаторным лишайникам и мхам, однако в промышленных и городских районах, где последние часто отсутствуют, листья высших растений могут использоваться как эффективные биомониторы. Кроме того, в этих районах высшие растения способны давать лучшую оценку концентраций загрязнителей, чем небиологические планшеты. Используя листья растений как биомониторы, можно оценить загрязнение ХЭ.

В настоящее время российскими и зарубежными учеными опубликовано значительное количество работ по БГХИ индикации качества окружающей среды в крупных промышленных городах с использованием листьев тополя,

березы и других деревьев (Шаймарданова и др., 2010; Рихванов и др., 2017; Ташекова, Торопов, 2017). Например, тополь в урбанизированной среде имеет самую высокую устойчивость к задымлению и повышенную способность к газообмену (Бакулин, 2005), он отличается от других родов деревьев быстрым ростом, высокими показателями водоудерживающей способности и вторичных метаболитов. В связи с этим его рекомендуют для широкого использования в озеленении городских территорий в умеренном поясе (Бухарина и др., 2007).

В проведенных ранее исследованиях (Юсупов и др., 2016) листья тополя рассматриваются как геохимический планшет-накопитель, способный концентрировать ряд химических элементов (ХЭ) из почвы, а также улавливать пыль и аэрозоли из атмосферного воздуха. Листья тополей отражают сезонный эффект накопления элементов.

Представлены результаты исследований содержания Fe, Cu, Zn, Ni и Hg в различных органах (лист, корень, кора) тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) в течение вегетационных периодов на территории г. Читы (Лескова и др., 2013). Накопление химических элементов наблюдалось по барьерному типу. Листья тополя в наибольшей степени концентрируют Zn. Аналогичная особенность установлена в Москве (Новикова, 2005), Бишкеке (Дженбаев, Алексеенко, 2014), Архангельске (Карельская, 2008).

Исследованы вегетационная динамика и изменение отношения интенсивности параметра красной F_{734}/F_{682} флюоресценции хлорофилла листьев тополя бальзамического в результате влияния климатических и антропогенных факторов. Повышение концентрации CO_2 в воздушней среде г. Красноярска вблизи автодорог с интенсивным движением транспорта оказывает влияние на фотосинтетический аппарат листьев тополей, приводит к увеличению значений параметра F_{734}/F_{682} (Заворуев, Заворуева, 2011).

В работе Р.Н. Бариевой (2014) показана роль атмосферного пути поступления в листовую биомассу деревьев таких элементов как Cd, Pb и V. Повышенных содержаний этих элементов в почве обнаружено не было.

Исследован спектр элементов в составе листвы и листового опада березы, липы и тополя в зонах влияния химических предприятий. Максимальные концентрации Fe и Mn отмечены в листьях березы, Sr и Cr – в листьях липы, Zn – в листьях тополя. Определен III класс опасности листового опада березы из зоны воздействия завода, IV класс опада других видов. Предложено включить в мониторинг атмосферы контроль химического состава листовой биомассы древесных растений (Бариева, 2014).

Значительная аккумуляция техногенных ХЭ листьями древесных растений в г. Темиртау (Казахстан), а также высокие значения коэффициента биологического поглощения и зольности отмечены в работах А.Ж. Есенжоловой (2012, 2013). Автором сделан вывод, что наиболее информативными для БГХИ загрязнения атмосферы ХЭ являются листья березы, клена и тополя. Эти деревья устойчивы к антропогенным нагрузкам, их можно рекомендовать для озеленения городов в качестве естественных фильтров атмосферного воздуха (Есенжолова, Панин, 2012; 2013).

И.Г. Берзиной с соавт. (1993) в районе аварии на Чернобыльской АЭС на листьях березы обнаружена радиоактивная пыль, содержащая U и Pu. Радиоактивные элементы находятся в составе «горячих частиц», которые поднимаются ветром в виде пыли и оседают на листовую поверхность. С течением времени происходит перераспределение радионуклидов, в частности ^{137}Cs. На рис. 2.11 показано распределение Cs в листьях березы в 1986 и 1991 гг. в районе аварии на Чернобыльской АЭС (Берзина и др., 1993).

Рис. 2.11. – Распределение гамма-излучателей в листьях березы в Чернобыльской зоне: а – 1986 г., б – 1991 г. (Берзина и др., 1993).

Вскоре после аварии на АЭС гамма-активные элементы сосредоточены в пыли, осевшей на листьях, в 1991 г. они попадают в растения через корневую систему по схеме биологических циклов.

На территории г. Усть-Каменогорска проведено системное опробование листьев тополя черного (*Populus nigra* L.). Установлена геохимическая специфика листьев данного вида, по изменению трендов накопления и пространственного распределения приоритетных ХЭ – Zn, Ag, Au, Sb установлены предприятия – основные источники их поступления в окружающую среду, также выявлены закономерности изменения и формы нахождения U (Ялалтдинова и др., 2014; Ялалтдинова, 2015).

Определены БГХ данные территории г. Улан-Батора (Сорокина, 2013). На основе анализа БГХ карт пространственного распределения ХЭ в листьях тополя установлены особенности миграции поллютантов в функциональных зонах города в летний период. Установлено, что ХЭ четко разделяются по дальности переноса, это отражается в локализации БГХ аномалий. Выявлена деконцентрация Co, Ni в промышленно-транспортных районах как ответная реакция на повышенное поступление Zn. Автор использовал интегральный показатель – коэффициент БГХ трансформации *Zv*, учитывающий коэффициенты концентрации и рассеяния.

Изучены процессы техногенной БГХ трансформации территории Восточного округа г. Москвы (Власов, 2015). Объектами БГХ исследований были травянистая (одуванчик) и древесная (листья клена) растительность. Общим для фоновых территорий является рассеяние As, Mo, Sb; распределение других ХЭ зависит от вида растений. Установлено, что одуванчик обладает Mo-Cd-Pb, а клен – Sb-As БГХ специализациями. Для оценки интенсивности процесса фотосинтеза использован показатель отношения Mo/Mn. Оценка соотношения техногенных и эссенциальных ХЭ производилась с использованием мультипликативного показателя (Cd×As×Sb×Pb)/(Cu×Mn×Mo×Zn). Эпицентры техногенных БГХ аномалий локализованы вблизи промышленных зон и рядом с мусоросжигательным

заводом. Наибольшие значения интегрального БГХ показателя (*Zv*) выявлены вблизи промышленных объектов и автодорог.

В работе (Робертус и др., 2010) показана возможность оценки трансграничных переносов с использованием годовых колец деревьев – лиственницы и кедра. Установлено воздействие на экосистему Западного Алтая трех источников регионального масштабов: горнодобывающих и перерабатывающих предприятий Восточного Казахстана, Семипалатинского испытательного полигона (СИП), степных озер Кулунды (рис. 2.12).

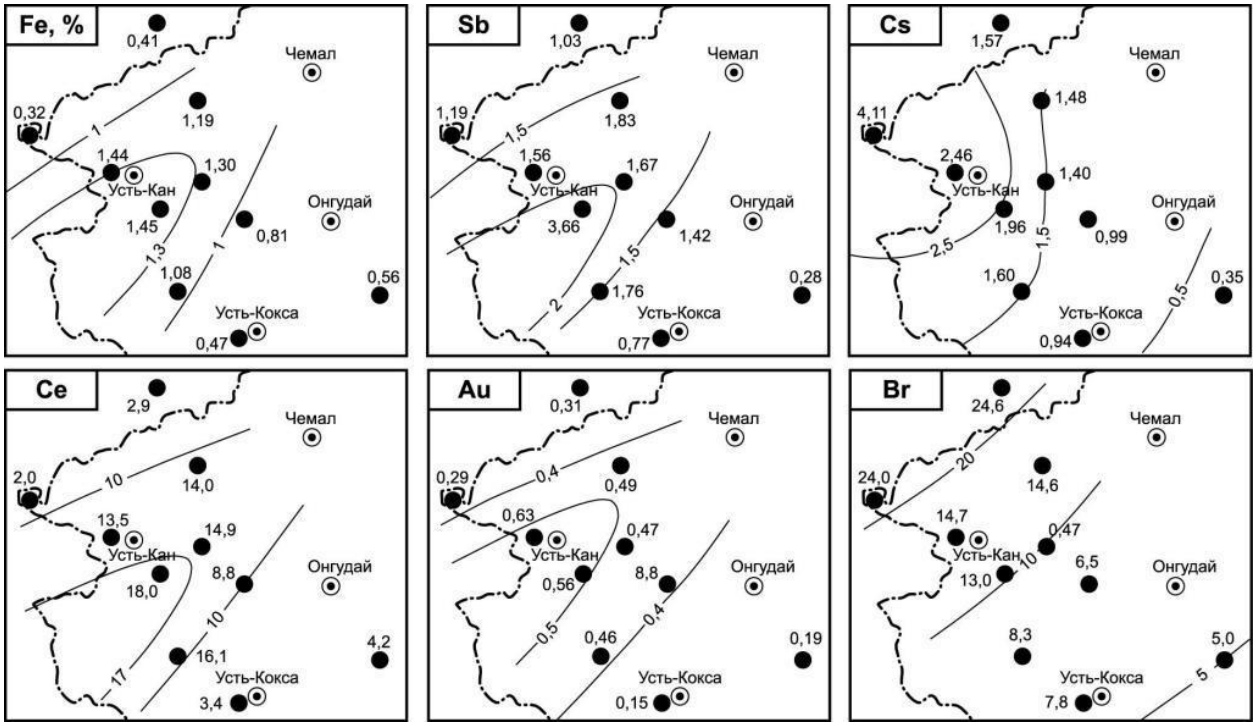


Рис. 2.12. – Пространственное распределение элементов (мг/кг) в годичных кольцах лиственницы в Западном Алтае (Робертус и др., 2010).

Максимальные содержания РЗЭ приурочены к основным периодам ядерных испытаний (1960–1980-е гг.), элементов полиметаллических руд – к концу советского периода (1970–1990-е гг.), когда наблюдались наибольшие объемы выбросов предприятий ВКО. Влияние третьего источника проявилось в уменьшении содержания Cs и Br в направлении с северо-запада на юго-восток и связано с пыльными бурями с территории Кулундинской впадины.

В статье (Maillard et al., 2016) приведены данные о характере изменений концентрации Hg в древесном керне тополей и ив в зоне влияния хвостхранилища бывшего хлорно-щелочного завода в Западной Европе. Метод дендрогеохимии оказался полезным для ретроспективной оценки эмиссии Hg от промышленного источника.

Таким образом, годовые кольца древесных растений в процессе роста фиксируют элементный состав сопряженных природных сред и поэтому представляют значительный интерес в качестве объектов для изучения динамики изменения геохимического состава биосферы.

2.2. Методика проведения полевых работ

2.2.1. Обоснование выбора объекта исследований

В качестве объектов биогеохимических исследований урбанизированных и горнопромышленных территорий используются листья тополей (*Populus* L.), липы (*Tilia* L.*)*, берез (*Betula* L.*)*, дуба (*Quercus* L.*)*, кленов (*Acer* L.*)*, хвоя сосен *(Pinus* L.*)*, елей *(Picea* L.*)* и других древесных растений (Барановская, 2011; Баргальи, 2005, Бариева, 2014; Бигалиев и др., 2005; Берзина и др., 1993; Бухарина и др., 2007; Васильева, 2011; Власов, 2015; Гераськин, 2005; Гусев, 2012; Есенжолова, 2013; Зволинский и др., 2015; Касимов и др., 2011; Копылова, 2013; Литусова, 2009; Ляпина, 2012; Масленников и др., 2015; Новикова, 2005; Опекунова, 2016; Панин, 2012; Рихванов и др., 2015; Сибиркина, 2014; Солодухина, 2013; Сорокина, 2013; Сухарева, 2012; Робертус и др., 2016; Ташекова, Торопов, 2016; Тимофеев, 2016; Торлопова, 2012; Турсуналиева и др., 2020; Уфимцева, Терехина, 2005; Шаймарданова, 2010; Юсупов и др., 2016; Ялалтдинова, 2015 и др.).

Такое широкое использование листьев древесных растений в биогеохимических исследованиях обосновывается рядом их преимуществ: отсутствием особых трудностей с идентификацией видов, широким географическим распространением (в большинстве случаев благодаря

деятельности человека), что позволяет создать сеть отбора проб достаточно высокой плотности в соответствии с заданным масштабом сьемки.

По сравнению с лишайниками (Нифонотова, 2003; Purvis et al., 2006; Большунова и др., 2014; Bolshunova et al., 2018; Евстафьева и др., 2019; Богданова и др., 2020; Робертус и др., 2020), мхами (Страховенко и др., 2012; Межибор, Большунова, 2014), травянистыми растениями (Черненькая и др., 2015; Горбатюк и др., 2019), эффективность которых для целей биогеохимического мониторинга доказана, древесные растения произрастают на промышленно-урбанизированных территориях повсеместно, листья их доступны для отбора в необходимом объеме с целью анализа в любой точке.

Многими исследователями (Баргальи, 2005; Сибиркина, 2014; Петрунина и др., 1999; Ермаков, 2016) отмечается тот факт, что листья древесных растений по сравнению с другими их частями (древесина, ветки и др.) занимают ведущие позиции в поглощении выбросов автотранспорта, промышленных объектов, а также они способны объективно отражать загрязнение среды металлами (Есенжолова, 2013).

Листья древесных растений являются природным планшетом, аккумулирующим пыль и аэрозоли из атмосферного воздуха (рис. 2.13).

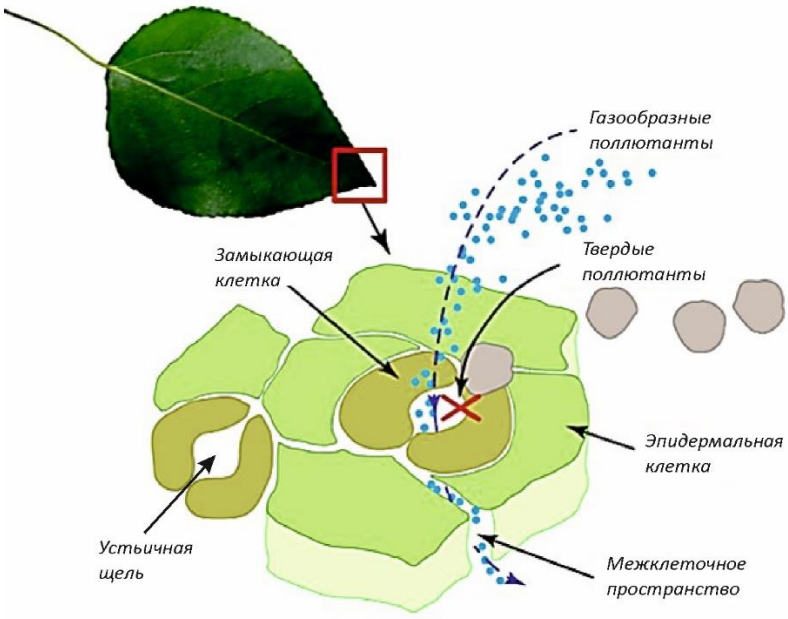


Рис. 2.13. – Аккумуляция твердых и газообразных поллютантов листьями деревьев из приземного воздуха (Баргальи, 2005).

Все это возможно благодаря ряду особенностей листьев – шероховатая поверхность, покрытие листовой пластины смолой, диффузия загрязняющих веществ через устьица и др. Благодаря этим особенностям листья древесных растений содержат информацию о техногенном воздействии на экосистемы (Баргальи, 2005).

Известно, что пылеосаждающая эффективность листьев в первую очередь обусловлена видовыми особенностями строения листа (площадь листовой пластины, изрезанность, опушение и т.д.) (Ерохина и др., 1987). Очевидно, что наиболее эффективно пыль улавливается крупными деревьями, обладающими мощной, густо облиственной кроной.

Объектом диссертационного исследования служили листья тополей: черного (*Populus nigra* L.), душистого (*Populus suaveolens* Fisch.), корейского (*Populus koreana* Rehd.), бальзамического (*Populus balsamifera* L.). Последний вид является доминирующим, его доля составила 90% всех отобранных проб.

При эколого-геохимическом мониторинге состояния окружающей среды на урбанизированных территориях для биогеохимической индикации часто используют листья тополя (Bratec, et al., 2019; Baslar, et al., 2005; Kosheleva, et al., 2016; Yusupov, et al., 2020; Terekhina, Ufimtseva, 2020). Сорта, гибриды, клоны тополей (Царев, 1986) применяются для защитных и озеленительных насаждений в промышленных, селитебных и рекреационных зонах городов как основная пылеподавляющая порода деревьев с быстрым набором листовой массы, хорошо переносящая кронирование.

Тополя являются естественными природным фильтром, санирующим приземный атмосферный воздух в городах. Одно из важных показателей, определяющих полезные свойства деревьев, – площадь листовой поверхности (Уткин и др., 2008). Тополь черный (*P. nigra* L.) в 40 лет, с высотой дерева 12-16 м, высотой кроны 8-9 м, шириной кроны 5-8 м, объемом кроны 120-260 м^3 имеет площадь листовой поверхности около 400 м^2. При этом масса зеленых листьев составляет 92 кг, сухого остатка – 30 кг. Установлено, что одно дерево тополя белого (*P. alba* L.) среднего возраста аккумулирует за вегетационный

период – 53 кг пыли, тополя черного (*P. nigra* L.) – 44 кг, ивы белой (*S. alba* L.) – 34 кг, клена (*A. negundo* L.) – 30 кг (Артамонов, 1986). Удельная пылеемкость листьев тополей наибольшая по сравнению с другими видами деревьев на урбанизированных территориях.

Необрезанный 25-летний тополь по показателям количества поглощенного CO_2 и выделяемого O_2 превосходит ель в 7 раз, по увлажнению воздуха – в 10 раз. По выделению фитонцидов 1 взрослое дерево тополя равно 7 елям, или 3 липам, или 4 соснам. Площадь зрелых посадок 1,5 га необрезанных тополей вдоль автодорог за вегетационный период выделяет 2 т O_2 в год, улавливает 15 т пыли, нейтрализует SO_2 – 14%, CO – 17%, C_6H_5OH (фенол) – 36% (Нестерова, Нестеров, 2002).

Таким образом листья тополя в значительном количестве накапливают взвешенные микрочастицы и аэрозоли (Norouzi et al., 2015; Рихванов и др., 2015; Юсупов и др., 2016), проявляют высокую устойчивость к газообразным токсичным веществам (Еремеева и др., 2011), твердым фторидам (Baslar et al., 2005; Runova et al., 2012; Gorka et al., 2020). Листья тополя являются сезонным депонирующим объектом исследований (Юсупов и др., 2016).

Все перечисленные факты позволяют рассматривать листья тополя как исключительно важный объект для биогеохимических исследований состояния атмосферного воздуха городских территорий, который дает возможность проводить отбор проб по регулярной сети в различных масштабах биогеохимической съемки (Юсупов и др., 2016).

2.2.2. Масштабы работ, опробование и пробоподготовка

Общая методика изучения элементного и минерального состава листьев тополя на урбанизированных территориях в данной работе определялась следующими основными принципами и направлениями:

исследования урбанизированных и горнорудных территорий ограничены азиатской частью России и городами Казахстана (Тараз, Актобе, Степногорск, Павлодар, Экибастуз, Усть-Каменогорск, Риддер);

получение репрезентативных выборок проб на каждой исследуемой территории, средний размер выборок составил 32 пробы;

детальное изучение физико-экономико-географических условий территорий с учетом геологических и природно-климатических факторов.

Полевые исследования проведены на территории 65 городов, включая три города-миллионника (Омск, Новосибирск, Красноярск), 17 купных (25-1000 тыс. чел.), 11 больших (100-250 тыс. чел.), 12 средних (50-100 тыс. чел.), 21 малых (<50 тыс. чел.), с общим населением более 15,5 млн. человек (рис. 2.14), расположенных в основной зоне расселения и хозяйственного освоения страны в период с 2013 г. по 2019 г. по (Методические рекомендации..., 1981).

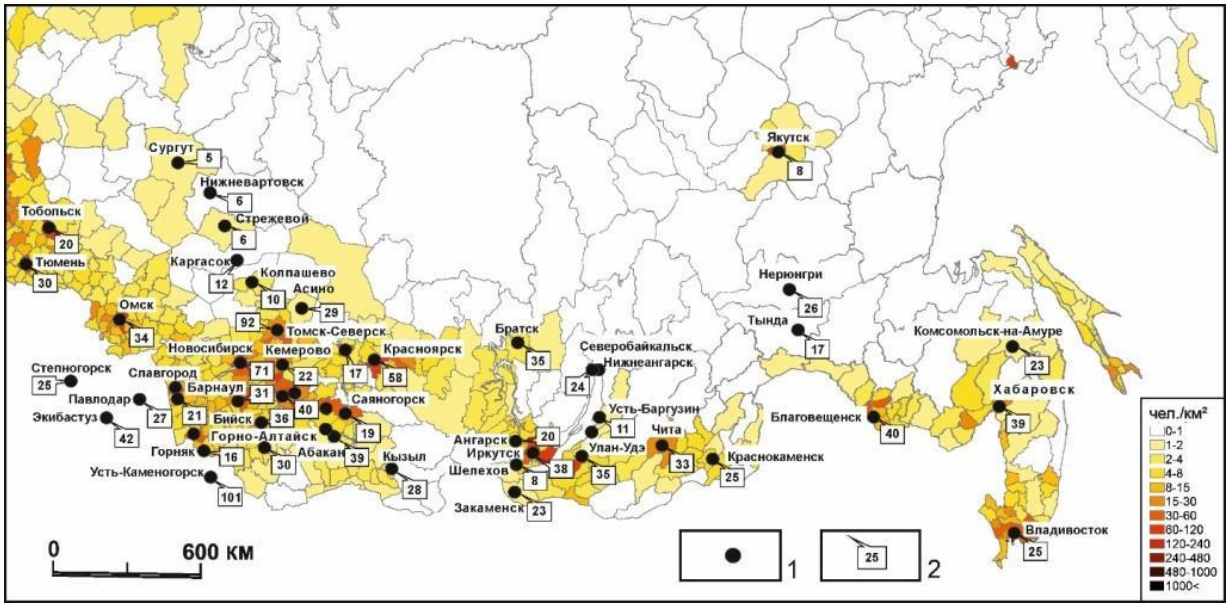


Рис. 2.14. – Карта фактического материала с учетом плотности населения: 1 – изученные населенные пункты, 2 – количество отобранных проб листьев тополя.

Исследования проводили в масштабах 1:200000 – 1:100000. Пробы листьев отбирали с августа по сентябрь в крупных городах и городах-миллионниках – по площадной сети 2×2 км; в малых и средних городах – 1×1 км, со сгущением сети до 0,5×0,5 км вокруг крупных предприятий.

Отбор проб в каждом городе производился в течение одного дня. Листья отбирали по окружности кроны на высоте 1,5–2 м с примерно одновозрастных деревьев одного вида в ясную погоду, паковали в пакеты из влагопрочной

бумаги. Масса зеленых листьев в пробе составила в среднем – 100 г, сухих – 33 г. Всего было отобрано 1688 проб, из которых 90% представлены листьями тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.).

Отобранный материал помещался в крафт-пакеты «Стерит» (150×250 мм). Каждой из упакованных проб был присвоен номер, который фиксировался на конверте; помимо номера пробы, на конверте указывались название населенного пункта, дата отбора пробы, место отбора, а также фамилия исследователя, который проводил пробоотбор. Для сохранения в листьях пыле-газоаэрозольной составляющей, пробы не промывались, сушились без извлечения из конверта при комнатной температуре. От листовых пластин отделяли черешки и стебельки, последние в анализ не шли.

Подготовка проб к элементному анализу (кроме ртути и фтора) заключалась в двухэтапной сухой минерализации (озолении) листьев: высушенную биомассу первоначально обугливали в фарфоровых чашках на электроплитке до прекращения выделения дыма; полученную золу переносили в тигли и прокаливали в электропечи в течение двух часов при постепенном повышении температуры от 250 до 450°С (50°С через 30 минут) и 3 часа при постоянной температуре 450°С (ГОСТ 26929-94 26). В результате получали золу белого или светло-серого оттенка.

В целом методика опробования и пробоподготовки соответствует рекомендациям и указаниям А.И. Ермакова (1972), «Методические рекомендации…» (1981, 1982, 1990), «Инструкции…» (1983), Н.Г. Гуляевой (2002), В.А. Алексеенко (2000), А.Л. Ковалевского (2010), «Порядок отбора проб…» (2011) и другим нормативным документам и требованиям.

2.3. Аналитические методы исследований

В нашем исследовании выбор комплекса методов был продиктован необходимостью получить достоверную аналитическую информацию о широком спектре химических элементов, минеральных фаз и определялся, исходя из наличия объектов уникальной научной инфраструктуры ТПУ и

других аналитических центров, методических рекомендаций и многолетнего опыта исследований компонентов природных сред, включая объектов растительного происхождения. Виды, приборная база, исполнители аналитических работ и количество проб приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Виды, инструментальная база, нормативно-техническая документация, исполнители аналитических работ и количество проб

Вид анализа, приборная база, нормативно-техническая документация, организация-исполнитель	Количество проб	
	зола	сух. в-во
Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) на 28 химических элементов, аттестат аккредитации № RA.RU. 21АБ27 от 27 мая 2015 г. МИНОЦ «Урановая геология» имени Л.П. Рихванова, исследовательский ядерный реактор ИРТ-Т НИ ТПУ	1688	
Методы плазменной спектрометрии (МС-ИСП), аттестат аккредитации № RA.RU.518986 от 7 августа 2017 г. ЦКП ДВГИ ДВО РАН	80	
Атомно-абсорбционный анализ ртути с использованием анализатора «РА-915+» с приставкой «ПИРО-915+», по аттестованной методике М 04-46-2007, ГОСТ Р 54639, МИНОЦ «Урановая геология» имени Л.П. Рихванова, НИ ТПУ		1534
Определение фторида потенциометрическим методом (электрод «ЭЛИС-131F») в лаборатории биогеохимии ИПА СО РАН		10
Растровая электронная микроскопия (Hitachi S-3400N) с рентгеноспектральным микроанализом (спектрометр Bruker XFlash 4010), МИНОЦ «Урановая геология» имени Л.П. Рихванова, НИ ТПУ		478
Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр D2 PHASER, Bruker AXS GmbH), МИНОЦ «Урановая геология» имени Л.П. Рихванова, НИ ТПУ	20	
Альфа-спектрометрия содержания изотопов ^{238}U, ^{235}U, ^{234}U, (ORTEC) по методике Triskem (ACW17VBS), кафедра радиохимии химичексого факультета МГУ им. М.В. Ломоносова	6	
Авторадиография (Cyclone Plus Phosphor Imager), кафедра радиохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова		5

2.3.1. Инструментальный нейтронно-активационный анализ

В основу комплекса аналитических исследований элементного состава золы листьев тополя положен инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) на 28 элементов. Методика ИНАА заключается в облучении исследуемых проб потоком тепловых нейтронов в реакторе и последующем измерении наведенной активности на гамма-спектрометре с полупроводниковыми детекторами. Метод неразрушающий, не требующий химической подготовки пробы, обладает высокой чувствительностью и точностью в диапазоне содержаний от $n\times1$ % до $n\times10^{-8}$ %.

ИНАА проводили в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории (аттестат аккредитации №RA.RU.21АБ27) по аттестованным методикам (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ) в международном инновационном научно-образовательном центре «Урановая геология» на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

В капсюли из алюминиевой фольги известного состава помещали навески золы (по 100±1 мг) исследуемых образцов золы листьев тополя и золу листьев березы ЛБ-1 (ГСО 8923–2007) в качестве эталона сравнения; заполненные капсюли переносили в контейнер для облучения. Продолжительность облучения проб в канале реактора составляла 20 часов, с плотностью потока тепловых нейтронов порядка 1×10^{13} нейтрон/см$^2\times$сек.

Измерение производили на многоканальном анализаторе импульсов *Canberra* полупроводниковым германиевым детектором «GX3518». Интенсивность гамма-линий соответствующих радионуклидов в пробе сравнивали с интенсивностью стандартного образца и рассчитывали содержание определяемых элементов. Среднеквадратичная погрешность определения содержания элементов составила не более 30 %.

С помощью ИНАА определяли содержание следующих 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. Нижние пределы обнаружения содержания элементов в природных средах представлены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Нижние пределы определения содержаний элементов в образцах природных сред методом ИНАА (Волостнов, 2010).

Элемент	Предел, мг/кг	Элемент	Предел, мг/кг
Na	20	Ba	3
Ca	300	Sb	0,007
Sc	0.002	La	0,007
Cr	0,1	Ce	0,01
Fe	10	Sm	0,01
Co	0,1	Eu	0,01
Ni	20	Tb	0,001
Zn	2	Yb	0,05
As	1	Lu	0,01
Br	0,3	Hf	0,01
Rb	0,6	Ta	0,05
Sr	1	Au	0,002
Ag	0,02	Th	0,01
Cs	0,3	U	0,01

В табл. 2.6 приведено сопоставление результатов анализа стандартного образца листьев березы ЛБ-1 (ГСО 8923–2007; СО КООМЕТ 0067-2008-RU) с аттестованными значениями (Судыко, 2016).

Таблица 2.6 – Результаты определения содержания редкоземельных и радиоактивных элементов (в мг/кг) в ЛБ-1 (ГСО 8923–2007) методом ИНАА

Элемент	Результаты ИНАА	Паспортные данные	Относит. ошибка, %
Sc	0,24±0,02	0,30±0,04	20,0
La	0,68±0,08	0,82±0,09	17,1
Ce	1,49±0,05	1,50±0,12	0,67
Nd	1,67±0,03	0,69±0,06	42,0
Sm	0,139±0,019	0,132±0,015	5,30
Eu	0,023±0,004	0,026±0,005	11,5
Tb	0,020±0,004	0,022±0,003	9,09
Yb	0,074±0,004	0,074±0,007	0,00
Lu	0,010±0,001	0,011±0,001	9,09
Th	0,190±0,020	0,220±0,030	13,6
U	0,080±0,026	0,082±0,012	2,44

Сравнение данных ИНАА с аттестованными содержаниями элементов в стандартном образце ЛБ-1 показывает их совпадение в пределах 30 %

относительной ошибки практически для всех определяемых элементов (исключая Nd). Определение неодима проводилось по линии от ^{147}Nd с энергией 531,0 кэВ. Интенсивный пик с энергией 91,1 кэВ не используется, так как он не разрешается от пиков ^{131}Ba (92,3 кэВ), ^{175}Hf (89,4 кэВ) и осколочного ^{147}Nd (91,1 кэВ). Основная помеха при определении по линии 319,4 кэВ – это хром (^{51}Cr, энергия 320,1 кэВ). Более полно инструментальная часть ИНАА описана в работе А.Ф. Судыко (2016).

Для определения сходимости результатов ИНАА в процессе биогеохимических исследований выполнялся внутрилабораторный контроль путем одновременного определения содержаний элементов в золе листьев тополя из нескольких навесок в объеме 3-5 % от количества проб в каждой выборке. Для анализируемых элементов характерна удовлетворительная сходимость результатов внутрилабораторного контроля (рис. 2.15).

Высокое качество ИНАА подтверждено и результатами межлабораторного контроля. С этой целью содержания химических элементов определяли в контрольных пробах (5% от общего числа проб) количественными методами анализа в другой аккредитованной лаборатории по аттестованным методикам (ЦКП ДВГИ ДВО РАН). На рисунке 2.16 представлены результаты сходимости определения спектра химических элементов в золе листьев тополя методами ИНАА и МС-ИСП. В случае валового анализа с применением МС-ИСП образцы золы подвергались предварительному химическому разложению проб.

Таким образом, метод ИНАА, разработанный для одновременного определения 28 элементов, включая 8 РЗЭ и два радиоактивных (Th, U), относительно прост и точен при минимальных трудозатратах. Методика может быть эффективно использована для массового анализа большого числа образцов, встречающихся в геохимических исследованиях, геоэкологии и других областях деятельности. Аналитик – А.Ф. Судыко.

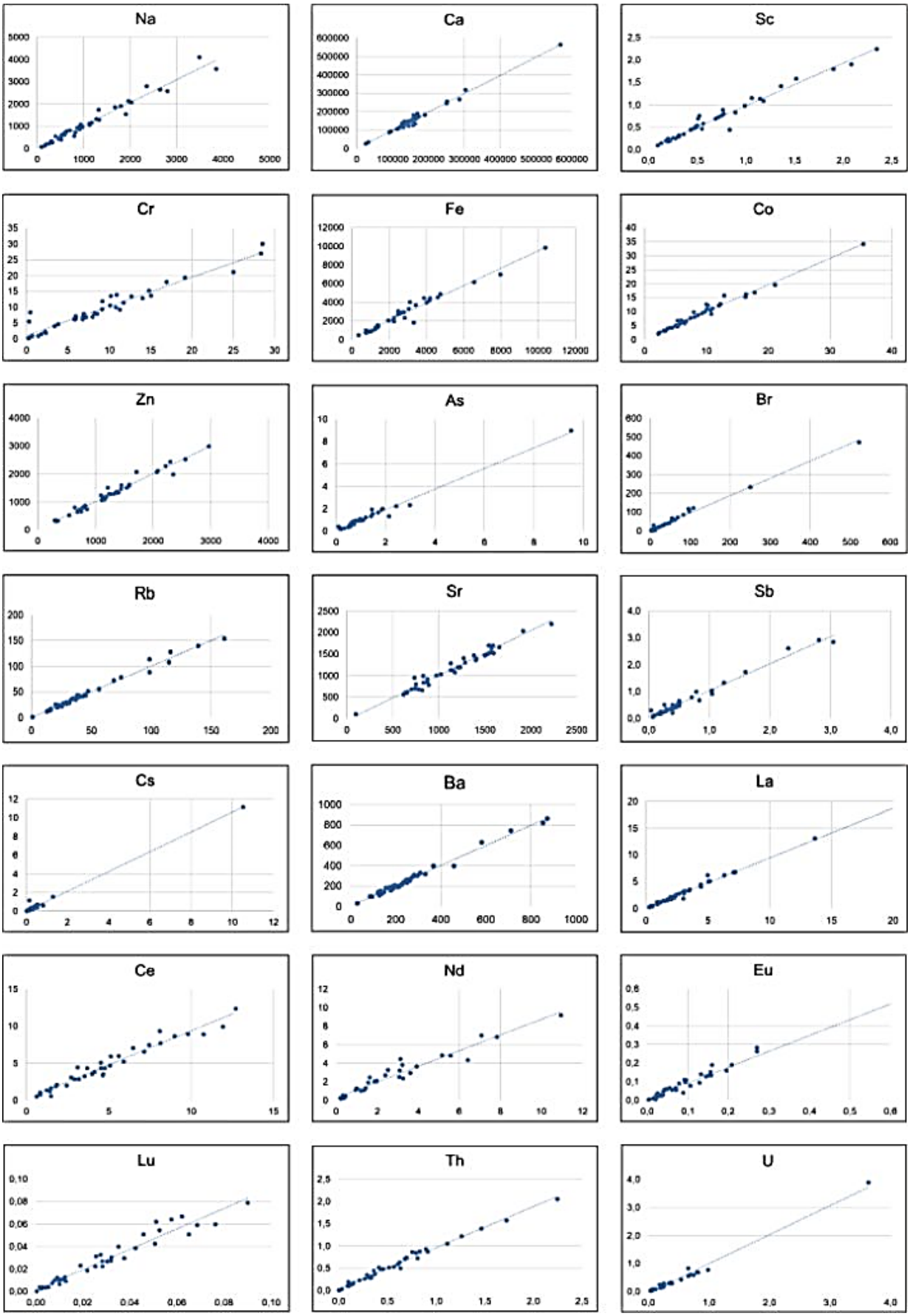


Рис. 2.15. – Сходимость результатов параллельного определения элементов в золе листьев тополя методом ИНАА (в мг/кг).

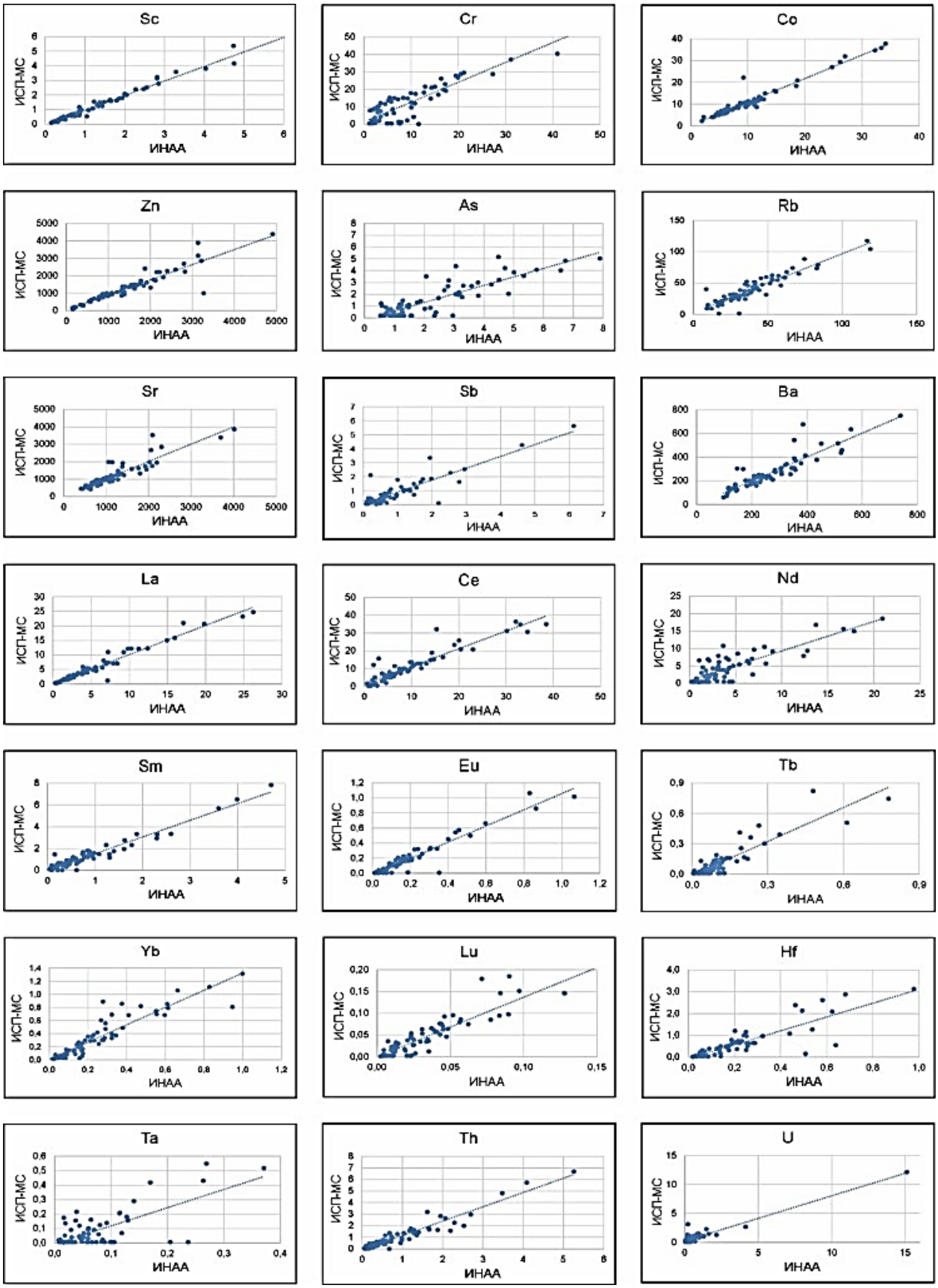


Рис. 2.16. – Сходимость определения химических элементов в золе листьев тополя методом ИНАА и МС-ИСП (в мг/кг).

2.3.2. Методы плазменной спектрометрии

Для валового анализа проб золы листьев тополя использовали методы плазменной спектрометрии (ИСП-МС) в ЦКП «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа» ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток). Для анализа взяты 80 проб, по 1-2 пробы с каждой территории.

При проведении ИСП-МС образцы твердой фазы подвергают предварительному разложению и переводу определяемых компонентов в раствор, данные методы являются разрушающими. При этом добивались количественного перехода элементов с различными химическими свойствами в растворенную форму, стабильности раствора во времени, максимально возможного уменьшения в растворе концентрации матричных элементов, мешающих проведению анализа (Зарубина и др., 2021).

Для перевода исследуемых образцов в раствор применяли способ открытого кислотного разложения. Предварительно все исследуемые образцы высушивали при 105-110˚С до постоянного веса. Высушенные пробы хранили в эксикаторе.

Навеску пробы 50 мг помещали в тефлоновые бюксы, приливали 2 мл азотной (HNO_3) кислоты и подогревали в течение 20 минут. Снимали с плиты. После того как бюксы остывали, добавляли по 0,5 мл плавиковой (HF) и хлорной ($HClO_4$) кислот, закрывали бюксы крышками и оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день бюксы с пробами открывали и ставили на холодную плиту, подогревали их со ступенчатым увеличением температуры до 1500 С, упаривали до появления густых белых паров хлорной кислоты. Для удаления избытка HF и разрушения образовавшихся в ходе разложения пробы фторсодержащих солей выполняли двукратное упаривание аналита с азотной кислотой (1:1). После этого в бюксы приливали по 10 см^3 10% HNO_3, нагревали до растворения солей.

Полученные растворы переносили в мерные полипропиленовые колбы вместимостью 50 см^3 и доводили их до метки деионизированной водой (тип I)

с добавлением следов HF для предотвращения возможного гидролиза и полимеризации высокозарядных ионов элементов Zr, Nb, Hf, Ta, а также Mo и W. Перед ИСП-МС измерением растворы проб разбавляли 2% HNO_3 таким образом, чтобы конечный фактор разбавления составил 5000.

Все используемые для выполнения химической пробоподготовки реактивы были высокой степени чистоты. Азотную кислоту марки «осч» фирмы MileStone перегоняли на установке перегонки без кипения, плавиковая и хлорная кислоты были квалификации «suprapur». Деионизированную воду с удельным сопротивлением 18,2 MΩ/см получали с помощью системы очистки воды MiliQ, Millipore.

Анализ проб на широкий спектр элементов был выполнен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония).

Система ввода образцов ИСП-МС спектрометра была представлена микроконцентрическим распылителем MicroMist (200 мм^3/с), Пельтье-охлаждаемой кварцевой распылительной камерой Скотта (2 °С) и заземленной горелкой Фассела (глубина отбора плазмы от 7 до 8 мм). Использовали никелевые конусы самплера и скиммера.

Настройку прибора проводили по специальному раствору, содержащему 1 мкг/дм^3 лития, магния, кобальта, иттрия, церия и таллия (Agilent Technologies, США), таким образом, чтобы достичь максимальной чувствительности при минимальном значении уровня образования ионов оксидов и двузарядных ионов. Настройка напряжения на ионной оптике позволяла достичь низкого дрейфа аналитического сигнала во времени. Уровень дискриминации кинетической энергии (KED) в режиме работы со столкновительной ячейкой составлял приблизительно 1,5 В.

Для проведения элементных определений методом ИСП-МС были выбраны следующие аналитические изотопы: ^{7}Li, ^{9}Be, ^{45}Sc, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn, ^{71}Ga, ^{75}As, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{93}Nb, ^{95}Mo, ^{111}Cd, ^{118}Sn, ^{121}Sb, ^{133}Cs,

^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{151}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu, ^{178}Hf, ^{181}Ta, ^{183}W, ^{205}Tl, ^{208}Pb, ^{232}Th и ^{238}U.

Для подавления спектральных полиатомных интерференций в диапазоне масс от 45 до 111, в котором обычно наблюдаются самые интенсивные наложения, а также для 151 и 157 масс, на которых имеют место интерференции от оксидных и гидроксидных ионов бария и легких лантаноидов, использовали столкновительную ячейку, наполненную гелием.

Серию градуировочных растворов готовили из многоэлементных стандартных растворов определяемых ионов. Использовали Multi-element Calibration Standard 1 (№ 8500-6944): Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb; Multi-element Calibration Standard 2A (№ 8500-6940): As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, Tl, U, V, Zn; Multi-element Calibration Standard 3 (№ 8500-6948): Hf, Sb, Sn и Multi-element Calibration Standard 4 (№ 8500-6942): Mo, Nb, Ta, W, Zr (Agilent Technologies, США) весовым методом. Концентрации определяемых компонентов в градуировочных растворах находились в интервале от 0,01 до 1000 мкг/дм^3.

Для контроля качества результатов анализа были использованы стандартные образцы растительности ЛБ-1 (ГСО 8923-2007, СО КООМЕТ 00667-2008-RU) и ТР-1(ГСО 8922-2007, СО КООМЕТ 0066-2008-RU). Сравнение результатов определения содержания элементов методами ИСП-МС и ИНАА в золе листьев тополя показаны на рис. 2.15. Оценке относительного расхождения по двум пробам более 50 % соответствуют Cr, As, Nd, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta. Но при содержании элементов менее 100 мкг/г допустимое расхождение между определениями при анализе проб может составлять до 69,9 % (ОСТ 41-08-272-04).

На основании метрологической оценки и сопоставления данных, полученных в двух независимых лабораториях, показана перспективность использования методов ИСП-МС и ИНАА для количественного определения содержания микроэлементов в природных компонентах с требуемой при геохимических исследованиях точностью. Аналитик – н.с. Н.В. Зарубина.

2.3.3. Атомно-абсорбционный анализ ртути

Для определения ртути в листьях тополя применялся метод атомной адсорбции с зеемановской спектроскопией, реализован в анализаторе ртути РА-915+ в комплекте с приставкой ПИРО-915+) фирмы «Люмэкс», предназначенной для термической деструкции проб сложного состава, ее атомизации методом пиролиза, что позволяет исключить трудоемкий процесс «мокрой» пробоподготовки с использованием агрессивных сред. Для определения форм ртути использовался тот же прибор с применением метода термодесорбции на разных температурных режимах.

Пробоподготовка обеспечивала представительность выборки (Методические указания, 1994). Навеску 20-40 мг предварительно-измельченных и доведенных до воздушно-сухого состояния пробы листьев тополя с помощью кварцевой лодочки-дозатора вводили в приемное гнездо термоблока ртутного атомизатора. В термоблоке происходит термическое разложение образца с одновременной атомизацией ртути.

Обработка результатов измерений осуществляется с помощью программного обеспечения «Рапид». Предварительными экспериментами в режиме «Форсаж» показано, что выбранный режим (скорость прокачки воздуха 0,8-1,2 л/мин., температура испарителя 680-740°C) обеспечивает полноту выделения Hg. В качестве аналога при проведении анализа используются ПНДФ 16.1.2.23-2000.

Для построения и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении массовой доли Hg в твердых объектах использовали стандартный образец состава листа березы ЛБ-1, ГСО 8923-2007, $C_{атт}$=37±6 мкг/кг, $C_{изм.}$=33±10 мкг/кг. Относительное стандартное отклонение RL (RL≤ 13%) при числе параллельных измерений n = 2 и доверительной вероятности P=0,95.

Нижний предел обнаружения определен экспериментально путем построения графика зависимости относительного стандартного отклонения от

концентрации и составил 2 мкг/кг. Контроль проведен по результатам измерения содержания Hg в 73 образцах листьев тополя двумя исполнителями в разное время. По результатам анализов рассчитывали фактическое расхождение внутрилабораторной прецизионности ($R_{пл}$) по формуле: $R_{пл} = X_{max} - X_{min}$, где X_{max} и X_{min} – максимальный и минимальный результаты анализа (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002). Результаты (рис. 2.17) удовлетворяют критерию $R_{пл} \leq 0{,}8$ Rл, где $R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности, установленный в лаборатории (ПНДФ16.1.2.23-2000, 2005), и, следовательно, считаются удовлетворительным.

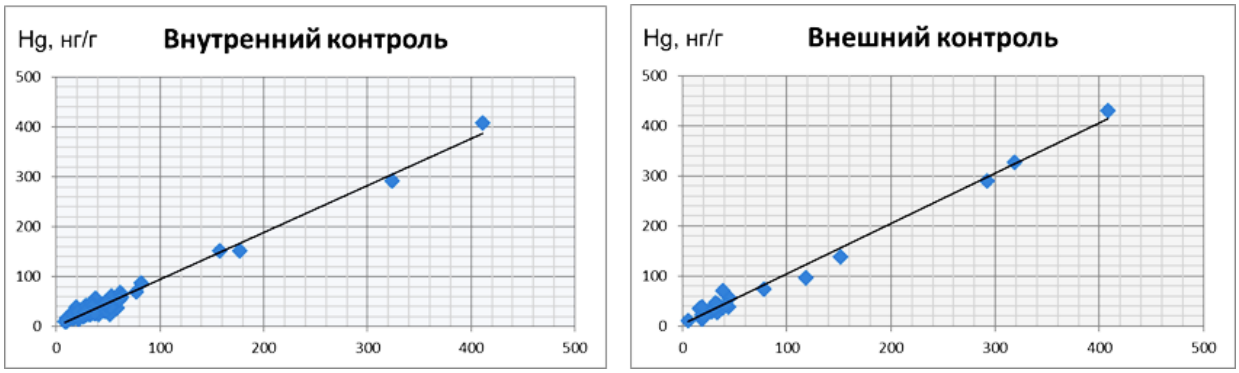


Рис. 2.17. – Результаты контроля внутренней и внешней лабораторной прецизионности анализа ртути в одних и тех же образцах листьев тополя, установленны исполнителем 1 и исполнителем 2.

Определение форм нахождения Hg. Формы нахождения (ФН) Hg в пробах листьев тополя определялись методом термодесобции на том же приборе. Метод заключается в ступенчатом нагреве образца: температура в начале измерений 150°С, увеличение каждые 50 сек. на 37°С, до максимальных 850°С в конце измерений. При этом на графике концентрации Hg отображаются пики выхода соединений Hg, термическое разложение которых соответствует определенной температуре (табл. 2.5). Увеличение температуры на 37°С через каждые 50 сек. определяли конкретно на данном приборе с помощью мультиметра.

При температурах <125°С происходит высвобождение элементной Hg и высоколетучих низкомолекулярных ртутьорганических соединений (СВ).

Таблица 2.7 – Распределение форм нахождения Hg в зависимости от температуры возгонки (Таусон и др., 1995; Таций, 2010)

Обозначение	Температура выхода, °С	Форма нахождения
Свободная (СВ)	0-125	Hg^0, $HgCH_3$,$Hg(CH_3)_2$, Hg_2Cl_2
Физически связанная (ФС)	125-250	Alk*-O-Hg. $HgCl_2$
Химически связанная (ХС)	250-350	Ar**-O-Hg, HgS
Сульфидная (С)	350-750	HgS_2, HgO
Изоморфная (ИЗ)	>750	$HgSO_4$

Примечание: * – алкильные радикалы; ** – арильные радикалы.

По данным исследований установлено, что в интервале от 160 до 250°С возгоняются соединения Hg, связанные с органическим веществом почвогрунтов (ФС), гуминовыми и фульвокислотами. Разрушение ароматического ядра гумусовых кислот, по данным термодеструкции, происходит при 250-350°С. При температуре >350°С возгоняются сульфиды, оксиды Hg, а также Hg, входящая в состав первичных минералов (ХС, С) (Таусон и др., 1995; Таций, 2010). При температурах в интервале 500-1000°С выходит Hg, входящая в кристаллическую решетку минералов (ИЗ).

Аналитики – к.г-м.н. Е.Е. Ляпина, Е.М. Турсуналиева. Метрологический контроль работы установки – к.х.н Н.А. Осипова.

2.3.4. Определение фторида потенциометрическим методом

Измерение концентрации фторид ионов в растворе проводили в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск) потенциометрическим методом по методике (Головкова, Краснова, 1988) с использованием ион-селективного электрода «ЭЛИС-131F» на иономере «Анион 4100». Для приготовления градировочных растворов использовали фторид натрия. В градировочные растворы добавляли буферный раствор «БРОИС» в соотношении 1:1 для регулирования общей ионной силы.

Измельченные образцы растений озоляли сухим методом на электроплите и затем в муфельной печи при температуре 600°С. После

озоления и определения коэффициента зольности (%), отбирали по 0,5 г золы и сплавляли с 1 г соды при температуре 1000°С в платиновых тиглях. Полученный сплав растворяли горячей деионизированной водой, доводили до 100 мл и помещали в полиэтиленовую посуду. Брали аликвоту раствора 20 мл, нейтрализовали HCl и NH_4OH до pH=5,4 с Конго красный. Добавляли цитратный буферный раствор pH=5,7. Аналитик – к.б.н. С.А. Худяев.

2.3.5 Методы сканирующей электронной микроскопии

Сканирующий электронный микроскоп применялся как один из современных методов анализа микрочастиц частиц на листовой поверхности тополя. Метод эффективен не только для изучения морфологии, размеров, распределения и других физических характеристик, но также и для идентификации атмосферных частиц и химии аэрозолей (Jiang, et al., 2018).

Изучение элементного и минерального состава проб поверхности листвы тополя проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Hitachi S-3400N» с приставкой «Bruker XFlash 5010» с полупроводниковым детектором для проведения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Он обеспечивает обнаружение элементов от бора до америция, с пределом обнаружения 0,1%. Содержание углерода не измерялось из-за высокого его содержания в матрице (органическое вещество листа). РСМА определяет содержание ХЭ в точке (в объеме порядка 0,1-2 мкм^3) по линейному профилю концентраций, а также позволяет производить картирование элементного состава площади образца. Выбор образцов для СЭМ основывался на геохимическом составе проб листьев тополя, полученных методами ИНАА и ИСП-МС.

Препараты размером 5×8 мм адаксиальной стороной вверх закрепляли на предметном столике с помощью двусторонней углеродной клейкой ленты.

Для морфологических исследований поверхности препаратов использовались изображения, полученные с помощью детектора вторичных электронов (SE). Для получения композиционной информации использовались изображения, полученные с помощью детектора обратно-

рассеянных электронов (BSE). Давление в вакуумной камере варьировало от 50 до 100 Па. Использовали низкий вакуум, чтобы снизить «заряд» поверхности изучаемого образца и предотвратить его разрушение.

В результате электронной микроскопии получены: информация о морфологических особенностях микрочастиц, их химическом составе, изображения с распределением индикаторных ХЭ по поверхности листьев тополя. Аналитики – к.г-м.н. С.С. Ильенок, Л.А. Дорохова.

2.3.6. Рентгеновская дифрактометрия

Объемный минеральный состав золы листьев определяли с помощью рентгеновского дифрактометра «Bruker D2 Phaser» с Cu-Kα-излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ. Фракции порошкообразных образцов размером <10 мкм сканировали в диапазоне от 10 до 100 °2θ с шагом 0,02 ° при времени счета 1,5 с / шаг, щель расходимости (DS) составляла 1,0 мм. Нижний предел обнаружения содержания минералов – 1 масс.%. Количественный минералогический анализ полученных данных выполнен с помощью коммерческой программы EVA (DIFFRACplus…, 2009) и TOPAS (TOPAS, 2010). Аналитик – к.г.-м.н. Б.Р. Соктоев.

2.3.7. Альфа-спектрометрия с радиохимической подготовкой

Для анализа взяты три пробы листьев тополя с наибольшим содержанием урана, отобранных в г. Новосибирске в 2014 и 2017 гг. и две пробы условного фона. Определение изотопов урана выполняли после полного кислотного разложения озоленного при 450°С материала методом радиохимического анализа с экстракционно-хроматографическим выделением на смоле TEVA согласно методическим рекомендациям Triskem (ACW17VBS с дополнениями). Счетный образец готовили микроосаждением с фторидом церия по методике SPA01 Triskem. Измерение проводили на альфа-спектрометре производства ORTEC с кремниевым детектором. Контроль выхода осуществляли по метке U-232. Погрешность содержания изотопов – 10%, соотношения изотопов – 14%.

Аналитик – к.г.-м.н. А.С. Торопов.

2.3.8. Авторадиография

Метод авторадиографии использовался для изучения пространственного распределения и локальной концентрации радиоактивных элементов, находящихся в составе дисперсных микрочастиц, зафиксированных на поверхности листьев тополя. Для анализа выбраны образцы листьев с максимальным содержанием U по данным ИНАА, отобранных на территории Краснокаменска и Новосибирска.

Использован современный метод беспленочной авторадиографии с фосфорной пластиной высокого разрешения (тип SR) с фотостимулируемыми кристаллами ($BaFBr:Eu^{2+}$). Люминофорный экран-планшет фиксирует и сохраняет фотолюминесцентный рисунок образцов, экспонированных аналогично классической радиографии с рентгеновской пленкой. Образцы листьев на плотной бумажной подложке помещались под полиэтиленовую пленку толщиной 5-8 мкм для предотвращения загрязнения фотопластины. Подложку с листьями накрывали фосфорной пластиной и помещали для экспозиции в светонепроницаемый бокс с дополнительной свинцовой защитой. Время экспозиции составляло от 50 до 100 часов. Для контроля работы пластины и ориентации изображений образцов использовался стандарт – радиоактивная метка с ориентирующим характерным рисунком.

Сканирование пластин выполняли на приборе «Cyclone Plus Phosphor Imager» с красным твердотельным лазером (МГУ им. М.В. Ломоносова). Время сканирования – 9 минут. Разрешение – 600 точек на дюйм, что соответствует размерам 42 микрона на один пискель изображения. Для коррекции фона и влияния космического излучения фосфорная пластина экспонировалась без образца в течение такого же времени.

Полученные изображения обрабатывались с помощью программ OptiQuant и ImageJ. Для анализа распределения радиоактивных частиц на поверхности листа использовали суммарную фотолюминесценцию – DLU (цифровая световая единица) и плотность фотолюминесценции DLU/мм^2. Для

установления плотности распределения частиц с люминесцентным откликом (предположительно, радиоактивных частиц) идентифицировали все точки на фотопластине с DLU выше 1000. Точки, лежащие вне площади поверхности листа, учитывались как фоновые.

Аналитик – к.г.-м.н. А.С. Торопов.

2.4. Обработка результатов биогеохимических исследований

Статистическая обработка результатов аналитических данных производилась с помощью компьютерных программ: «Microsoft Office Excel» и «Statistica». Методика обработки результатов анализов геохимических проб методами математической статистики детально изложена в работах: А.А. Беуса, С.В. Григоряна (1975); Ю.А. Ткачева и др. (1975); «Инструкция…» (1983); А.П. Соловова (1985); А.П. Соловова, А.А. Матвеева (1985); Ю.Г. Шестакова (1988); А.А. Михальчука, Е.Г. Язикова (2014) и др.

Статистический анализ данных содержания химических элементов в листьях тополя выполнялся путем последовательного решения задач:

1) подготовка баз данных для статистической обработки, составление выборок;

2) проверка принадлежности крайних максимальных значений к выборке;

3) описательная статистика, расчет основных числовых параметров распределения элементов в выборках;

4) проверка статистических гипотез о законе распределения содержаний химических элементов;

5) построение и анализ гистограмм распределения химических элементов в выборках;

6) расчет региональных, локальных средних и минимально-минимальных содержаний элементов в выборках;

7) изучение корреляционных зависимостей (парная, ранговая корреляция, кластерный анализ);

8) факторный дисперсионный анализ методом главных компонент;

9) дискриминантный анализ.

Описательная статистика, корреляционный, кластерный, факторный и дискриминантный анализы проводились с построением диаграмм размаха, корреляционных матриц, дендрограмм, графиков факторных нагрузок, рассеяния канонических значений и др.

Подготовка баз данных и составление выборок для статистической обработки заключалась в следующем: 1) расположение химических элементов по возрастанию их порядкового номера в периодической системе Д.И. Менделеева; 2) замена значений ниже предела обнаружения (чувствительности) анализа на половину указанного значения; 3) исключение из выборки для многомерного статистического анализа химических элементов, у которых больше 30% значений ниже предела обнаружения; 4) приведение единиц содержания элементов в одну систему измерения. Результаты анализа Hg в сухом веществе листьев тополя составлялись и обрабатывались отдельно.

Для проверки принадлежности крайних максимальных «ураганных» значений к выборке рассчитаны значения максимального допустимого содержания химических элементов с использованием критерия для отбрасывания крайних значений по формуле (Шестаков, 1988):

$$\tau = \frac{x_{max} - \bar{x}}{S},$$

где τ – критерий для отбрасывания крайних значений (табличная величина, зависит от числа проб в выборке и уровня значимости – 0,05 или 0,01); x_{max} – максимальное (теоретическое) допустимое содержание элемента в выборке; $\bar{x}$ – среднее арифметическое содержание элемента в выборке; S – стандартное отклонение. Из данной формулы выражали x_{max} теоретическое и сравнивали его с $x_{\max}$ фактическим.

Если максимальное фактическое содержание превышало максимальное теоретическое значение, то его заменяли на допустимое теоретическое.

2.4.1. Описательная статистика выборочных данных

Производился расчет следующих числовых характеристик и параметров, описывающих особенности распределения содержания химических элементов в листьях тополя в каждой выборке: число проб, среднее арифметическое, стандартная ошибка среднего (для выборок с ограниченным числом проб), среднее геометрическое, медиана, 25-75% квартили, максимальные и минимальные значения, стандартное отклонение, коэффициент вариации, асимметрия и эксцесс.

Выборки по значению коэффициента вариации, который характеризует относительное рассеяние содержаний элементов в выборке по сравнению со средним содержанием (Беус, Григорян, 1975), анализировали по степени однородности, согласно градации (Методические указания…, 1994): однородные (<50%), не дифференцированные (50-70%), сильно неоднородные (70-100%), крайне неоднородные (>100%).

Для проверки статистических гипотез о законе распределения содержаний химических элементов использовали численный метод по параметрам асимметрии и эксцесса (Беус, Григорян, 1975). Проверяли условия применимости нормального закона распределения через неравенства (1):

$$\frac{A}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3 \qquad \frac{E}{2\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3, \tag{1}$$

где A – асимметрия (скос), E – эксцесс, N – число проб.

Если одно или оба неравенств не выполнялись, то определяли соответствие логнормальному закону распределения по формулам (2):

$$\frac{A_{lg}}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3 \qquad \frac{E_{lg}}{2\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3. \tag{2}$$

Таким образом, статическими оценками нормального закона распределения являются параметры: среднее арифметическое, стандартное отклонение, асимметрия и эксцесс; логнормального закона – среднее

геометрическое, стандартное отклонение, асимметрия, эксцесс, рассчитанные по десятичным логарифмам содержаний элементов (S_{lg}, A_{lg}, E_{lg}).

Закон распределения необходим для определения алгоритма вычисления значений среднего (фонового) и минимально аномального содержаний элементов в выборках.

2.4.2. Оценка средних содержаний химических элементов

Определение средних (фоновых) и порога аномальных значений содержания элементов в биогеохимических пробах проведено по методике (Инструкция…, 1983; Соловов, 1985). Эти параметры учитывались при построении и интерпретации картосхем ореолов, диаграмм, графиков. Расчеты выполнены с помощью пакета анализа данных в программе Excel.

За геохимический фон ($C_{фон}$) элемента в выборке принимали среднее арифметическое ($\bar{X}$) для нормального закона и среднее геометрическое ($\tilde{X}$) для логнормального закона. Нижние аномальные (минимально-аномальные) значения содержаний ($C_а$) элементов рассчитаны по формулам (3, 4):

$$C_а = C_{фон} + S \text{ (для нормального закона)} \quad (3)$$

$$C_а = C_{фон} \cdot \varepsilon \text{ (для логнормального закона)}, \quad (4)$$

где $\varepsilon = antlg\ S_{lg}$, S – стандартное отклонение.

В итоге статистической обработки выборок результатов анализов рядовых и контрольных проб для каждого населенного пункта рассчитывали медианное содержание химических элементов в листьях тополя. Полученные значения рассматривались как одна проба при составлении выборки для расчета средних региональных содержаний в листьях тополя урбанизированных территорий. Всего при расчетах учтены параметры содержания химических элементов на территории 150 населенных пунктов, из них 65 городов азиатской части России и Казахстана (табл. 2.8).

Таблица 2.8 – Средний региональный уровень содержаний химических элементов (мг/кг) в золе листьев тополя на урбанизированных территориях

Элемент	$\bar{X} \pm \lambda$	$\tilde{X}$	Медиана	S	A	E	Min	Max
Na	1303±267	868	822	2356	7,10	56,5	54,4	20299
Ca	142940±6401	133641	137083	56533	4,19	28,8	14974	528370
Sc	0,57±0,05	0,48	0,48	0,46	5,07	34,0	0,16	3,84
Cr	12,41±3,37	5,40	8,04	29,8	6,03	39,3	0,35	227
Fe	2945±444	2112	2029	3921	3,96	15,8	741	23047
Co	9,34±0,53	8,47	8,03	4,66	1,92	4,63	3,51	28,8
Zn	1248±70	1107	1172	615	1,84	6,77	72,5	4265
As	0,95±0,10	0,63	0,70	0,91	2,44	9,60	0,17	5,83
Br	37,34±4,43	23,4	27,1	39,1	2,26	5,65	0,25	204
Rb	40,85±2,46	35,2	35,2	21,7	1,35	2,39	1,00	115
Sr	1117±60	1015	990	528	1,99	5,79	113	3526
Ag	0,16±0,01	0,16	0,15	0,05	6,83	51,6	0,12	0,54
Sb	0,50±0,06	0,34	0,38	0,55	3,83	20,0	0,03	3,96
Cs	0,36±0,09	0,21	0,21	0,83	7,67	63,3	0,02	7,26
Ba	250±22	215	200	192	4,06	19,5	31,8	1353
La	3,09±0,40	2,24	2,14	3,50	4,42	25,8	0,39	26,4
Ce	4,91±0,61	3,72	3,97	5,42	5,50	38,6	0,76	44,8
Nd	1,83±0,25	1,20	1,33	2,21	4,30	26,2	0,39	16,7
Sm	0,71±0,07	0,54	0,56	0,65	3,84	19,2	0,03	4,58
Eu	0,08±0,01	0,06	0,06	0,10	5,03	32,8	0,01	0,81
Tb	0,05±0,01	0,03	0,03	0,05	3,15	12,7	0,01	0,30
Yb	0,15±0,02	0,12	0,13	0,14	5,37	37,9	0,03	1,17
Lu	0,02±0,002	0,02	0,02	0,02	4,13	24,9	0,00	0,16
Hf	0,22±0,04	0,15	0,15	0,33	6,64	51,2	0,03	2,81
Ta	0,03±0,01	0,01	0,01	0,12	8,47	73,5	0,01	1,08
Au	0,01±0,001	0,004	0,003	0,01	6,97	54,6	0,00	0,10
Th	0,50±0,07	0,37	0,37	0,64	6,73	53,3	0,00	5,62
U	0,25±0,04	0,14	0,15	0,33	3,40	15,9	0,05	2,19

Примечание: $\bar{X} \pm \lambda$ – среднее арифметическое ± стандартная ошибка среднего; $\tilde{X}$ – среднее геометрическое; S – стандартное отклонение; A – асимметрия; E – эксцесс; Min–Max – минимальное и максимальное содержания.

В табл. 2.8 приведены оценки средних региональных содержаний 28 химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий по данным ИНАА. Из трех оценок средних за региональное содержание в работе приняты значения медианы. Медиана наиболее точно характеризует центральную тенденцию статистической совокупности, она устойчива к аномальным отклонениям (Михальчук, Язиков, 2014).

Примеры гистограмм распределения содержаний Br, Hg, Th, U в золе листьев тополя в совокупной выборке на урбанизированных территориях с кривой плотности логнормального распределения и диаграммы размаха содержаний представлены на составном рис. 2.18.

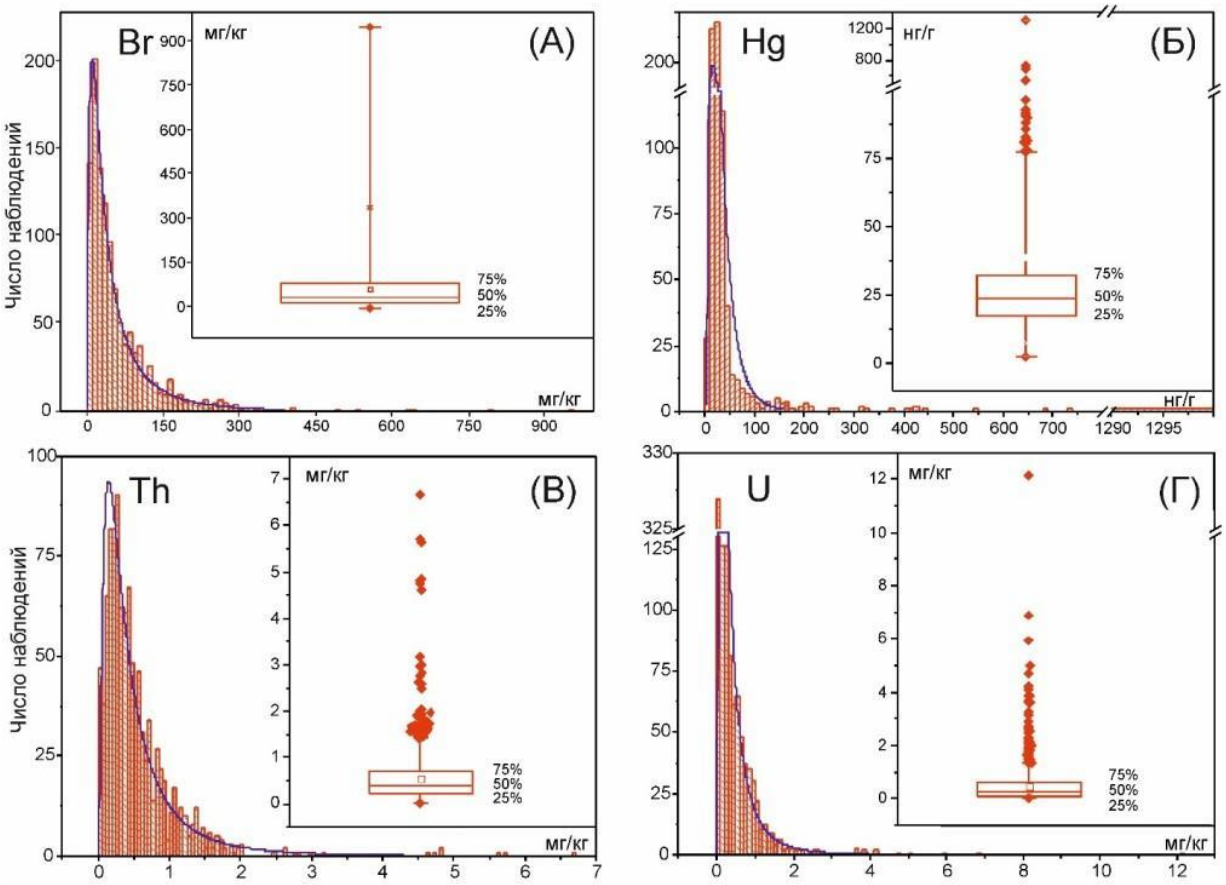


Рис. 2.18. – Распределение содержания Br (А), Hg (Б), Th (В), U (Г) в листьях тополя на урбанизированных территориях. На диаграмме размаха показаны: медиана, 25-75% квартили, доверительные интервалы, аномальные значения.

Составные гистограммы и диаграммы размаха дают наглядное представление о форме (плотности) распределения и о диапазоне основных числовых характеристик содержаний микроэлементов внутри выборки.

Пространственные различия в распределении средних уровней содержания Br, U (Th/U), Hg в листьях тополя в населенных пунктах на территории азиатской части России и северо-востока Казахстана представлены на рис. 2.19.

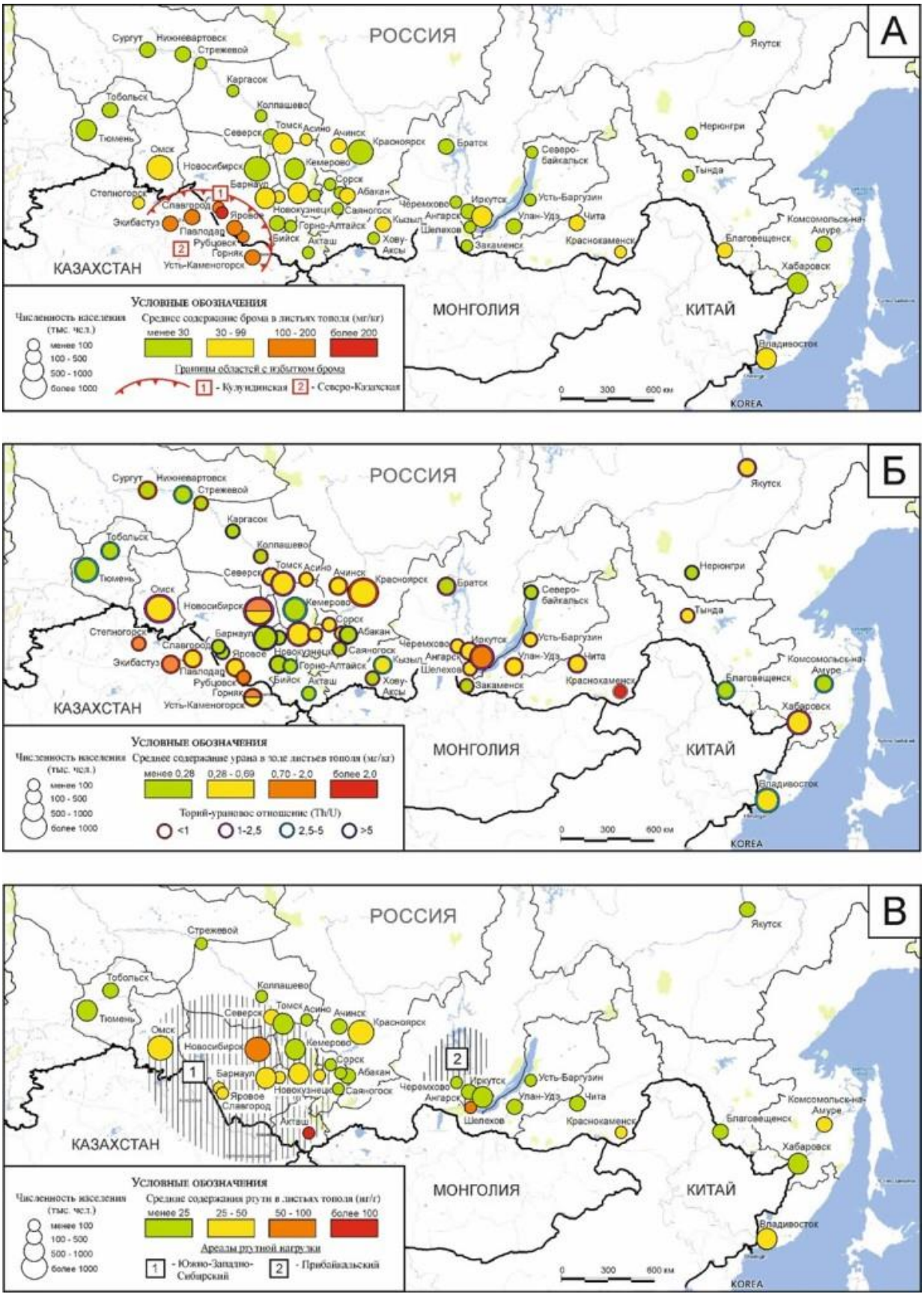


Рис. 2.19. – Распределение среднего содержания Br (А), U и Th/U (Б), Hg (В) в листьях тополя в населенных пунктах на территории азиатской части России и северо-востока Казахстана (Юсупов и др., 2018, 2021).

2.4.3. Учет показателей численности и плотности населения

Урбанизированные территории занимают около 6% суши Земли. Ожидается, что к 2070 г. эта площадь удвоится и достигнет 12,8%. На ней сосредоточена жизнедеятельность основной части населения. Эколого-геохимическая обстановка, химический состав природных сред на урбанизированных территориях (селитебных ландшафтах) существенно зависят от числа жителей и плотности населения (Алексеенко, 2013).

Распределение содержания химических элементов в золе листьев тополя городов с различным числом жителей представлено в табл. 2.9.

Таблица 2.9 – Средние содержания (медиана) химических элементов (мг/кг) в золе листьев тополя в городах с различной численностью населения

Элемент	От 10 до 50 тыс. чел.	От 50 до 100 тыс. чел.	От 100 до 250 тыс. чел.	От 250 до 1000 тыс. чел.	Свыше 1000 тыс. чел.
Na	**684**	**824**	**1156**	**961**	**1297**
Ca	136993	152591	131824	145100	151245
Sc	**0,38**	**0,50**	**0,60**	**0,55**	**0,85**
Cr	**4,08**	**6,83**	**10,9**	**6,49**	**14,6**
Fe	1890	1748	2474	2146	3198
Co	8,08	7,81	9,08	8,21	8,69
Zn	1327	1156	996	1290	1196
As	0,73	0,57	0,81	0,63	1,59
Br	23,1	19,5	30,8	30,0	23,6
Rb	32,0	41,5	28,0	35,0	22,4
Sr	1019	1181	969	1033	1196
Ag	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Sb	**0,41**	**0,38**	**0,41**	**0,50**	**0,86**
Cs	0,17	0,25	0,21	0,24	0,26
Ba	204	191	223	196	194
La	**1,87**	**1,88**	**2,29**	**2,35**	**2,92**
Ce	3,53	3,92	4,15	4,02	4,19
Nd	1,31	0,84	1,37	1,39	1,14
Sm	0,55	0,56	0,62	0,48	0,60
Eu	0,051	0,063	0,066	0,065	0,069
Tb	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02
Yb	**0,10**	**0,13**	**0,16**	**0,14**	**0,17**
Lu	0,017	0,017	0,025	0,020	0,035
Hf	**0,13**	**0,17**	**0,17**	**0,17**	**0,28**
Ta	0,007	0,009	0,009	0,008	0,037
Au	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Th	0,28	0,42	0,37	0,47	0,48
U	**0,08**	**0,14**	**0,05**	**0,29**	**0,32**

Примечание: малые города (от 10 до 50 тыс. чел.), средние города (от 50 до 100 тыс. чел.), большие города (от 100 до 250 тыс. чел.), крупные города (от 250 до 1000 тыс. чел.), крупнейшие города (свыше 1000 тыс. чел.) (СП 42.13330.2016). Жирным шрифтом выделены индексы элементов и значения содержаний, демонстрирующих прямо пропорциональную зависимость с ростом численности населения.

Абсолютный объем выбросов от автотранспорта напрямую зависит от численности населения городов и развития (плотности) дорожной сети. Во многих непромышленных городах России вклад автотранспорта в суммарные выбросы составляет более 90% (Геохимия ландшафтов…, 2012).

Для урбанизированных территорий, где отсутствуют производства с источниками эмиссии Hg, получены количественные оценки среднего содержания Hg в листьях тополя (сухой материал) в выборках четырех групп населенных пунктов, различающихся по числу жителей (Юсупов и др., 2018). Наименьший уровень среднего содержания Hg (21 ± 1,6 нг/г) наблюдается в городах с населением менее 100 тыс. человек, наибольший (34 ± 5,6 нг/г) – в городах-миллионниках (табл. 2.10).

Таблица 2.10 – 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 по всем группам	25,2 ± 2,9	23,2	5,8	23

Установлена значимая положительная линейная корреляция размеров (площади) загрязненных урбанизированных территорий (с преобладанием загрязняющих видов промышленности – металлургии, химии и нефтехимии, теплоэнергетики, добычи полезных ископаемых) с плотностью населения и густотой дорожной сети для субъектов РФ (Прокачева, Усачев, 2011).

В табл. 2.11 проведена сравнительная оценка среднего содержания элементов в золе листьев тополя исследованных нами урбанизированных территорий с различной плотностью населения.

Таблица 2.11 – Средние содержания (медиана) химических элементов (мг/кг) в золе листьев тополя в городах с различной плотностью населения

Элемент	<500 чел./км^2	500-1000 чел./км^2	1000-1500 чел./км^2	1500-2000 чел./км^2	> 2000 чел./км^2
Na	**686**	**842**	**832**	**1132**	**1359**
Ca	136545	142511	150656	131824	134183
Sc	**0,38**	**0,51**	**0,51**	**0,81**	**0,85**
Cr	3,62	8,48	10,4	8,77	5,96
Fe	**1862**	**1890**	**2245**	**2570**	**3145**
Co	8,33	7,42	8,64	9,67	7,32
Zn	1325	1327	1151	1170	1196
As	**0,66**	**0,70**	**0,74**	**1,06**	**1,08**
Br	23,0	31,9	26,6	32,9	23,6
Rb	34,5	33,6	36,1	42,2	28,9
Sr	1033	1071	949	1055	1033
Ag	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Sb	**0,39**	**0,38**	**0,43**	**0,57**	**0,68**
Cs	0,16	0,21	0,18	0,29	0,26
Ba	203	204	194	244	194
La	2,35	1,84	2,11	2,70	2,92
Ce	3,35	4,43	4,07	4,15	4,19
Nd	0,99	0,45	0,82	1,94	1,39
Sm	0,51	0,60	0,48	0,74	0,60
Eu	0,06	0,06	0,05	0,08	0,07
Tb	0,04	0,03	0,03	0,05	0,05
Yb	0,133	0,109	0,126	0,168	0,172
Lu	**0,019**	**0,017**	**0,018**	**0,029**	**0,035**
Hf	0,14	0,15	0,16	0,25	0,28
Ta	0,005	0,008	0,006	0,015	0,037
Au	0,003	0,004	0,002	0,003	0,003
Th	0,32	0,37	0,34	0,57	0,48
U	**0,15**	**0,07**	**0,16**	**0,24**	**0,36**

Примечание: жирным выделены индексы элементов и значения содержаний, демонстрирующих прямо пропорциональную зависимость с ростом плотности населения.

Установленная зависимость роста среднего содержания (в коэффициентах концентрации) ряда химических элементов (Na, Sc, Cr, Fe, As, Sb, Tb, Lu, Hf, Ta, U, Hg) от численности и плотности населения в городах наглядно показана на рис. 2.20. Наибольший уровень средних содержаний указанных элементов в листьях тополя наблюдается в крупнейших городах и максимальный – в городах-миллионниках.

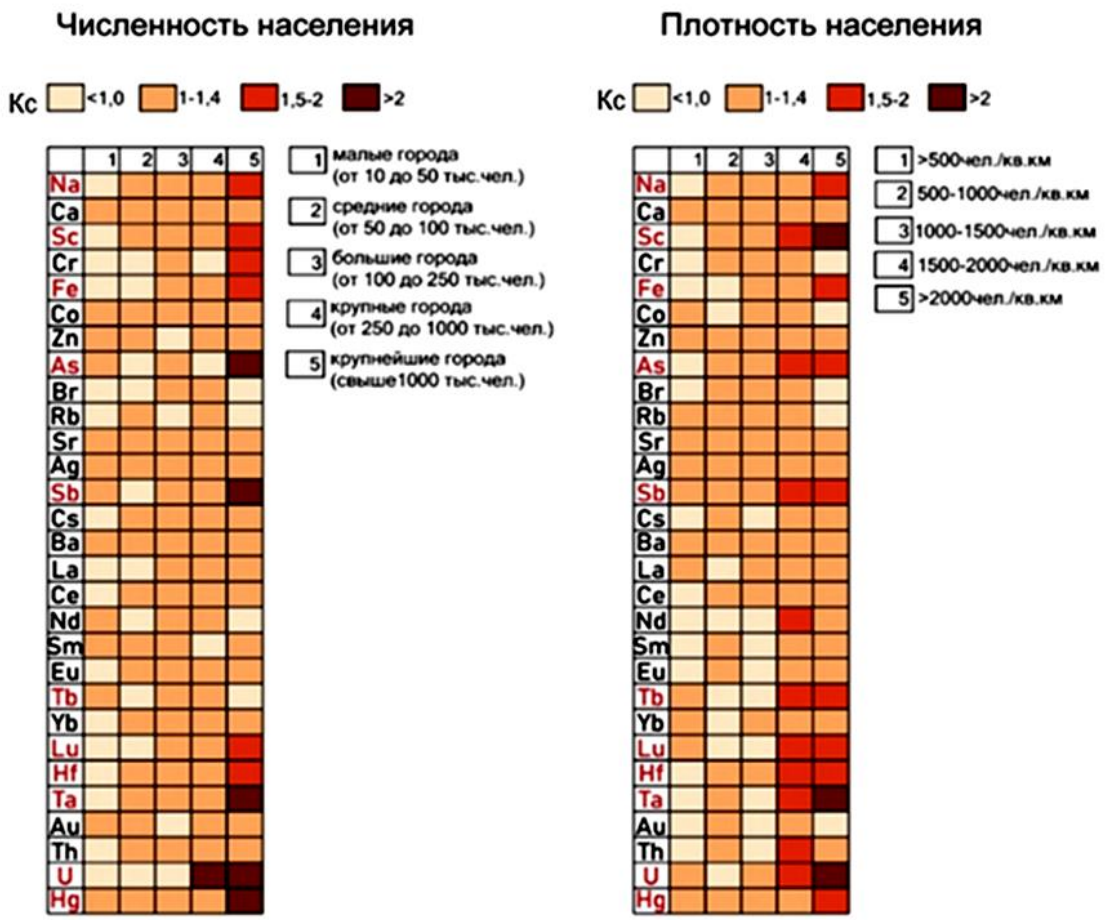


Рис. 2.20. – Зависимость содержаний элементов в листьях тополя от численности и плотности населения в городах азиатской части России.

Из рисунка видно, что на средние содержания спектра химических элементов большее влияние, чем численость, оказывает показатель плотности населения. Рост средних содержаний ряда элементов в целом может быть связан с изменением их технофильности (Геохимия ландшафтов…, 2012). К концу XX в. значительно увеличилась технофильность Fe, Ta, РЗЭ, возобновился рост технофильности Sb, As и других металлов. Очевидно, это является отражением общего геохимического процесса металлизации биосферы (Алексеенко, 2006) и наиболее интенсивно происходит на урбанизированных территориях.

Накопление Na в листьях тополя, вероятно, следствие процесса антропогенного засоления почвенного покрова городов-миллионников в результате длительного применения больших доз противогололедных

реагентов на основе NaCl. Выявлено увеличение площадей и контрастности техногенных аномалий обменного Na, которые приурочены не только к транспортной, но и к промышленной зонам мегаполиса (Никифорова и др., 2017).

Накопление Sb в листьях тополя городов-миллионников связано с элементным составом частиц диаметром менее 10 мкм (PM_{1-10}) в дорожной пыли: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb (Власов и др., 2015), образуемых в результате износа шин и тормозных колодок (Alves et al., 2018).

Накопление U в листьях тополя мегаполисов связано в основном с использованием твердого энергетического топлива. В общем объеме выбросов от стационарных источников (ТЭС, ГРЭС и котельных) в городах Сибири и Дальнего Востока с продолжительным отопительным сезоном вклад сжигания органического топлива составляет до 90% (Геохимия ландшафтов…, 2012). Среднее содержание U в углях Сибирского региона равно 2,3 г/т, в золе угля – 17,4 г/т (Арбузов и др., 2016). При сжигании углей потери U в газовой фазе составляют в среднем 33%, максимальное – до 55% (Арбузов и др., 1996). Для U, кроме терригенной составляющей, характерно сорбционное накопление в значительных количествах в органической части угля. Другим важным источником эмиссии U в окружающую среду являются предприятия ЯТЦ (Тютюнник, 1996).

Накопление Sc в листьях тополя мегаполисов – пример общего геохимического процесса металлизации биосферы. Этот металл имеет рассеяно-примесный геохимический характер распределения, является гомологом РЗЭ (La, Lu), широко используется в промышленности, в частности в металлургическом производстве, в качестве присадок к Al, Mg, Ti сплавам, содержится в качестве ценного элемента-примеси в бурых углях некоторых месторождений на территории Сибири (Arbuzov et. al., 2014). Концентрации Sc могут достигать 10-16 г/т угля и первых сотен г/т золы. При сжигании скандиеносных углей существенная часть Sc улетучивается в атмосферу с золой уноса (Юдович, Кетрис, 2006).

2.4.4. Ранжированные ряды химических элементов

Биогеохимическая специализация территорий населенных пунктов определяется при рассмотрении геохимических рядов элементов, ранжированных по коэффициенту концентрации (*Кс*) в порядке убывания их значений (табл. 2.12). Значения *Кс* рассчитаны как отношение среднего содержания (медианы) химического элемента в золе листьев тополя в выборке проб конкретного населенного пункта к среднему региональному содержанию элемента в совокупной выборке проб всех изученных территорий. Значимыми *Кс* принимались показатели более 1,5.

Геохимическую структуру рядов составляют химические элементы-трассеры, геохимические и технологические корреляты. ХЭ-трассеры, как правило, возглавляют геохимический ряд и имеют значение *Кс* более 3. Их источниками, могут быть как природные, так и техногенные факторы, способные служить трассерами переноса атмосферных примесей на значительные расстояния. Геохимические корреляты – макро- и микроэлементы – отражают состав подстилающей поверхности (субстрата), в первую очередь это природный геологический фактор состава горных пород в источниках сноса, называемый «петрофонд» (Юдович, Кетрис, 2005).

Также они могут отражать наложенные техногенные процессы. К геохимическим коррелятам относятся элементы, преимущественно металлы, содержащиеся в рудах, твердом топливе, промышленных складируемых отходах, стоках, выбросах; дочерние продукты деления радиоактивных элементов. Технологические корреляты содержатся в реагентах, реактивах, конструкционных и новых искусственно созданных материалах.

Важное значение для интерпретации геохимической структуры рядов имеет их «длина». Природные парагенетические ассоциации элементов обычно имеют более широкий спектр с тесными корреляционными связями. Они характеризуют более высокий естественный иерархический уровень (ранг) аномалий – концентраций элементов от умеренных до очень высоких.

Таблица 2.12 – Ранжированные ряды химических элементов в золе листьев тополя населенных пунктов азиатской части РФ и Казахстана

Населенный пункт	Год	Геохимичекский ряд													
Сургут	2016	**Sb**	**Au**	**Co**	**Rb**	**Ta**	**Eu**	**Ba**	Yb	Zn	Ce	La	Ca	Fe	Sc
		3,52	**3,31**	**3,02**	**2,51**	**2,36**	**1,58**	**1,53**	1,32	1,15	1,12	1,10	1,07	1,06	1,05
		Hf	U	Ag	Lu	Tb	Sm	Cr	Sr	Cs	Nd	Th	Na	As	Br
		1,04	1,02	1,00	0,99	0,96	0,81	0,81	0,65	0,64	0,60	0,56	0,40	0,29	0,27
Нижневартовск	2016	**Co**	**Au**	**Sb**	**Cr**	**Ba**	Zn	Ca	Sc	Hf	Fe	La	Eu	Ag	Sm
		3,59	**3,04**	**2,55**	**1,69**	**1,60**	1,46	1,15	1,14	1,14	1,13	1,06	1,05	1,00	0,97
		Ce	Na	Yb	Sr	Lu	Tb	Rb	Ta	Th	Cs	Nd	U	As	Br
		0,93	0,91	0,81	0,79	0,73	0,72	0,68	0,64	0,64	0,38	0,34	0,31	0,29	0,28
Тобольск	2016	**Cr**	**Tb**	**Nd**	**Lu**	**Ce**	**As**	**La**	Rb	Co	Yb	Sm	Ba	Hf	Zn
		2,41	**2,19**	**2,04**	**1,96**	**1,73**	**1,68**	**1,59**	1,46	1,26	1,25	1,24	1,16	1,15	1,13
		Ta	Th	Sc	U	Na	Ag	Fe	Ca	Eu	Br	Sr	Sb	Au	Cs
		1,09	1,07	1,01	1,00	1,00	1,00	0,96	0,94	0,90	0,83	0,76	0,66	0,58	0,31
Тюмень	2016	**Cr**	**Sb**	Co	Zn	As	Br	Th	Ca	Ba	Na	Ag	Fe	U	Sr
		2,66	**1,69**	1,42	1,16	1,11	1,07	1,05	1,05	1,05	1,00	1,00	0,97	0,96	0,94
		Sc	Lu	Ce	Rb	Ta	Au	La	Sm	Hf	Yb	Tb	Nd	Eu	Cs
		0,93	0,89	0,83	0,66	0,64	0,61	0,58	0,50	0,50	0,50	0,42	0,34	0,31	0,24
Омск	2015	**As**	**U**	**Sb**	**Cr**	**Hf**	**Lu**	**Sc**	**Br**	**Co**	**Na**	**Fe**	La	Au	Yb
		2,89	**2,68**	**2,24**	**1,85**	**1,81**	**1,81**	**1,76**	**1,68**	**1,64**	**1,58**	**1,55**	1,40	1,36	1,34
		Th	Cs	Sr	Ca	Eu	Zn	Ba	Sm	Ag	Ce	Tb	Ta	Rb	Nd
		1,28	1,26	1,21	1,20	1,12	1,07	1,06	1,02	1,00	0,99	0,77	0,64	0,44	0,34
Новосибирск	2017	**Ta**	**Sb**	**Yb**	**Sc**	**Lu**	**Hf**	**Th**	**Na**	**Cr**	**Tb**	**Fe**	**Cs**	**Nd**	**Rb**
		7,08	**3,31**	**1,99**	**1,99**	**1,98**	**1,96**	**1,89**	**1,83**	**1,81**	**1,81**	**1,77**	**1,75**	**1,70**	**1,69**
		U	**Eu**	**As**	Sm	La	Ce	Zn	Ag	Ba	Co	Br	Ca	Au	Sr
		1,66	**1,57**	**1,54**	1,41	1,37	1,22	1,02	1,00	0,97	0,91	0,87	0,86	0,84	0,71
Томск	2017	**Ta**	**Nd**	**Hf**	**Sb**	**Eu**	**As**	Tb	Lu	La	Yb	U	Ba	Br	Sc
		2,75	**1,79**	**1,67**	**1,57**	**1,56**	**1,51**	1,49	1,47	1,42	1,31	1,30	1,22	1,21	1,17
		Ca	Zn	Sm	Th	Fe	Na	Ce	Ag	Rb	Cs	Co	Sr	Au	Cr
		1,12	1,10	1,10	1,10	1,10	1,04	1,01	1,00	1,00	0,92	0,89	0,87	0,61	0,22
Северск	2015	**Fe**	**Tb**	**Eu**	**La**	**Nd**	**Sm**	Yb	Lu	Ba	Br	Ca	Co	Ag	U
		7,29	**3,21**	**2,69**	**2,48**	**2,39**	**1,75**	1,32	1,31	1,17	1,12	1,11	1,05	1,00	1,00
		Zn	As	Sr	Ce	Cs	Th	Hf	Na	Ta	Rb	Sb	Sc	Au	Cr
		0,95	0,94	0,83	0,77	0,76	0,70	0,67	0,67	0,64	0,64	0,63	0,62	0,61	0,24
Асино	2014	**Br**	La	As	Co	Ba	Ag	Zn	Eu	Ca	U	Rb	Hf	Yb	Sm
		1,50	1,10	1,04	1,01	1,01	1,00	0,99	0,99	0,97	0,88	0,85	0,83	0,80	0,78
		Sr	Na	Ta	Sc	Th	Au	Ce	Lu	Fe	Cs	Nd	Tb	Sb	Cr
		0,78	0,68	0,64	0,64	0,61	0,61	0,58	0,55	0,53	0,45	0,34	0,33	0,25	0,16
Колпашево	2015	**La**	**Eu**	**Tb**	**Nd**	**Sm**	**Ce**	**Yb**	**Au**	**Lu**	**Co**	Ba	Zn	Ca	As
		5,15	**4,21**	**3,28**	**2,89**	**2,58**	**2,19**	**2,12**	**1,84**	**1,76**	**1,58**	1,39	1,37	1,07	1,00
		Ag	U	Sr	Na	Fe	Sc	Br	Th	Cs	Rb	Ta	Cr	Hf	Sb
		1,00	0,96	0,94	0,94	0,93	0,85	0,85	0,84	0,84	0,83	0,64	0,51	0,46	0,35
Каргасок	2017	**Tb**	**Sm**	**Eu**	**La**	**Au**	**Nd**	**Yb**	**Lu**	**Ce**	**Ba**	**Zn**	**Co**	Rb	Ta
		10,06	**6,19**	**5,44**	**5,04**	**4,78**	**4,73**	**3,04**	**2,57**	**2,40**	**1,70**	**1,63**	**1,52**	1,40	1,25
		Ag	Cr	Br	Ca	Sb	Sr	Na	Sc	Fe	Th	Cs	U	As	Hf
		1,00	0,98	0,92	0,87	0,81	0,71	0,61	0,54	0,52	0,51	0,38	0,34	0,29	0,16
Белый Яр	2015	**Ta**	**Cs**	**Ag**	**Au**	**Hf**	**Rb**	**Tb**	**Sc**	**Yb**	**Th**	**Lu**	**Cr**	**Fe**	**Eu**
		6,66	**5,72**	**3,62**	**3,54**	**3,30**	**2,82**	**2,57**	**2,47**	**2,36**	**2,23**	**2,15**	**2,10**	**1,85**	**1,73**
		U	**As**	**Ce**	Nd	La	Sm	Sb	Na	Sr	Co	Zn	Ca	Ba	Br
		1,61	**1,61**	**1,60**	1,45	1,19	1,18	1,10	1,07	1,02	0,96	0,79	0,76	0,70	0,50

Примечание: в знаменателе указано значение коэффициента концентрации (*Кс*); красным цветом выделены индексы элементов и значения *Кс* >3; жирным шрифтом – *Кс* >1,5.

Продолжение табл. 2.12

Населенный пункт	Год	Геохимичексий ряд													
Стрежевой	2015	Fe	Co	Ba	La	As	Eu	Ce	Zn	Nd	Ca	Tb	Ag	Yb	Rb
		10,10	2,39	1,93	1,70	1,63	1,61	1,35	1,27	1,18	1,13	1,06	1,05	1,02	0,98
		Sm	Ta	Sr	Lu	Sb	Cs	U	Sc	Au	Na	Br	Hf	Th	Cr
		0,95	0,95	0,86	0,85	0,78	0,74	0,73	0,64	0,61	0,51	0,40	0,38	0,38	0,25
Барнаул	2015	Ta	Sb	Hf	Tb	Sm	Lu	Yb	Sc	Eu	As	Cr	Th	Fe	Na
		6,38	3,47	2,13	2,12	1,99	1,88	1,80	1,71	1,67	1,64	1,56	1,51	1,50	1,38
		Cs	La	Ba	Ce	Co	Ca	Sr	Br	Ag	Au	Zn	Nd	Rb	U
		1,31	1,26	1,26	1,18	1,11	1,07	1,07	1,05	1,00	1,00	1,00	0,91	0,90	0,31
Новоалтайск	2015	Sb	Tb	Au	Ta	Sm	Lu	Br	Na	Ca	Eu	Cr	Nd	Ag	Cs
		5,14	1,79	1,35	1,35	1,34	1,27	1,18	1,17	1,15	1,15	1,11	1,09	1,00	1,00
		Ba	La	Rb	Sc	Yb	Co	Sr	Fe	Zn	Hf	Th	Ce	U	As
		0,99	0,93	0,90	0,84	0,83	0,82	0,82	0,79	0,79	0,76	0,71	0,54	0,31	0,29
Заринск	2016	Cr	Br	Tb	Rb	As	Fe	Sm	Th	Lu	Sc	Zn	Ta	Sb	Ba
		3,03	2,22	2,18	2,04	1,66	1,58	1,35	1,31	1,16	1,14	1,13	1,11	1,06	1,02
		Ag	Nd	Ca	Ce	Sr	Hf	Na	Au	La	Cs	Yb	Co	Eu	U
		1,00	0,98	0,91	0,89	0,88	0,86	0,82	0,79	0,73	0,62	0,57	0,50	0,48	0,34
Бийск	2017	Tb	Th	Cs	Cr	Sc	Yb	Rb	Fe	Sb	Ce	Lu	Hf	La	Co
		1,65	1,64	1,61	1,56	1,56	1,53	1,38	1,35	1,28	1,26	1,24	1,09	1,07	1,07
		Na	Ag	As	Br	Eu	Ba	Ca	Nd	Sm	Sr	Au	Zn	Ta	U
		1,02	1,00	1,00	0,99	0,98	0,97	0,93	0,86	0,82	0,77	0,73	0,66	0,64	0,34
Славгород	2016	Br	Ta	As	Sm	Na	Sr	Cr	Tb	Th	Sc	Hf	Cs	Yb	Fe
		4,16	3,84	3,25	2,02	1,95	1,82	1,76	1,75	1,69	1,67	1,54	1,41	1,40	1,36
		Sb	Eu	Co	Lu	Ce	Ba	Au	Ca	Ag	La	Zn	Rb	U	Nd
		1,32	1,23	1,15	1,14	1,12	1,03	1,00	1,00	1,00	0,87	0,75	0,57	0,34	0,34
Яровое	2016	Br	As	Sr	Au	Cr	Na	Sb	Ba	Co	Ag	Sm	Tb	Ca	Th
		7,51	2,72	1,68	1,50	1,50	1,29	1,25	1,19	1,04	1,00	0,98	0,91	0,89	0,66
		Ta	Nd	Sc	Fe	Rb	Zn	Cs	Ce	Hf	Yb	Eu	U	Lu	La
		0,64	0,62	0,59	0,58	0,56	0,55	0,53	0,49	0,48	0,46	0,37	0,34	0,34	0,33
Рубцовск	2017	Br	Na	As	Lu	Yb	Co	Sc	Cr	U	Sb	Hf	Sr	Au	Nd
		3,56	3,30	3,01	2,92	1,97	1,79	1,68	1,65	1,62	1,59	1,57	1,55	1,51	1,46
		Sm	Zn	Fe	La	Ta	Tb	Ce	Ag	Cs	Ba	Eu	Ca	Rb	Th
		1,43	1,30	1,22	1,22	1,19	1,12	1,04	1,00	0,99	0,91	0,91	0,83	0,64	0,01
Горняк	2017	Br	As	U	Th	Co	Sr	Au	Zn	Tb	Cr	Sb	Ag	Lu	Sm
		4,16	3,63	3,07	2,33	1,59	1,54	1,47	1,44	1,31	1,18	1,08	1,00	0,95	0,84
		Na	Sc	Ba	Yb	Ca	Rb	Ta	La	Ce	Fe	Nd	Eu	Cs	Hf
		0,84	0,78	0,73	0,72	0,68	0,66	0,64	0,59	0,59	0,59	0,34	0,32	0,29	0,16
Горно-Алтайск	2015	Rb	Cs	Cr	Sc	Na	Ag	As	Au	Yb	Sb	Hf	Fe	Sm	Eu
		1,51	1,41	1,17	1,08	1,03	1,00	0,98	0,97	0,95	0,94	0,83	0,81	0,77	0,77
		Co	Th	Lu	Zn	Ta	Br	La	Tb	Ce	Nd	Ca	U	Ba	Sr
		0,73	0,71	0,67	0,65	0,64	0,61	0,50	0,46	0,45	0,34	0,32	0,31	0,16	0,11
Кемерово	2014	Br	Rb	Co	Au	Ca	Cs	Sb	Ag	Sr	Hf	Ba	Tb	Sm	Yb
		1,74	1,45	1,30	1,28	1,10	1,07	1,01	1,00	0,98	0,91	0,85	0,81	0,77	0,75
		Lu	Fe	La	Th	Zn	Ta	Na	Sc	Eu	Ce	Nd	Cr	U	As
		0,74	0,69	0,68	0,68	0,68	0,64	0,63	0,62	0,55	0,50	0,34	0,33	0,31	0,29
Белово	2016	Zn	As	Hf	Cs	Th	Sc	Au	Sr	Sb	Ce	Fe	Rb	Br	Eu
		3,64	2,89	2,40	2,17	1,92	1,71	1,67	1,59	1,58	1,32	1,28	1,19	1,19	1,11
		Ca	Ag	La	Yb	Na	Co	U	Lu	Sm	Ta	Ba	Cr	Nd	Tb
		1,09	1,00	0,99	0,99	0,92	0,78	0,75	0,72	0,69	0,64	0,62	0,59	0,34	0,33
Гурьевск	2016	Br	U	As	Au	Sb	Fe	Zn	Ba	Ag	Ca	Hf	Sr	Th	Ta
		4,67	4,39	2,88	2,66	1,54	1,45	1,28	1,20	1,00	0,86	0,75	0,73	0,69	0,64
		Sc	Rb	Na	Cr	Co	Ce	Cs	Lu	Eu	La	Yb	Nd	Tb	Sm
		0,64	0,62	0,59	0,55	0,52	0,51	0,50	0,45	0,45	0,42	0,35	0,34	0,33	0,06

Продолжение табл. 2.12

Населенный пункт	Год	Геохимичексий ряд													
Мариинск	2016	**Au**	**Sb**	**As**	Br	Ba	Eu	Sr	Sc	Ta	Rb	Ag	Zn	Cs	Yb
		2,09	**1,67**	**1,56**	1,21	1,13	1,13	1,04	1,01	1,01	1,00	1,00	0,99	0,93	0,92
		Sm	Ca	Fe	La	Na	Th	Ce	Co	Lu	Nd	Tb	U	Hf	Cr
		0,91	0,82	0,76	0,71	0,60	0,55	0,49	0,44	0,44	0,34	0,33	0,31	0,20	0,11
Ленинск-Кузнецкий	2016	**Au**	**Br**	**Cs**	Rb	Ca	Ag	Sr	Ba	U	Yb	Th	Sb	Hf	Eu
		1,92	**1,79**	**1,59**	1,48	1,15	1,00	0,99	0,92	0,88	0,83	0,82	0,79	0,77	0,72
		Sc	Fe	Lu	As	La	Ta	Sm	Ce	Co	Na	Zn	Tb	Nd	Cr
		0,72	0,67	0,66	0,65	0,65	0,64	0,61	0,58	0,54	0,46	0,38	0,33	0,29	0,28
Тисуль	2016	**Br**	**As**	**Au**	Rb	Sr	Ag	Ca	Ba	Ta	Co	Lu	Na	Eu	Fe
		3,04	**2,58**	**2,02**	1,20	1,05	1,00	0,91	0,81	0,64	0,64	0,60	0,59	0,46	0,46
		Zn	Sb	Sc	Hf	Nd	Tb	U	Sm	Yb	Th	Ce	La	Cr	Cs
		0,45	0,45	0,44	0,39	0,34	0,33	0,31	0,26	0,25	0,24	0,21	0,18	0,13	0,08
Топки	2016	**Au**	**Cs**	**Ta**	**Rb**	**Nd**	Ca	Br	Sm	Ba	Ag	Eu	Sb	Sr	La
		5,69	**2,44**	**1,94**	**1,92**	**1,61**	1,31	1,15	1,14	1,02	1,00	0,77	0,73	0,73	0,73
		Zn	Co	Fe	Th	Sc	Tb	U	Yb	As	Hf	Ce	Cr	Na	Lu
		0,60	0,57	0,37	0,35	0,33	0,33	0,31	0,30	0,29	0,28	0,25	0,09	0,07	0,02
Новокузнецк	2015	**Ta**	**Hf**	**As**	**Sb**	**Fe**	**Cs**	**Nd**	**Na**	Lu	Eu	Sc	Rb	Th	Cr
		4,96	**2,40**	**2,15**	**2,08**	**1,82**	**1,63**	**1,53**	**1,50**	1,44	1,42	1,41	1,31	1,28	1,23
		Yb	U	La	Ca	Zn	Ce	Br	Co	Sr	Ag	Tb	Ba	Sm	Au
		1,23	1,19	1,17	1,15	1,14	1,14	1,10	1,02	1,01	1,00	0,99	0,98	0,90	0,61
Мыски	2015	**Nd**	**Tb**	**Eu**	**Sm**	**La**	**Lu**	Ba	Yb	Hf	Rb	Ce	Cs	Ca	Ag
		3,14	**2,73**	**2,63**	**2,19**	**2,00**	**1,95**	1,32	1,30	1,25	1,18	1,16	1,09	1,03	1,00
		Na	Sc	Sr	Au	Co	Zn	Br	Th	Ta	Fe	Sb	Cr	U	As
		0,97	0,91	0,85	0,79	0,76	0,74	0,74	0,66	0,64	0,54	0,46	0,32	0,31	0,29
Междуреченск	2015	**Nd**	**Eu**	**La**	**Tb**	**Ba**	**Co**	**Zn**	**Ce**	**Sm**	**Cs**	**Rb**	**Ta**	Lu	Sb
		4,09	**3,40**	**2,98**	**2,75**	**2,46**	**2,08**	**2,05**	**1,97**	**1,94**	**1,79**	**1,58**	**1,55**	1,46	1,44
		Hf	Sr	Ca	Yb	U	Sc	Fe	Th	Ag	Au	Na	Cr	Br	As
		1,40	1,34	1,29	1,24	1,17	1,15	1,09	1,05	1,00	1,00	0,97	0,45	0,40	0,29
Красноярск	2017	**Ta**	**As**	**U**	**Sb**	**Hf**	**Fe**	Sr	Sc	Na	Lu	Ca	Th	Yb	Co
		4,80	**2,27**	**2,18**	**1,78**	**1,58**	**1,58**	1,43	1,24	1,19	1,17	1,10	1,10	1,09	1,08
		Sm	Ce	Au	Cs	Ag	Ba	Eu	Nd	La	Tb	Zn	Br	Rb	Cr
		1,07	1,05	1,02	1,01	1,00	0,96	0,92	0,86	0,81	0,72	0,68	0,65	0,64	0,48
Ачинск	2016	**Na**	**Br**	**Cs**	**As**	**U**	**Rb**	Cr	Sb	Co	Fe	Sc	Ag	Sr	Yb
		6,20	**2,48**	**2,36**	**1,87**	**1,69**	**1,65**	1,35	1,16	1,13	1,09	1,06	1,00	0,98	0,96
		Hf	Ca	Th	Sm	Zn	Ce	Tb	Ba	Ta	La	Au	Lu	Nd	Eu
		0,95	0,93	0,81	0,75	0,74	0,72	0,70	0,65	0,64	0,61	0,61	0,59	0,34	0,08
Саяногорск	2015	**Fe**	**Au**	**As**	**Ca**	**Sr**	Ag	Co	Sc	Ba	Cs	Ta	Rb	Zn	Lu
		8,41	**1,36**	**1,21**	**1,15**	**1,14**	1,00	0,92	0,71	0,70	0,68	0,64	0,59	0,59	0,59
		Na	U	Br	Yb	Sb	Th	Hf	Ce	Nd	Tb	La	Eu	Sm	Cr
		0,58	0,58	0,56	0,55	0,49	0,47	0,36	0,34	0,34	0,33	0,31	0,28	0,25	0,21
Абакан	2016	**Ta**	**Cs**	**Sc**	**Yb**	**Fe**	Sb	Sr	Hf	Cr	Lu	Co	As	Na	Th
		1,95	**1,94**	**1,75**	**1,55**	**1,53**	1,49	1,47	1,44	1,43	1,40	1,39	1,37	1,37	1,34
		Eu	Sm	Ba	Nd	Rb	Br	La	Ag	Ca	Ce	Zn	Tb	Au	U
		1,33	1,32	1,30	1,26	1,20	1,14	1,01	1,00	0,96	0,91	0,83	0,64	0,61	0,31
Черногорск	2016	**Ta**	**Ca**	**Sr**	**Ba**	**Nd**	**Sc**	Sm	Fe	Eu	Cr	Zn	Ce	Th	Sb
		6,66	**3,85**	**3,56**	**3,08**	**1,61**	**1,55**	1,44	1,30	1,23	1,19	1,19	1,17	1,17	1,15
		Cs	Ag	As	Hf	Co	Tb	Yb	La	Lu	Na	Au	Br	Rb	U
		1,02	1,00	0,99	0,98	0,96	0,95	0,85	0,83	0,78	0,71	0,63	0,59	0,54	0,49
Сорск	2016	**U**	**Th**	La	Nd	Na	Sr	Ce	Zn	Ca	Yb	Fe	Eu	Ag	Sc
		2,00	**1,54**	1,46	1,43	1,25	1,22	1,22	1,21	1,11	1,04	1,03	1,01	1,00	0,99
		Ba	Hf	Sm	Co	Ta	Rb	Cs	Au	Lu	Sb	Br	Tb	As	Cr
		0,96	0,91	0,76	0,75	0,70	0,68	0,62	0,61	0,61	0,46	0,44	0,33	0,30	0,18

Продолжение табл. 2.12

Населенный пункт	Год	Геохимичексий ряд													
Кызыл	2017	**Ta**	**Hf**	**Sc**	**Fe**	**Na**	**Sr**	**Th**	**Cr**	Br	Yb	Ce	Ca	Sm	Eu
		3,21	**1,76**	**1,68**	**1,68**	**1,67**	**1,65**	**1,55**	**1,51**	1,26	1,22	1,20	1,13	1,10	1,06
		Sb	Nd	As	Tb	Ag	Lu	La	Au	Cs	Co	Ba	Rb	Zn	U
		1,06	1,03	1,02	1,01	1,00	1,00	0,92	0,89	0,80	0,78	0,76	0,59	0,35	0,34
Хову-Аксы	2017	**As**	Au	Sr	Yb	Cr	Ag	Ca	Co	Sm	Sb	Zn	Ba	Sc	Fe
		2,81	1,30	1,15	1,07	1,04	1,00	0,96	0,92	0,90	0,87	0,78	0,77	0,72	0,71
		Ta	Cs	Th	Na	Hf	Rb	Eu	Lu	Nd	Tb	U	Br	La	Ce
		0,64	0,64	0,55	0,47	0,39	0,38	0,37	0,35	0,34	0,33	0,31	0,23	0,23	0,19
Ангарск	2015	**Ta**	**Hf**	**Th**	**Lu**	**U**	**Nd**	**Tb**	**Sc**	**Ce**	**La**	**Eu**	Yb	Na	Ba
		6,50	**2,79**	**2,16**	**2,16**	**2,03**	**1,85**	**1,74**	**1,72**	**1,67**	**1,58**	**1,56**	1,47	1,41	1,26
		Sm	Fe	Ca	Ag	Cs	Zn	Rb	Co	Sr	Sb	Cr	Au	As	Br
		1,24	1,21	1,04	1,00	0,92	0,85	0,80	0,74	0,66	0,64	0,64	0,61	0,59	0,18
Иркутск	2014	**Ta**	**U**	**Hf**	**Na**	**Th**	**Tb**	**Yb**	**Lu**	**Eu**	**Sc**	**Nd**	**Ce**	**Sm**	**La**
		6,94	**4,42**	**3,77**	**3,50**	**3,22**	**2,06**	**2,06**	**2,05**	**2,01**	**1,95**	**1,81**	**1,77**	**1,59**	**1,54**
		Fe	Cs	Sb	Br	Rb	Zn	Ag	Ba	Ca	Co	Sr	Cr	Au	As
		1,50	1,46	1,30	1,09	1,02	1,00	1,00	0,98	0,98	0,90	0,76	0,74	0,61	0,29
Братск	2017	Cr	Zn	Ba	Sm	Fe	Sc	Lu	Ag	Na	Ca	Sb	Sr	Tb	Yb
		1,33	1,21	1,12	1,11	1,07	1,06	1,02	1,00	1,00	0,99	0,95	0,83	0,83	0,82
		Au	Th	Hf	Ta	Rb	As	Ce	Eu	La	Co	U	Nd	Cs	Br
		0,77	0,69	0,66	0,64	0,64	0,60	0,49	0,48	0,46	0,44	0,34	0,34	0,31	0,23
Шелехов	2014	**Hf**	**Nd**	**Tb**	**U**	**Th**	**Sc**	**Na**	**Ce**	**Lu**	**Fe**	**Ta**	La	Cs	Eu
		2,79	**2,73**	**2,59**	**2,23**	**2,12**	**2,11**	**1,93**	**1,81**	**1,75**	**1,71**	**1,54**	1,43	1,38	1,18
		Sm	Yb	Co	Cr	Rb	Ag	Ba	Zn	Ca	Sr	Au	Br	As	Sb
		1,13	1,10	1,09	1,09	1,04	1,00	0,98	0,91	0,89	0,62	0,61	0,56	0,50	0,27
Слюдянка	2014	**Rb**	**Ta**	Co	Sb	Lu	Zn	Fe	Ag	Cr	Cs	Ca	Ba	Sm	Au
		2,27	**1,72**	1,42	1,33	1,32	1,13	1,10	1,00	0,99	0,98	0,89	0,88	0,80	0,75
		La	Nd	Sr	Sc	Th	Eu	Ce	As	Na	Br	Tb	Yb	U	Hf
		0,69	0,67	0,63	0,53	0,53	0,44	0,41	0,40	0,39	0,37	0,33	0,32	0,31	0,16
Усолье-Сибирское	2018	**Au**	Tb	U	Hf	Rb	Na	Yb	Ag	Th	Co	Ca	Cs	Lu	Sc
		3,88	1,31	1,23	1,09	1,08	1,02	1,00	1,00	0,99	0,98	0,95	0,95	0,94	0,90
		Zn	Sr	Sm	La	Fe	Sb	Ta	As	Ba	Nd	Ce	Eu	Br	Cr
		0,82	0,79	0,77	0,68	0,68	0,64	0,64	0,63	0,63	0,63	0,60	0,54	0,51	0,15
Саянск	2018	**Au**	**Zn**	**Co**	**Ba**	**Tb**	Sr	Ag	Ca	Sm	La	Lu	Ce	Br	Eu
		3,64	**2,28**	**1,64**	**1,61**	**1,60**	1,03	1,00	0,97	0,92	0,89	0,88	0,86	0,85	0,81
		Nd	Yb	Sc	Ta	Hf	Rb	Na	Fe	Th	U	As	Cs	Sb	Cr
		0,75	0,67	0,65	0,64	0,63	0,62	0,59	0,58	0,53	0,31	0,29	0,29	0,23	0,15
Свирск	2018	**Sb**	**As**	**Ta**	**Ag**	Zn	U	Au	Tb	Sr	Hf	Ca	Nd	Br	Rb
		10,27	**8,31**	**3,26**	**1,79**	1,41	1,24	1,24	1,23	1,05	1,05	1,03	1,02	1,01	0,98
		Lu	Cs	Co	Sc	Th	Ce	Yb	Ba	Fe	Na	La	Cr	Sm	Eu
		0,95	0,92	0,91	0,76	0,76	0,66	0,64	0,63	0,57	0,49	0,48	0,42	0,37	0,22
Зима	2018	**Tb**	**Br**	**Ta**	**Au**	**Zn**	**Na**	Th	Hf	Ce	U	Sr	Co	As	Sc
		2,42	**2,24**	**1,97**	**1,94**	**1,69**	**1,68**	1,21	1,21	1,16	1,09	1,08	1,07	1,06	1,04
		Sm	Ag	Ca	Yb	Ba	La	Fe	Rb	Eu	Lu	Cr	Sb	Cs	Nd
		1,02	1,00	1,00	1,00	0,90	0,82	0,74	0,65	0,61	0,59	0,40	0,36	0,35	0,31
Тунка	2014	**U**	Rb	Nd	Ba	Ca	Co	Zn	Ag	Au	Sr	Ta	Tb	Sm	Cs
		2,54	1,27	1,25	1,19	1,14	0,94	0,83	0,81	0,75	0,71	0,65	0,58	0,57	0,56
		Ce	Th	Na	La	Lu	Sb	Hf	Fe	Sc	As	Yb	Eu	Br	Cr
		0,54	0,48	0,44	0,41	0,41	0,40	0,38	0,37	0,36	0,24	0,20	0,12	0,11	0,11
Усть-Баргузин	2016	**Au**	**La**	**Tb**	**Ce**	**Nd**	**Sm**	**Ba**	**Th**	**U**	**Eu**	**Sr**	**Na**	**Ta**	**Rb**
		29,66	**4,90**	**4,72**	**3,65**	**3,05**	**2,81**	**2,56**	**2,47**	**2,30**	**2,27**	**2,12**	**2,01**	**1,93**	**1,83**
		Cs	**Fe**	**Lu**	Sc	Co	Ca	Yb	Hf	Ag	Zn	Cr	Br	Sb	As
		1,81	**1,77**	**1,77**	1,49	1,44	1,15	1,06	1,01	1,00	0,88	0,66	0,53	0,42	0,29

Продолжение табл. 2.12

Населенный пункт	Год	Геохимичексий ряд													
Закаменск	2017	Cs	Ta	Rb	Nd	Sr	Ca	Ba	Tb	La	Sm	Sc	Zn	Sb	Eu
		35,10	4,07	3,23	2,80	2,17	2,06	2,02	1,74	1,68	1,64	1,60	1,48	1,47	1,37
		Ce	Cr	Fe	Yb	Lu	Ag	Na	Hf	Th	Au	Co	U	As	Br
		1,26	1,21	1,20	1,11	1,05	1,00	0,97	0,92	0,85	0,75	0,70	0,45	0,31	0,30
Северобайкальск	2017	Ta	Lu	Th	Nd	Yb	Hf	Ce	La	Eu	Sc	Sm	Cr	Fe	Tb
		6,63	2,42	2,29	2,13	2,04	1,99	1,72	1,55	1,50	1,43	1,41	1,35	1,31	1,30
		Co	Cs	Sb	Ag	Ca	Ba	Rb	Sr	Na	Au	Zn	As	U	Br
		1,29	1,16	1,07	1,00	1,00	0,91	0,91	0,84	0,83	0,65	0,63	0,37	0,31	0,26
Нижнеангарск	2017	La	Ta	Tb	Sm	Co	Ce	Yb	Eu	Nd	Lu	Ba	Rb	Zn	Cr
		4,33	3,02	2,86	2,38	2,35	2,34	1,91	1,73	1,69	1,53	1,23	1,15	1,03	1,02
		Ag	Hf	Ca	Th	Au	Cs	Sr	Sc	Na	Sb	Fe	Br	U	As
		1,00	0,94	0,93	0,91	0,87	0,86	0,85	0,70	0,70	0,67	0,60	0,42	0,31	0,29
Улан-Удэ	2014	Cs	U	Ce	La	Nd	Sr	Hf	Th	Sc	Fe	Na	Au	Ca	Lu
		2,06	1,95	1,65	1,50	1,49	1,47	1,43	1,34	1,22	1,21	1,17	1,16	1,13	1,00
		Ag	Ta	Sm	Ba	Br	Sb	Cr	Co	Yb	Zn	Tb	As	Eu	Rb
		1,00	0,99	0,98	0,96	0,89	0,87	0,72	0,64	0,58	0,38	0,33	0,29	0,08	0,03
Чита	2014	Cs	U	Hf	Th	Br	Sr	Nd	Zn	La	Ce	Eu	Lu	Yb	Ca
		3,42	2,50	1,93	1,88	1,71	1,65	1,62	1,54	1,43	1,40	1,31	1,18	1,14	1,13
		Na	Au	Ag	Ba	Sb	Rb	Fe	Sm	Co	Sc	Ta	Tb	As	Cr
		1,13	1,05	1,00	0,99	0,99	0,91	0,90	0,85	0,82	0,82	0,64	0,47	0,29	0,11
Краснокаменск	2014	U	Cs	As	Br	Sr	Th	Ta	Hf	Ca	Ba	Ag	Na	Co	Rb
		8,66	2,69	2,06	1,79	1,57	1,49	1,28	1,10	1,04	1,02	1,00	1,00	0,99	0,98
		Zn	Ce	Yb	La	Lu	Sc	Au	Eu	Fe	Sb	Sm	Nd	Tb	Cr
		0,87	0,84	0,83	0,75	0,66	0,64	0,61	0,59	0,55	0,40	0,34	0,34	0,33	0,15
Калга	2018	U	Na	As	Th	Cs	Nd	Ag	Sb	Zn	Co	Ce	La	Cr	Au
		5,90	4,02	3,70	3,49	2,80	2,05	2,00	1,77	1,67	1,66	1,59	1,45	1,34	1,30
		Br	Tb	Yb	Sc	Hf	Ta	Sr	Fe	Lu	Ca	Sm	Eu	Ba	Rb
		1,20	1,19	1,16	1,15	1,13	1,09	1,02	1,00	0,94	0,91	0,89	0,86	0,74	0,47
Тайна	2018	Na	As	Ta	Sb	U	Cs	Ag	Th	Cr	Au	Yb	Zn	Sc	Tb
		10,75	6,61	3,16	3,14	2,88	2,34	2,00	1,95	1,32	1,30	1,28	1,22	1,15	1,09
		Lu	Fe	Sm	Hf	Ce	Rb	Ba	Nd	Ca	La	Eu	Sr	Co	Br
		1,09	1,02	1,02	0,95	0,91	0,90	0,77	0,73	0,72	0,66	0,57	0,47	0,39	0,35
Уровские Ключи	2018	Th	Ag	As	U	Au	Sb	Ca	Zn	Cr	Nd	Na	Ba	Sm	Cs
		2,37	2,00	1,75	1,46	1,30	1,23	1,08	1,02	0,94	0,91	0,83	0,82	0,80	0,72
		Ta	Sr	Tb	Sc	Co	Rb	Fe	Yb	Eu	La	Br	Lu	Ce	Hf
		0,67	0,67	0,67	0,57	0,56	0,53	0,40	0,38	0,36	0,36	0,29	0,24	0,21	0,21
Нерчинский Завод	2018	As	Sb	Zn	U	Cs	Th	Ag	Ce	Tb	Au	Sm	Sc	Eu	Fe
		12,76	7,18	5,07	3,46	3,41	2,37	2,00	1,66	1,39	1,30	1,23	1,15	1,15	1,05
		Ca	La	Cr	Ba	Nd	Lu	Hf	Ta	Na	Yb	Rb	Br	Co	Sr
		0,95	0,95	0,94	0,93	0,91	0,80	0,67	0,67	0,64	0,58	0,56	0,33	0,24	0,06
Горный Зерентуй	2018	As	Sb	Ag	Zn	U	Th	Nd	Cs	Lu	Sm	Au	Cr	Ce	Yb
		77,13	54,82	10,39	8,26	2,65	2,37	1,75	1,57	1,34	1,34	1,30	1,23	1,19	1,03
		Fe	La	Ca	Sc	Ta	Tb	Br	Eu	Na	Rb	Co	Sr	Ba	Hf
		0,99	0,95	0,88	0,85	0,67	0,67	0,63	0,61	0,43	0,42	0,40	0,36	0,30	0,30
Газимурский Завод	2018	As	U	Nd	Ta	Sb	Cs	Ce	Hf	Lu	Sc	La	Fe	Cr	Sm
		14,26	12,78	10,12	7,83	6,48	4,88	4,63	4,53	3,94	3,54	3,53	3,38	3,17	2,90
		Eu	Yb	Zn	Na	Ag	Th	Au	Ba	Sr	Ca	Rb	Co	Br	Tb
		2,89	2,81	2,44	2,39	2,00	1,45	1,30	1,26	1,16	0,93	0,89	0,78	0,71	0,67
Ямкун	2018	Cs	Th	Rb	U	As	Zn	Ag	Sb	Cr	Au	Ce	Nd	Eu	Tb
		27,73	6,52	4,28	3,16	2,85	2,10	2,00	1,99	1,50	1,30	1,14	1,10	1,05	1,02
		La	Ca	Sc	Sr	Fe	Hf	Ta	Lu	Na	Ba	Yb	Co	Br	Sm
		0,85	0,84	0,82	0,80	0,78	0,68	0,67	0,63	0,49	0,47	0,45	0,36	0,33	0,08

Продолжение табл. 2.12

Населенный пункт	Год	Геохимичексий ряд													
Благовещенск	2013	Ta	Tb	Na	Th	Cs	Hf	La	Rb	Ce	Lu	Ba	Eu	Br	Sb
		6,49	3,35	3,06	2,42	2,28	2,15	2,12	1,89	1,75	1,75	1,72	1,59	1,57	1,41
		Fe	Au	Co	Zn	Sr	Sc	As	Sm	Cr	Ag	Ca	Yb	Nd	U
		1,39	1,38	1,37	1,33	1,22	1,17	1,16	1,07	1,07	1,00	0,89	0,69	0,34	0,31
Тында	2017	Ba	Sr	U	Zn	Ca	Rb	La	Ce	Sm	Hf	Nd	Sb	Cr	Ag
		6,77	2,78	2,35	2,17	1,93	1,53	1,32	1,28	1,26	1,11	1,10	1,07	1,05	1,00
		Co	Th	Cs	Lu	Fe	Na	Eu	Sc	Ta	Tb	Au	Yb	As	Br
		0,99	0,94	0,91	0,89	0,85	0,84	0,81	0,73	0,72	0,65	0,64	0,40	0,29	0,13
Хабаровск	2015	U	Nd	Cs	Tb	La	Th	Rb	Zn	Hf	Au	Eu	Ba	Ce	Lu
		3,24	2,66	2,49	2,02	1,99	1,87	1,85	1,74	1,73	1,72	1,61	1,50	1,47	1,45
		Sm	Co	Yb	Na	Sr	Ag	Ca	As	Sc	Fe	Ta	Sb	Br	Cr
		1,41	1,21	1,18	1,10	1,07	1,00	0,98	0,90	0,89	0,73	0,64	0,63	0,55	0,04
Комсомольск-на-Амуре	2015	Tb	Nd	La	Eu	Sm	Ce	Cs	Cr	Lu	Rb	As	Zn	Ba	Ta
		4,16	3,78	3,08	2,88	2,48	2,37	1,95	1,70	1,61	1,48	1,45	1,42	1,42	1,36
		Yb	Co	Au	Hf	Ag	Th	Sr	Fe	Na	Ca	Sc	Sb	U	Br
		1,23	1,14	1,11	1,06	1,00	0,98	0,88	0,88	0,81	0,79	0,73	0,69	0,34	0,25
Якутск	2016	U	Na	Tb	Th	Zn	Sr	Nd	Ag	Lu	As	Rb	Cs	Ca	Co
		2,43	1,65	1,56	1,25	1,10	1,04	1,04	1,00	0,89	0,86	0,82	0,82	0,79	0,77
		La	Br	Ta	Au	Ba	Ce	Hf	Fe	Sc	Eu	Yb	Sm	Sb	Cr
		0,69	0,65	0,64	0,61	0,60	0,56	0,55	0,54	0,54	0,52	0,44	0,35	0,18	0,12
Нерюнгри	2017	Ce	Ta	Ba	Th	La	Hf	Tb	Sm	Nd	Zn	Eu	Sr	Co	Lu
		3,92	2,74	2,66	2,34	2,26	2,13	1,88	1,82	1,77	1,57	1,56	1,55	1,48	1,40
		Sc	Na	Sb	Cr	Fe	Ca	Yb	Ag	Rb	Au	Cs	U	As	Br
		1,30	1,27	1,26	1,20	1,19	1,14	1,01	1,00	0,99	0,79	0,43	0,31	0,29	0,09
Владивосток	2015	Ta	Hf	Sb	Nd	Tb	Eu	Na	Lu	Sc	Fe	Cs	Th	La	Ce
		17,09	6,14	4,86	4,42	4,40	4,36	4,05	4,02	3,69	3,64	3,49	3,41	3,33	3,19
		Yb	Sm	As	U	Cr	Ba	Br	Rb	Zn	Ag	Ca	Co	Sr	Au
		3,15	3,11	2,69	2,15	1,54	1,51	1,39	1,28	1,06	1,00	0,94	0,88	0,67	0,61
Степногорск	2015	U	Ta	Au	Br	As	Co	Sr	Th	Cr	Rb	Zn	Yb	Sb	Ag
		5,58	3,86	2,05	1,93	1,83	1,68	1,49	1,28	1,26	1,17	1,10	1,05	1,01	1,00
		Sc	Fe	Ba	Na	La	Ce	Eu	Lu	Nd	Tb	Cs	Hf	Sm	Ca
		0,95	0,66	0,63	0,57	0,51	0,48	0,44	0,37	0,34	0,33	0,32	0,29	0,23	0,20
Экибастуз	2011	Br	U	Co	Sr	Au	Na	As	Sc	Ag	Ca	Hf	Zn	Ba	Cr
		6,58	6,21	2,87	1,85	1,84	1,70	1,28	1,24	1,00	1,00	0,90	0,85	0,82	0,77
		Fe	Cs	Ta	Th	Ce	La	Tb	Yb	Eu	Lu	Sb	Rb	Nd	Sm
		0,76	0,68	0,64	0,58	0,57	0,56	0,45	0,43	0,43	0,41	0,40	0,37	0,34	0,32
Тараз	2013	Au	U	Ta	As	Br	Sr	Cs	Th	Co	Ag	Tb	Na	Rb	Lu
		9,55	5,84	5,63	4,19	3,09	2,53	2,30	2,07	1,70	1,67	1,55	1,48	1,43	1,34
		Fe	Sc	Yb	Nd	Ce	Hf	Cr	La	Eu	Sb	Ba	Ca	Zn	Sm
		1,27	1,23	1,12	1,08	1,01	1,01	1,01	0,98	0,97	0,96	0,88	0,84	0,74	0,44
Павлодар	2011	Cr	Br	U	Na	Co	Au	Sr	Sc	Cs	Hf	Fe	Th	Ag	Rb
		7,16	4,96	3,09	2,09	2,08	1,84	1,22	1,19	1,13	1,07	1,05	1,01	1,00	0,96
		Ba	Ca	La	As	Ce	Ta	Eu	Zn	Sb	Sm	Yb	Nd	Tb	Lu
		0,90	0,88	0,86	0,83	0,67	0,64	0,60	0,54	0,43	0,41	0,39	0,34	0,33	0,31
Актобе	2013	Cr	Rb	As	Br	U	Sr	Cs	Ag	Hf	Fe	Na	Ca	Sc	Co
		17,33	1,82	1,59	1,36	1,34	1,24	1,08	1,00	0,99	0,92	0,91	0,82	0,80	0,80
		Ta	Au	Ba	Th	Sb	Eu	Nd	Lu	Yb	La	Zn	Ce	Tb	Sm
		0,64	0,61	0,57	0,53	0,48	0,46	0,46	0,43	0,43	0,39	0,37	0,37	0,33	0,27
Усть Каменогорск	2011	Na	Br	Sb	Ta	Au	As	U	Zn	Ag	Cs	Sr	Ca	Tb	Co
		6,31	4,14	3,92	3,72	3,61	2,85	2,71	2,18	1,67	1,15	1,12	1,06	0,83	0,81
		Rb	Sc	Hf	Fe	Ba	Th	Yb	La	Ce	Lu	Nd	Eu	Cr	Sm
		0,78	0,68	0,63	0,59	0,59	0,50	0,47	0,46	0,45	0,43	0,34	0,32	0,28	0,21

2.4.5. Корреляционный и кластерный анализы

Для выявления корреляционных связей между элементами в программе Statistica рассчитаны коэффициенты парной и множественной корреляции в совокупной выборке (N=1688) с использованием корреляционного и кластерного анализов. Корреляционная матрица содержаний макро- и микроэлементов, полученных методом ИНАА, представлена в табл. 2.13.

Таблица 2.13 – Корреляционные связи химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий (N=1688)

	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
Na	1,00																											
Ca	-0,12	1,00																										
Sc	**0,59**	0,05	1,00																									
Cr	**0,25**	**-0,26**	**0,48**	1,00																								
Fe	0,24	0,13	**0,61**	**0,41**	1,00																							
Co	0,04	-0,10	0,06	**0,27**	0,09	1,00																						
Zn	-0,10	0,12	-0,07	-0,12	-0,07	0,20	1,00																					
As	0,17	**-0,40**	0,10	**0,31**	0,19	0,10	0,02	1,00																				
Br	**0,27**	**-0,30**	-0,06	0,11	-0,13	0,03	-0,23	**0,56**	1,00																			
Rb	-0,14	-0,13	-0,01	0,01	-0,08	-0,07	0,05	-0,19	-0,22	1,00																		
Sr	0,18	0,20	0,09	0,03	-0,07	0,15	0,12	0,24	**0,30**	**-0,28**	1,00																	
Ag	-0,03	-0,01	-0,18	-0,15	-0,04	0,10	0,15	**0,35**	0,09	-0,01	0,10	1,00																
Sb	0,08	0,14	**0,33**	**0,38**	**0,34**	0,06	0,20	**0,31**	0,08	0,06	0,00	0,16	1,00															
Cs	**0,31**	0,10	**0,33**	-0,05	0,17	-0,18	-0,18	0,00	0,05	**0,46**	0,10	0,03	0,14	1,00														
Ba	-0,16	**0,33**	0,08	0,06	0,20	0,18	**0,40**	**-0,25**	**-0,37**	0,05	-0,04	-0,16	0,15	-0,03	1,00													
La	0,19	**0,26**	**0,37**	0,00	**0,35**	0,18	**0,28**	**-0,30**	**-0,41**	0,19	-0,11	-0,12	-0,03	**0,30**	**0,59**	1,00												
Ce	**0,30**	0,21	**0,54**	0,13	**0,42**	0,17	**0,33**	-0,18	**-0,39**	0,12	0,04	-0,09	0,03	**0,29**	**0,50**	**0,86**	1,00											
Nd	0,07	0,17	0,23	-0,01	**0,25**	-0,04	0,14	**-0,28**	**-0,48**	0,21	-0,15	-0,02	-0,03	**0,28**	**0,44**	**0,75**	**0,65**	1,00										
Sm	0,18	0,23	**0,41**	0,20	**0,32**	0,01	0,15	-0,24	**-0,36**	0,10	-0,08	**-0,28**	0,11	0,21	**0,61**	**0,72**	**0,63**	**0,69**	1,00									
Eu	0,14	0,24	**0,40**	-0,03	**0,37**	0,12	0,21	-0,23	**-0,37**	0,23	-0,18	-0,13	0,11	**0,33**	**0,60**	**0,84**	**0,69**	**0,64**	**0,74**	1,00								
Tb	**0,29**	-0,08	**0,27**	0,16	0,23	0,17	**0,27**	-0,04	-0,20	0,13	-0,19	0,03	0,05	0,07	**0,41**	**0,60**	**0,60**	**0,58**	**0,70**	**0,60**	1,00							
Yb	**0,32**	0,06	**0,62**	0,15	**0,43**	0,15	0,01	0,03	-0,20	0,09	-0,15	-0,11	0,17	**0,30**	0,24	**0,66**	**0,62**	**0,53**	**0,62**	**0,75**	**0,54**	1,00						
Lu	**0,32**	0,03	**0,53**	0,22	**0,46**	0,13	0,14	-0,07	**-0,34**	0,17	-0,23	-0,10	0,22	**0,28**	**0,35**	**0,73**	**0,68**	**0,67**	**0,71**	**0,67**	**0,70**	**0,75**	1,00					
Hf	**0,57**	0,16	**0,74**	0,20	**0,44**	0,03	0,03	-0,04	-0,14	0,11	0,04	-0,17	0,20	**0,46**	0,16	**0,56**	**0,70**	**0,37**	**0,43**	**0,53**	**0,37**	**0,59**	**0,64**	1,00				
Ta	0,23	0,07	**0,48**	0,20	**0,38**	0,02	0,06	0,14	-0,12	0,15	0,04	0,20	**0,44**	**0,26**	0,19	**0,30**	**0,38**	**0,37**	**0,37**	**0,38**	**0,35**	**0,38**	**0,42**	**0,43**	1,00			
Au	-0,17	-0,06	-0,19	-0,19	**-0,33**	0,17	0,09	0,03	**0,28**	-0,11	0,17	0,16	0,08	-0,06	-0,14	**-0,31**	**-0,30**	**-0,39**	-0,23	-0,22	-0,15	**-0,26**	**-0,34**	**-0,27**	-0,17	1,00		
Th	**0,48**	-0,04	**0,61**	0,17	**0,34**	-0,03	0,04	0,05	-0,03	0,08	0,15	-0,15	0,05	**0,34**	0,02	**0,42**	**0,62**	**0,26**	**0,30**	**0,35**	**0,35**	**0,47**	**0,51**	**0,67**	**0,39**	**-0,28**	1,00	
U	**0,34**	-0,13	0,07	-0,15	-0,05	0,05	0,09	**0,27**	**0,28**	-0,11	0,21	0,18	-0,16	0,10	**-0,29**	-0,04	0,06	-0,01	**-0,32**	-0,18	-0,13	0,01	-0,05	0,14	-0,02	-0,01	**0,26**	1,00

Примечание: красным цветом выделены значимые ранговые коэффициенты корреляции Спирмена химических элементов на уровне вероятности 95 %.

По данным корреляционной матрицы, наиболее сильная положительная корреляционная связь отмечается для группы РЗЭ ($|R_{xy}|$ >0,7), умеренная отрицательная – Br с Ca, Ba, РЗЭ; Au с Fe, Ba, РЗЭ, Hf. Обращают на себя внимание другие особенности парной корреляции элементов: положительная умеренная связь макроэлемента Na (при 0,30 < $|R_{xy}|$ < 0,49) с Cs, РЗЭ (Ce, Tb, Lu), Th, U и положительная средняя (при 0,50 < $|R_{xy}|$ < 0,69) с Sc и Hf;

положительная умеренная связь Sc с Cr, Sb, РЗЭ, Ta, Th, средняя – с Fe и сильная – с Hf; положительная умеренная связь Sb с Sc, Cr, Fe, As, Ta.

Проведен кластерный анализ, задача которого – разбить множество химических элементов на группы, где объединяются элементы с наивысшими значениями меры сходства (парные коэффициенты корреляции Пирсона r) (Михальчук, Язиков, 2014).

Графический результат кластерного анализа, проведенного по значениям содержаний химических элементов в совокупной выборке, полученных методом ИНАА, представлен в виде дендрограммы (рис. 2.21).

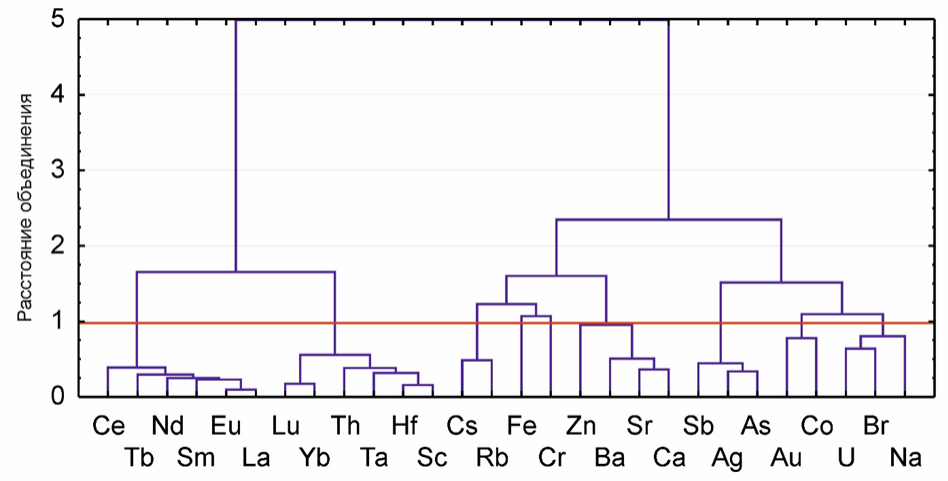


Рис. 2.21. – Дендрограмма корреляционной матрицы спектра химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий (Метод Варда, 1-Pearson r $_{(0,05)}$ = 0,97; 1688 проб).

Дендрограмма показала, что существуют несколько групп элементов, образующих значимые ассоциации: 1) U-Br-Na, 2) Au-Co, 3) Sb-Ag-As, 4) Zn-Ba-Sr-Ca, 5) Cs-Rb, 6) тяжелые РЗЭ-Th-Ta-Hf-Sc, 7) легкие и средние РЗЭ. Выделенные ассоциации элементов объединяются в группы по характерным геохимическим свойствам: литофильные (Cs-Rb, РЗЭ, Hf-Ta-Th), халькофильные (Sb-Ag-As); биофильные (Au-Co, Ba-Sr-Ca, Na-Br).

По поведению в зоне гипергенеза и по биофильности Cs близок к Rb, оба часто отражают фактор петрофонда. Преобладает минеральная форма. Cs и Rb являются неуглефильными элементами (Юдович, Кетрис, 2006).

РЗЭ тесно связаны между собой, имеют геохимическое сходство, хотя между легкими и тяжелыми РЗЭ есть различия в кларках. Тяжелые РЗЭ хуже гидролизуются при более высоких pH, могут выноситься из профиля выветривания в составе растворимых комплексов, тогда как легкие РЗЭ способны накапливаться в корах выветривания. Растения при почвенном питании извлекают только растворенные РЗЭ, что также отражается на их биофильности. В терригенной золе углей накапливаются легкие РЗЭ, в малозольных углях – тяжелые РЗЭ, тяжелые лантаноиды более углефильны.

Гафний (Hf) является геохимическим аналогом Zr и содержится в микроминеральной фазе в цирконах. Очень мелкие антигенные цирконы являются носителем Hf. В углях Hf коррелирует с количеством глинистого вещества. Фактором накопления Hf может быть специфика петрофонда. Твердофазная эмиссия Hf в атмосферу при сжигании углей не существенна, он остается в золошлаковых отходах ТЭС в дисперсном состоянии.

Торий (Th) неуглефильный элемент. В каменных углях Th содержится в минеральной форме в монаците, ксенотиме и цирконе. Накопление Th происходит в углях, обогащенных Zr, Hf, РЗЭ, связанных с корами выветривания, а также в угольных пластах с прослоями тонштейнов. При сжигании углей на ТЭС твердофазная эмиссия Th золоулавливанием выводится в шлак (Юдович, Кетрис, 2006).

Тантал (Ta) является не углефильным элементом. Носителем Ta в углях служит иллит. Доказано, что Ta на 100% входит в состав алюмосиликатов. Доминирует микроминеральная форма Ta, связанная с терригенным глинистым веществом. Установлена тесная корреляция кластогенных носителей Ta (рутила) с Zr, Hf (цирконом). Основным источником накопления Ta является фактор петрофонда. В углях Ta положительно коррелирует с Sc, Hf, Th, РЗЭ и другими элементами-примесями с постоянной валентностью, а также с зольностью. Содержания Ta в золошлаке и золе уноса угольных ТЭС практически одинаковы (Юдович, Кетрис, 2006).

2.4.6. Факторный и дискриминантный анализы

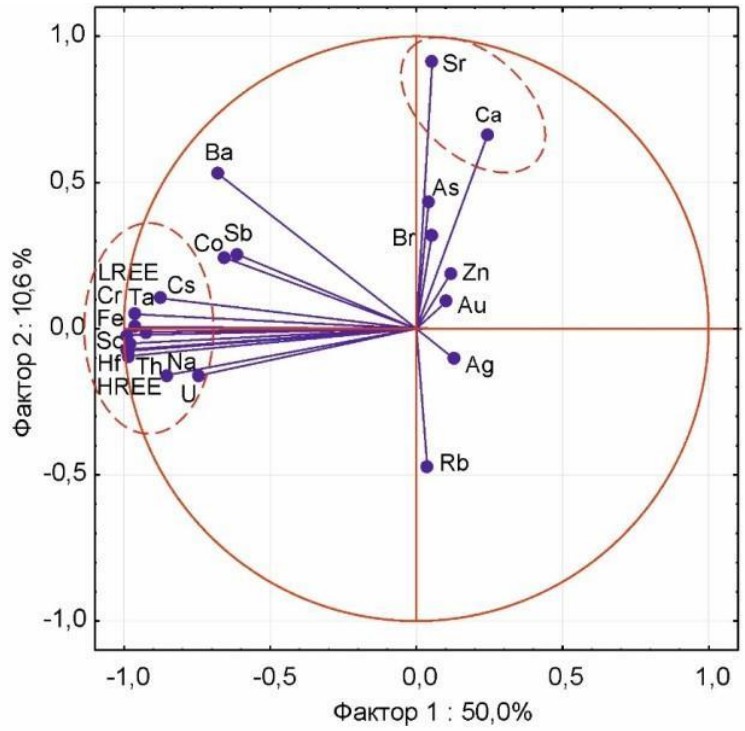
Дальнейшая математическая обработка данных проводилась с использованием факторного и дискриминантного анализов в программе Statistica. Факторный анализ выполнялся на основе корреляционной матрицы методом главных компонент (МГК) с вращением факторных осей «варимакс-вращение». Критическое значение уровня значимости принималось пятипроцентным. Гипотеза факторного анализа о существовании ограниченного числа скрытых факторов, через которые линейно выражаются все анализируемые переменные и в которых содержится вся значимая информация, соответствует определению парагенетических ассоциаций ХЭ, обусловленных единым геохимическим процессом, природным или техногенным источником их поступления.

Парагенетическая ассоциация ХЭ – это группа элементов, находящихся в природном объекте (листьях тополя), одинаково реагирующих на изменение параметров окружающей среды и характеризующихся сопряженностью и однонаправленностью изменения их содержаний в объекте исследования. Результаты факторного анализа на примере биогеохимической выборки г. Иркутска представлены на рис. 2.22.

Согласно рис. 2.21, высокие факторные нагрузки химических элементов распределились по трем факторам следующим образом.

Фактор Ф1 – наиболее весомый, составной, характеризуется крупной ассоциацией Na-Sc-Cr-Fe-Cs-РЗЭ-Ta-Th, в меньшей степени U, связанных с Ф1 положительной корреляционной связью. Источником данной ассоциации, судя по набору элементов и силе корреляционных связей, является фактор петрофонда, что согласуется с данными по содержанию и распределению ХЭ в компонентах окружающей среды: коренных породах, донных отложениях и почвах (Грицко, 2018; Китаев, Гребенщикова, 2014).

Фактор Ф2 – менее весомый, составной, характеризуется микро-ассоциацией Ca-Sr, связанной с Ф2 отрицательной корреляционной связью. Оба элемента являются высокобиогенными, обладают схожими свойствами.



Элемент	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
Na	**0,9**	0,20	-0,17
Ca	-0,2	**-0,76**	0,34
Sc	**1,0**	0,08	0,03
Cr	**1,0**	0,00	-0,06
Fe	**1,0**	0,02	-0,03
Co	0,7	-0,30	0,19
Zn	-0,1	0,00	**-0,84**
As	0,0	-0,45	0,03
Br	-0,1	-0,28	-0,20
Rb	0,0	0,38	0,46
Sr	-0,1	**-0,89**	-0,22
Ag	-0,1	0,01	0,43
Sb	0,6	-0,17	-0,41
Cs	**0,9**	-0,11	0,00
Ba	0,7	-0,55	0,00
LREE	**1,0**	-0,07	0,05
HREE	**1,0**	0,03	0,06
Hf	**1,0**	0,07	0,02
Ta	**0,9**	-0,01	0,06
Au	-0,1	0,00	-0,41
Th	**1,0**	0,06	0,03
U	**0,7**	0,16	0,00
Expl.Var	11,0	2,31	1,73
Prp.Totl	0,5	0,10	0,08

Рис. 2.22. – Двумерный график факторных нагрузок элементного состава листьев тополя в координатах Ф1, Ф2 (слева) и вращаемые факторные нагрузки в выбранной 3-факторной модели (справа) выборки г. Иркутска.

Фактор Ф3 – характеризуется микроэлементом Zn, связанным с Ф3 отрицательной корреляционной связью. Цинк избирательно накапливается в листьях тополя по безбарьерному типу (Дженбаев, Алексеенко, 2014).

Факторный анализ данных МГК применялся для статистической обработки базы данных ИНАА элементного состава золы листьев тополя большинства выборок исследуемых урбанизированных и горнорудных территорий Сибири, Дальнего Востока РФ и Казахстана.

В ряде работ (Перемитина, 2011; Перемитина, Ященко, 2014) рассматриваются методические вопросы обработки данных о состоянии природных объектов методами многомерного анализа на основе применения МГК в сочетании с методом пространственного анализа средствами ГИС. Методы МГК и дендрогеохимии позволяют получать ретроспективную информацию о радиоактивном загрязнении вследствие аварийных выбросов для организации радиоэкологического мониторинга окружающей среды.

Дискриминантный анализ, как известно, служит для выявления зависимостей между двумя и более группами по нескольким переменным одновременно. Задача данного анализа состоит в том, чтобы найти статистические зависимости (комбинации признаков), обеспечивающие различие между заранее выделенными группами объектов (Халафян, 2007).

В работе использовали канонический дискриминантный анализ, в котором классификационные функции вычисляются методом канонической корреляции. Количество функций определяется количеством значимых корней канонической корреляции. Корни канонического дискриминантного анализа аналогичны факторам в факторном анализе МГК, обычно их не более трех. Табличные данные с факторной структурой канонических переменных можно наглядно представить в виде графика (рис. 2.23).

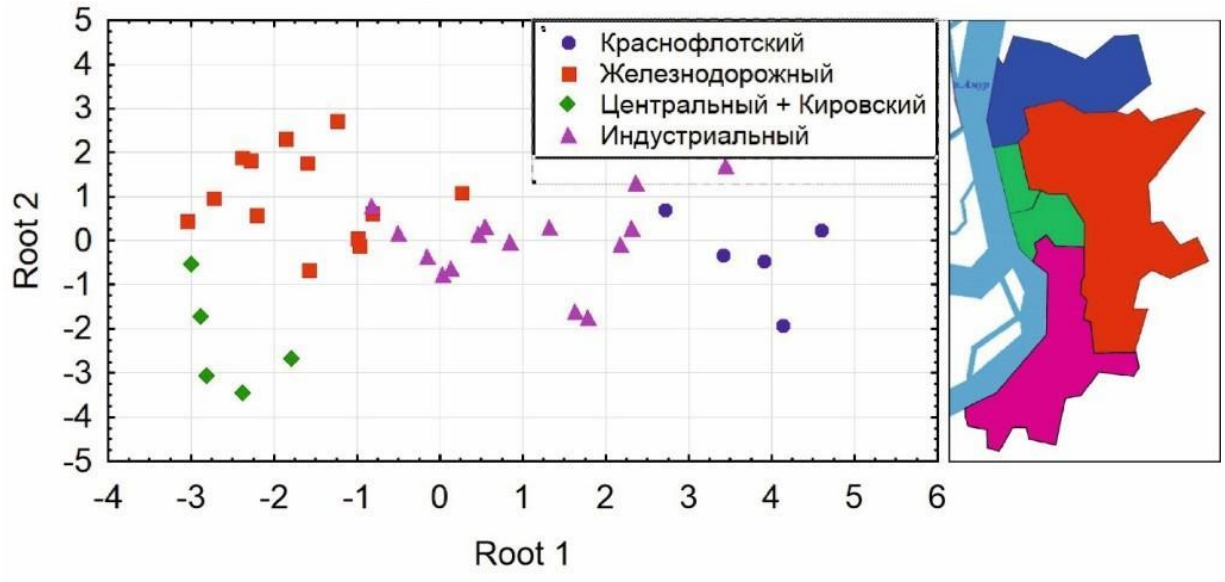


Рис. 2.23. – График распределения канонических значений (слева) элементного состава золы листьев тополя в пределах административных районов г. Хабаровска (справа).

В данном примере стояла задача изучить взаиморасположение четырех групп (выборок) проб листьев тополя, отобранных в разных административных районах Хабаровска, и проанализировать зависимости между ассоциациями химических элементов в них.

На графике видна форма групп и их положение. Корень 1 отделяет выборки Индустриального и Краснофлотского районов от других районов Хабаровска по содержанию Cs, Sm, Eu, Hf и Th. Именно в этих двух районах в основном сконцентрированы промышленные предприятия города, включая крупные ТЭЦ. Корень 2 разделяет выборки Железнодорожного, Центрального и Кировского районов по содержанию Sc, Nd, Tb, Au.

2.4.7. Использование интегральных показателей

Для интегральной оценки концентрационных свойств листьев тополя для каждой пробы и выборки территории населенных пунктов был рассчитан аддитивный геохимический показатель по формуле (1):

$$Agi = \frac{\Sigma Kc\ (>1{,}0)}{n}, \qquad (1)$$

где *Кс* – коэффициент концентрации элементов >1, n – число таких элементов.

Коэффициент концентрации химичексого элемента рассчитывался относительно медианы содержаний элементов совокупной выборки (N=1688) (Юсупов и др., 2016; 2018; 2019; 2021; Дорохова и др., 2020; Yusupov et. al., 2020). Использовалась формула расчета (2):

$$Kc = \frac{C}{Me} \qquad (2)$$

где *С* – содержание элемента в золе пробы листьев, мг/кг; *Ме* – среднее содержание элемента (медиана) в золе листьев проб в выборке территории населенного пункта либо в совокупной выборке (N=1688), мг/кг.

Для сопоставления результатов эколого-геохимической оценки территории, наряду с аддитивным геохимическим показателем, был рассчитан коэффициент биогеохимической трансформации *Zv* (3), предложенный сотрудниками кафедры геохимии ландшафтов и географии почв МГУ имени М. В. Ломоносова (Касимов и др., 2011; Сорокина, 2013, Власов, 2015):

$$Zv = \sum_{1}^{n_1} k_c + \sum_{1}^{n_2} k_p - (n_1 + n_2 - 1), \qquad (3)$$

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

Уровни интегрального показателя *Zv* и экологической опасности приведены согласно градации (Власов, 2015):

<15 – низкий, неопасный;

15-25 – средний, умеренно опасный;

25-35 – высокий, опасный;

35-45 – очень высокий, очень опасный;

>45 – максимальный, чрезвычайно опасный.

Важное значение имеет оценка концентрационных свойств биообъекта исследования в целом на конкретной территории, выполненная с помощью расчета (4) коэффициента Шоу (1969), применительно к задаче работы:

$$R = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{k_i}{K_i}\right), \quad (4)$$

где k_i – среднее содержание 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.

Очевидно, что данный коэффициент представляет собой усредненный коэффициент концентрации группы элементов в золе листьев тополя на определенной урбанизированной территории: 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.

Результат интегральной эколого-биогеохимической оценки на примере территории г. Хабаровска с использованием показателей *Agi* и *Zv* представлен на рис. 2.24. Судя по конфигурации ореолов относительно приоритетных источников выбросов в атмосферу, оба показателя сопоставимы и дают объективную оценку.

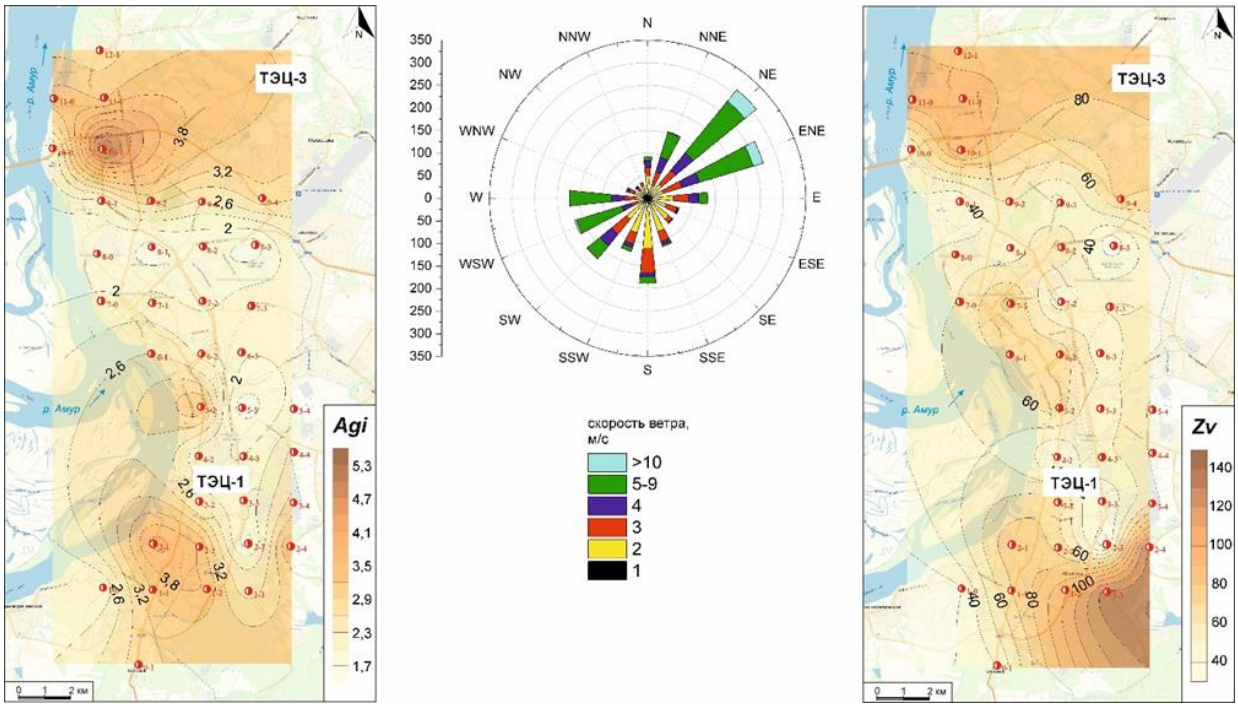


Рис. 2.24. – Эколого-биогеохимическая оценка территории г. Хабаровска по интегральным биогеохимическим показателям Agi (слева) и Zv (справа).

Дифференциация населенных пунктов на территории азиатской части России и северо-востока Казахстана по аддитивному геохимическому показателю (*Agi*), коэффициенту биогеохимической трансформации (*Zv*) и геохимическому коэффициенту Шоу (*R*), рассчитанных по содержанию химических элементов в золе листьев тополя, представлена на рис. 2.25.

В целом все три интегральных показателя демонстрируют схожую картину дифференциации населенных пунктов. Максимальный уровень значений трех интегральных показателей выявлен в населенных пунктах Каргасок, Закаменск, Усть-Баргузин, Гремячинск, Владивосток. Эколого-геохимическое состояние этих территорий определяется главенствующими естественно-природными условиями с их техногенной трансформацией. По аддитивному геохимическому показателю (*Agi*) в группу с максимальным уровнем значений вошли города Экибастуз и Усть-Каменогорск в Казахстане (рис. 2.25 А). По коэффициенту биогеохимической трансформации (*Zv*) в группу с максимальными значениями добавились г. Рубцовск в Алтайском крае и г. Улан-Удэ в Республике Бурятия (рис. 2.25 Б).

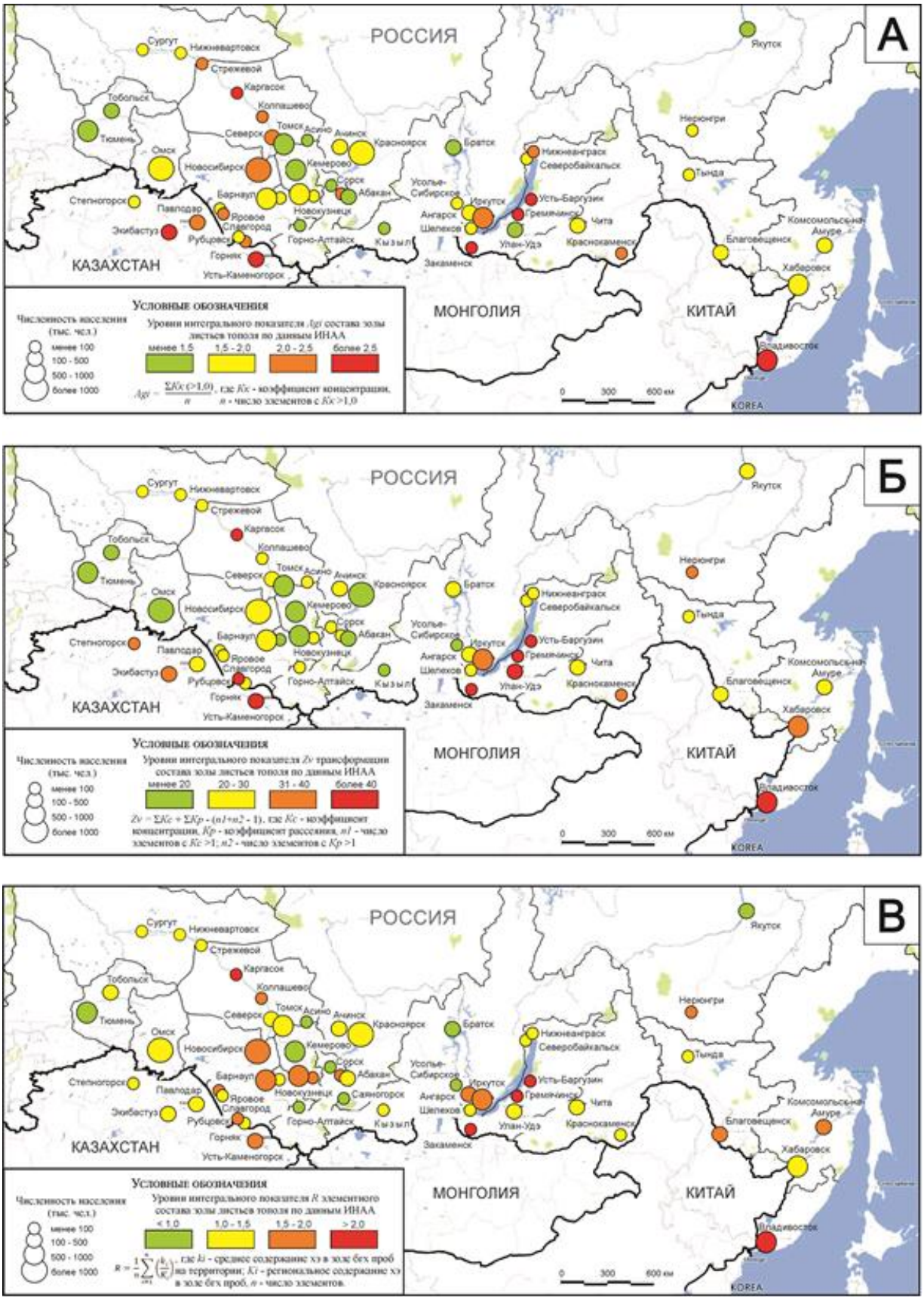


Рис. 2.25. – Интегральная эколого-биогеохимическая оценка урбанизированных территорий с использованием интегральных показателей Agi (А), Zv (Б), R (В) в период 2013-2018 гг.

2.4.8. Отображение результатов на картосхемах

Завершается обработка результатов биогеохимических исследований построением моноэлементных карт содержания химических элементов в листьях тополя и карт распределения интегральных (суммарных) показателей: аддитивного геохимического показателя (*Agi*), показателя биогеохимической трансформации (*Zv*) и коэффициента Шоу (*R*). Карты составляются с целью отображения структуры АГП компонентов природной среды и эколого-геохимического состояния территории в пространстве.

Основными принципами построения и интерпретации эколого-геохимических карт регионального масштаба являются (Гуляева, 2002):

иерархический подход (определяет выбор масштаба картирования, количество опробуемых компонентов окружающей среды и аналитический комплекс изучения объектов исследования);

представление о пространственном расположении различных типов хозяйственного использования территорий (функциональное зонирование населенных пунктов выявляет источники техногенного воздействия и определяет потенциальную экологическую опасность размещения объектов производственной деятельности, энергетики, транспорта и др.);

учет ландшафтной неоднородности территорий изучения (фоновая дифференциация характеризует базовое эколого-геохимическое состояние территории до начала техногенного воздействия).

Технология составления таких карт включает создание обязательных тематических слоев: топографической основы, природно-хозяйственной характеристики территории, распределения химических элементов и состава АГП, эколого-геохимической оценки территории.

В качестве составных элементов карты (картосхемы) выступают три типа изображений: карта-основа, карта исходных данных (карта фактов) и карта изолиний параметров. Карта-основа – это плоское изображение, векторное или растровое, совмещающее слои топографической основы и

природно-хозяйственной инфраструктуры (функционального зонирования) территории, импортированное в виде графического файла.

Источником получения карты-основы служила программа SASplanet. Достоинством данной утилиты является возможность открытого получения высококачественных топографических карт практически на любую территорию из сервисов – Google, Яндекс, Bing и др. Удобство работы в этой программе состоит в наличие большого набора слоев, возможности масштабирования, редактирования и экспорта выбранного фрагмента карты в другие форматы для дальнейшего использования на любых устройствах.

Карты исходных данных или карты фактов создавались на качественных спутниковых снимках на сервисе Google Earth. Эти снимки служат для представления точечных данных в виде специальных символов с текстовыми подписями или без них. Преимущество работы в данной программе состоит в наглядном отображении земной поверхности, в работе с координатной сеткой, позволяющей создавать равномерную площадную сеть опробования в заданном масштабе, оперативном поиске участка территории, в определении расстояний между заданными точками.

Построение карт изолиний параметров производилось в программе Surfer. В дополнение к традиционным средствам управления режимами вывода изолиний, рамок координатной сетки, легенды, в ней реализована возможность раскраски карты путем заливки элементов различным цветом. Работа программы Surfer основана на трех базовых функциональных блоках: построение цифровых моделей поверхностей; вспомогательные операции с цифровыми моделями поверхностей; визуализация поверхностей.

Цифровые значения, по которым строится карта в изолиниях, вводятся в программу в виде таблицы, в которой каждая строка содержит три элемента: X, Y – координаты точки наблюдения (относительные или прямоугольные) и Z – картируемая характеристика, в нашем случае это содержание химического элемента, коэффициент концентрации (*Кс*) или значения интегральных геохимических показателей.

Цифровые модели поверхности в программе Surfer представляются в виде набора значений в узлах прямоугольной регулярной сетки, вычисленных на основе данных расположения фактических точек сети опробования (узлов нерегулярной сетки), путем интерполяции двумерных функций. Для построения изолиний использовался универсальный алгоритм интерполяции «кригинг». Наложение всех изображений и оформление карт (картосхем) производилось в графическом редакторе CorelDRAW.

2.5. Опытно-методические работы

2.5.1. Сравнение показателя зольности листьев тополя

Зольность является важным биогеохимическим показателем, который характеризует соотношение минеральных и органических веществ в растении. Зола – это минеральный остаток, который получается после удаления органических веществ. Он содержит ряд нелетучих зольных элементов (K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn и др.) (Брагина и др., 2014).

Величина зольности зависит от вида и возраста растения, от анализируемого органа, от сезона пробоотбора и от экологических условий произрастания (Ишимова, 2012). Показатель зольности растительности (в том случае, если ее не отмывали) позволяет получить представление о степени запыленности атмосферного воздуха, характеризуя газо- и пылепоглотительную способность вегетативных органов растений, а также тип техногенного воздействия на окружающую среду (Москаленко, 1991).

Изучено накопление химических элементов листьями древесной и кустарниковой растительности на примере территории г. Санкт-Петербурга. Определен показатель зольности мытых и немытых листьев 9 пород, включая род тополь (Уфимцева, Терехина, 2017; Terekhina, Ufimtseva, 2020).

У листьев тополя показатель зольности наибольший. Доказано, что многие химические элементы (Fe, Co, Cr, Ni, Ba, Pb) оседают на поверхности листьев с пылью и аэрозолями, от 15 до 64% их количества может быть смыто атмосферными осадками.

У листьев тополя значения показателя смытости составляет 21-28%. Листва тополя, вяза, липы накапливает больше пыли и химических элементов, чем другие виды городской древесной растительности, поэтому их рекомендуют использовать в озеленении территорий.

В нашем эксперименте после озоления материала немытых и мытых листьев тополя, отобранных на оживленных перекрестках и транспортных развязках г. Томска, золу взвешивали и рассчитывали показатель зольности как отношение массы золы к массе сухого вещества, приведенные к 100%. Результаты представлены в табл. 2.14.

Таблица 2.14 – Различие показателя зольности мытых и немытых листьев тополя на транспортных перекрестках г. Томска (Аксенова, 2018)

№ пробы	Место отбора проб	Зольность (%)		
		Немытые листья	Мытые листья	Δ
N-1	Пр-кт Комсомольский – пр-кт Фрунзе	17,2	12,9	4,3
N-2	Пр-кт Фрунзе – ул. Красноармейская	16,9	16,3	0,6
N-3	Пр-кт Ленина – ул. Учебная	15,6	12,9	2,7
N-4	Пр-кт Комсомольский – ул. Пушкина	14,1	13,2	0,9
N-5	Площадь Ленина	15,6	15,4	0,2
N-6	Пр-кт Мира – ул. Интернационалистов	26,6	16,1	10,5
N-7	Пр-кт Мира – ул. Ф. Мюниха	17,9	15,1	2,8
N-8	Пр-кт Ленина – ул. Дальне-Ключевская	19,1	14,4	4,7
N-9	Ул. Источная – Московский тракт	16,2	15,1	1,1
N-10	Ул. Суворова – Иркутский тракт	17,4	15,2	2,2
N-11	Ул. Беринга – ул. С. Лазо	16,8	14,9	1,9
Среднее		17,6	14,7	2,9

Абсолютная разница (Δ) межу показателями зольности немытых и мытых листьев составляет от 0,2% до 10%, в среднем – около 3%. Автомобильные перекрестки с наибольшей абсолютной разницей показателя зольности характеризуются большей запыленностью территории.

Среднее значение (медиана) показателя зольности немытых листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) на территории промышленных городов азиатской части России равно 18%. Аномально высокие значения зольности (более 30%) листьев тополя отмечаются в промышленных зонах городов с гетерогенным типом техногенного воздействия на окружающую среду.

2.5.2. Содержание элементов в немытых и мытых листьях

Содержание химических элементов в мытых и немытых листьях тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) на 11 перекрестках г. Томска приведено в табл. 2.15. Средние концентрации большинства элементов в немытых листьях превышают концентрации в мытых (рис. 2.26).

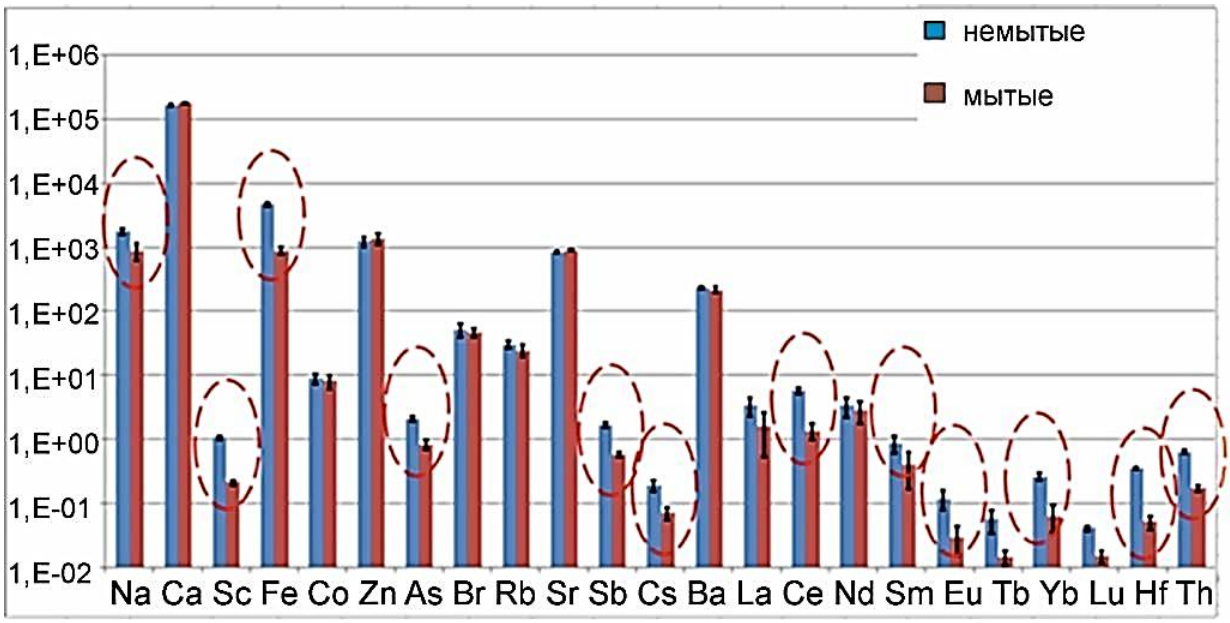


Рис. 2.26. – Средние содержания химических элементов (в мг/кг) в золе немытых и мытых листьев тополя на территории г. Томска (Аксенова, 2018).

Существенная разница в содержании химических элементов в мытых и немытых листьях тополя установлена для элементов Na, Sc, Fe, As, Sb, Cs, РЗЭ, Hf, Th. Они связаны преимущественно с металлогенным и гетерогенным типами техногенного воздействия на городскую среду и характеризуются выпадением металлической и минеральной пыли, абразивной крошки, аэрозолей в виде твердых частиц и накоплением на поверхности вегетативных органов растений (Москаленко, 1991).

Не отмечено существенного отличия в содержании биофильных элементов – Ca, Co, Zn, Br, Rb, Sr, Ba – в мытых и немытых листьях тополя. Их содержание в листьях тополя обусловлено биологическим поглощением из почвы либо преимущественно газовым техногенным типом воздействия (Br).

Таблица 2.15 – Содержания элементов (мг/кг) в мытых (числитель) и не мытых (знаменатель) листьях тополя на перекрестках г. Томска (Аксенова, 2018)

Элемент	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	N-7	N-8	N-9	N-10	N-11
Na, %	0,18 / 0,25	0,05 / 0,19	0,16 / 0,26	0,08 / 0,09	0,05 / 0,12	0,08 / 0,15	0,06 / 0,10	0,12 / 0,18	0,31 / 0,17	0,24 / 0,29	0,09 / 0,17
Ca, %	17,8 / 17,3	17,1 / 14,2	16,1 / 17,8	17,4 / 16,3	16,5 / 15,3	19,3 / 16,5	20,8 / 19,4	17,7 / 15,8	15,8 / 14,7	18,3 / 16,4	16,2 / 14,3
Sc	0,23 / 1,22	0,17 / 1,08	0,21 / 1,13	0,18 / 0,56	0,12 / 0,74	0,29 / 1,05	0,22 / 0,84	0,27 / 1,12	0,16 / 0,56	0,31 / 1,26	0,15 / 0,70
Fe, %	0,10 / 0,57	0,05 / 0,47	0,11 / 0,50	0,07 / 0,22	0,04 / 0,32	0,13 / 0,46	0,09 / 0,30	0,13 / 0,50	0,06 / 0,21	0,13 / 0,50	0,05 / 0,27
Co	20,9 / 19,7	7,99 / 6,57	22,8 / 19,8	7,29 / 8,01	2,73 / 4,79	10,1 / 8,80	9,95 / 10,2	7,87 / 6,39	4,54 / 5,01	10,9 / 13,0	6,76 / 9,94
Zn	344 / 357	2865 / 2258	714 / 430	1356 / 1204	759 / 495	925 / 1190	681 / 607	1864 / 1680	1774 / 1365	1781 / 1463	2969 / 2599
As	0,31 / 2,55	0,78 / 1,68	1,10 / 2,43	1,07 / 2,07	0,08 / 1,56	0,60 / 2,72	0,29 / 1,31	1,53 / 2,90	1,18 / 1,99	0,82 / 2,80	1,34 / 1,89
Br	55,9 / 42,7	24,8 / 37,2	96,4 / 128	24,4 / 29,9	21,3 / 26,8	45,9 / 129	43,0 / 51,0	55,3 / 23,7	64,0 / 75,0	87,8 / 102	41,4 / 57,7
Rb	41,7 / 39,9	12,2 / 30,3	64,5 / 37,2	22,5 / 18,3	47,1 / 35,4	24,0 / 28,6	21,5 / 28,3	11,0 / 10,2	22,0 / 18,9	52,6 / 43,3	29,9 / 52,2
Sr	839 / 826	1080 / 906	797 / 845	859 / 872	756 / 773	916 / 819	1032 / 1005	888 / 923	897 / 736	849 / 749	942 / 758
Sb	0,89 / 2,29	0,45 / 1,84	0,78 / 2,21	0,42 / 0,87	0,41 / 1,23	0,78 / 1,65	0,40 / 0,95	0,79 / 2,03	0,58 / 1,22	0,68 / 1,70	0,46 / 1,03
Cs	0,10 / 0,35	0,05 / 0,24	0,18 / 0,35	0,06 / 0,08	0,02 / 0,22	0,08 / 0,23	0,12 / 0,02	0,14 / 0,01	0,02 / 0,05	0,07 / 0,16	0,04 / 0,19
Ba	143 / 166	245 / 258	266 / 227	225 / 246	196 / 219	306 / 287	150 / 282	212 / 222	201 / 193	221 / 254	201 / 218
La	5,09 / 7,21	2,40 / 3,31	3,82 / 8,37	1,13 / 2,22	0,69 / 2,49	3,49 / 6,99	16,0 / 15,8	0,99 / 3,08	0,60 / 1,81	1,56 / 4,24	1,10 / 2,82
Ce	3,57 / 5,68	1,17 / 5,29	0,25 / 9,11	1,05 / 3,70	1,35 / 5,33	2,73 / 6,40	4,69 / 7,55	1,25 / 7,37	1,17 / 2,83	1,90 / 6,96	2,06 / 4,21
Nd	2,80 / 4,49	2,56 / 2,00	4,05 / 6,37	3,39 / 3,30	0,45 / 2,52	4,98 / 5,59	15,8 / 15,5	0,45 / 1,63	1,36 / 0,56	2,48 / 4,61	3,11 / 0,45
Sm	1,08 / 1,44	0,45 / 0,58	0,72 / 1,83	0,23 / 0,64	0,04 / 0,65	0,64 / 1,56	3,31 / 3,58	0,09 / 0,85	0,04 / 0,43	0,39 / 1,07	0,26 / 0,56
Eu	0,14 / 0,17	0,03 / 0,11	0,09 / 0,26	0,03 / 0,06	0,01 / 0,07	0,09 / 0,25	0,49 / 0,49	0,01 / 0,13	0,01 / 0,05	0,03 / 0,12	0,01 / 0,10
Tb	0,07 / 0,12	0,01 / 0,06	0,06 / 0,13	0,01 / 0,01	0,01 / 0,01	0,09 / 0,14	0,33 / 0,25	0,04 / 0,04	0,01 / 0,01	0,01 / 0,13	0,04 / 0,03
Yb	0,11 / 0,39	0,07 / 0,19	0,19 / 0,37	0,04 / 0,13	0,03 / 0,25	0,17 / 0,33	0,34 / 0,45	0,01 / 0,26	0,05 / 0,14	0,06 / 0,36	0,002 / 0,08
Lu	0,02 / 0,04	0,01 / 0,06	0,02 / 0,04	0,01 / 0,03	0,004 / 0,03	0,01 / 0,05	0,04 / 0,05	0,01 / 0,04	0,01 / 0,03	0,02 / 0,06	0,02 / 0,03
Hf	0,09 / 0,35	0,06 / 0,26	0,03 / 0,62	0,05 / 0,17	0,03 / 0,38	0,05 / 0,44	0,06 / 0,18	0,04 / 0,54	0,03 / 0,29	0,15 / 0,65	0,01 / 0,31
Th	0,19 / 0,70	0,23 / 0,66	0,17 / 0,81	0,08 / 0,40	0,09 / 0,46	0,19 / 0,63	0,14 / 0,48	0,17 / 0,68	0,11 / 0,45	0,22 / 0,83	0,09 / 0,61
U	0,003 / 0,101	0,003 / 0,331	0,109 / 0,425	0,003 / 0,003	0,070 / 0,223	0,168 / 0,236	0,003 / 0,003	0,361 / 0,029	0,148 / 0,003	0,050 / 0,089	0,003 / 0,196

Примечание. N-1 -11 – номера проб. Места отбора проб указаны в таблице 2.14.

2.5.3. Влияние видов тополей на результаты опробования

Для оценки влияния различных видов тополей, произрастающих в сопоставимых условиях, на результаты биогеохимического опробования нами был проведен опыт. В середине вегетационного периода на территории Университетской рощи ТГУ в г. Томске отобраны по три пробы листьев с рядом стоящих деревьев двух видов тополей – бальзамического (*Populus balsamifera* L.) и черного (*Populus nigra* L.), приблизительно одного возраста. Результаты ИНАА усреднены и представлены на графике (рис. 2.27).

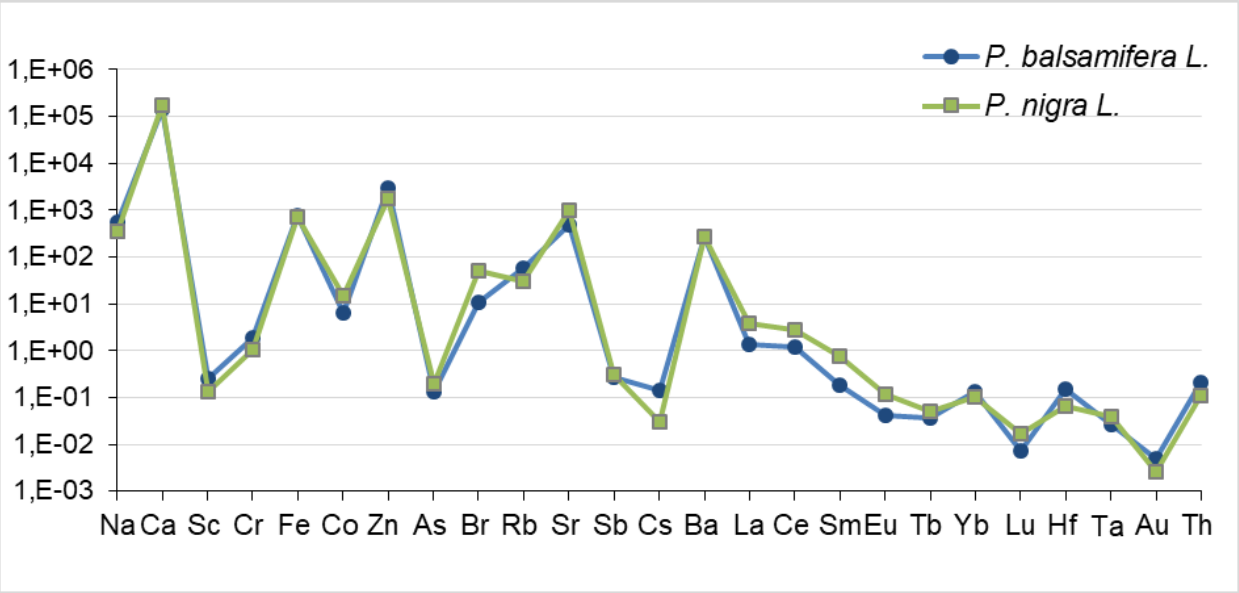


Рис. 2.27. – Средние содержания химических элементов в золе листьев тополя бальзамического (Populus balsamifera L.*) и черного (Populus nigra* L.*), произрастающих в сопоставимых условиях.*

Большие содержания химических элементов Co, Br, Sr, РЗЭ (но менее одного порядка) наблюдается в листьях тополя черного. В листьях тополя бальзамического выше содержание Sc, Cr, Zn, Cs, Hf, Th. Выявленное незначительное расхождение в содержании ряда химических элементов может быть объяснено некоторыми морфологическими особенностями листьев двух видов (различная площадь, размеры устьиц, смолистость), а также допустимой погрешностью анализа (не более 30%).

2.5.4. Изменение содержания элементов в листьях во времени

Нами проведено исследование, посвященное изменению содержания химических элементов в листьях тополя в нижнем ярусе кроны на фоновом участке в течение периода вегетации. Общей закономерностью является постепенное увеличение содержания многих ХЭ в листьях по мере их роста и развития (табл. 2.16). В конце сентября, перед фазой увядания листьев наибольшее содержание наблюдается у биофильных элементов Ca, Zn, Sr, Ba, что согласуется с данными (Исаева и др., 2016). В конце октября в листовом опаде достигается наибольшая концентрация Sc, Cr, Fe, Co, Cs, РЗЭ, Hf, Th.

Таблица 2.16 – Изменение содержания химических элементов в золе листьев тополя (*P. balsamifera* L.) в течение вегетационного периода (г. Томск)

дата	Na	Ca	Sc	Cr	Fe	Co	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sb	Cs	Ba	TR	Hf	Th
20.06	0,05	13,7	0,24	0,35	0,08	2,99	1176	0,58	9,17	54,9	714	0,32	0,05	101	3,81	0,06	0,10
20.07	0,06	16,4	0,39	0,32	0,13	3,52	1480	0,46	10,2	35,9	915	0,50	0,11	164	3,24	0,21	0,20
20.08	0,10	18,2	0,62	3,81	0,23	5,17	1404	2,06	16,4	31,5	1054	0,77	0,16	191	6,20	0,26	0,45
20.09	0,03	22,5	0,14	0,35	0,04	5,43	1751	0,20	13,8	12,0	1007	0,30	0,11	222	1,68	0,003	0,09
20.10	0,14	16,4	0,97	4,85	0,35	7,19	1112	0,70	13,3	37,9	892	0,72	0,32	218	11,7	0,39	0,70

Примечание: содержания Na, Ca, Fe приведены в %, других элементов – в мг/кг. TR – сумма редкоземельных элементов.

Прослежена сезонная динамика аккумуляции Hg листьями тополя в условиях города (Зволинский и др., 2015). Выявлена характерная зональность в распределении Hg по площади листа тополя черного (рис. 2.28).

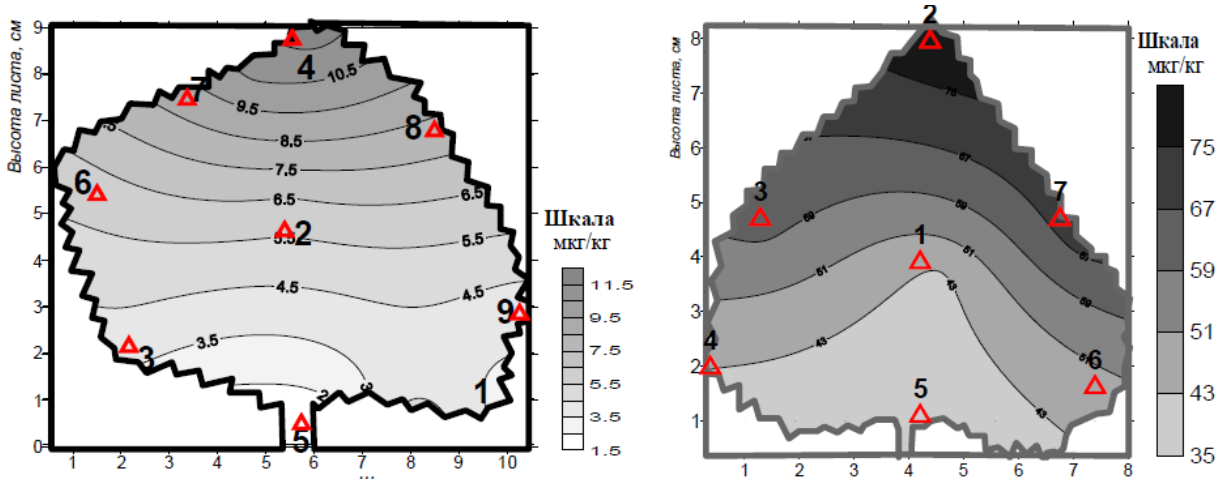


Рис. 2.28. – Зональное распределение Hg в листе тополя (P. nigra L.) весной (слева) и осенью (справа). Δ – место отбора ткани листа для анализа Hg.

Максимальная концентрация Hg наблюдается осенью в верхушечной, наиболее старой части листовой пластины, минимальная – у основания края пластины и в черешке листа. Такое распределение Hg в листьях тополя обусловлено базипетальным характером роста листовой пластины.

Нами прослежено увеличение содержания Hg от лета к осени в зеленых листьях и опаде тополя (*P. balsamifera* L.) в эпицентре техногенного биогеохимического ореола в г. Новосибирске (рис. 2.29). Рост содержания Hg в листьях тополя к концу вегетации отмечен в работе (Лескова и др., 2013).

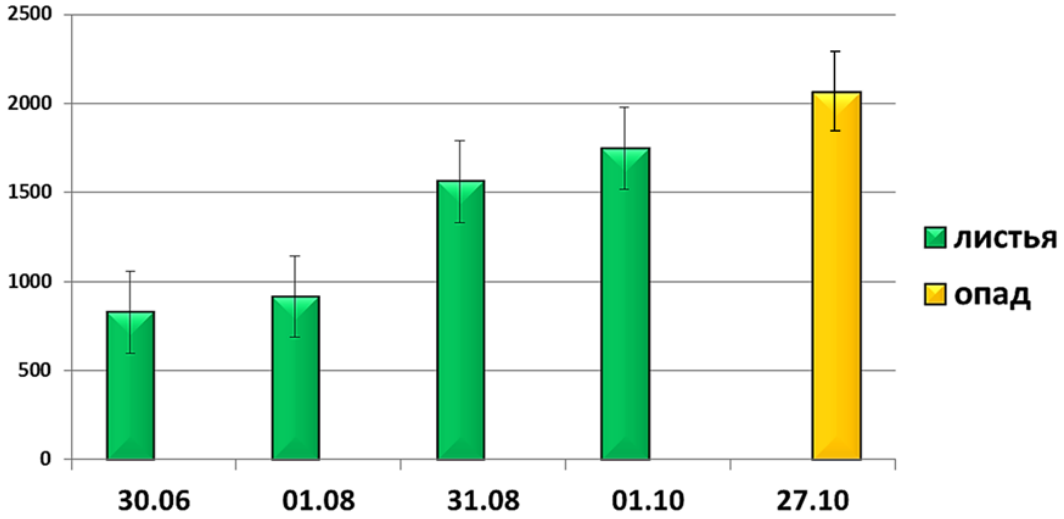


Рис. 2.29. – Сезонное накопление Hg (нг/г) в листьях и опаде тополя (P. balsamifera L.*) в эпицентре биогеохимического ореола в г. Новосибирске.*

Судя по уровню и динамике концентраций Hg в листьях тополя, она накапливается внутри тканей по безбарьерному типу путем фолиарного поглощения через устьица из атмосферного воздуха, а также может сорбироваться на внешних поверхностях листа (Фомин, 1992).

Эти данные говорят о необходимости стандартизации листьев тополя и их использования в качестве биообъекта при проведении эколого-геохимических исследований, мониторинга атмосферы урбанизированных и горнопромышленных территорий для выявления источников и очагов эмиссии Hg, связанных с преимущественно металлогенным, газово-металлогенным либо гетерогенным типами техногенного воздействия.

2.5.5. Содержание химических элементов в органах деревьев

Содержание химических элементов в органах древесных растений зависит от их морфологического строения и физиологических функций. По этим признакам ХЭ в органах растений подразделяют на две группы: 1) базипетальные, содержание которых уменьшается от листьев к стеблям и корням; 2) акропетальные, с максимальным содержанием в корневой части.

В работе (Лескова и др., 2013) представлены результаты исследований распределения некоторых металлов в органах (листья, корень, кора) тополя бальзамического (*P. balsamifera* L.) в условиях городской среды (табл. 2.17).

Таблица 2.17 – Содержание ХЭ (мг/кг сухого вещества) в органах тополя (*P. balsamifera* L.) в течение лета на территории г. Читы (Лескова и др., 2013)

ХЭ	Июнь			Июль			Август		
	лист	кора	корень	лист	кора	корень	лист	кора	корень
Fe	116,7	613,3	746,7	150,0	786,7	516,7	150,0	726,7	326,7
Ni	2,0	3,0	3,3	2,0	3,0	3,7	2,3	4,0	3,3
Cu	5,0	6,3	6,7	5,3	6,0	8,0	4,3	7,0	6,0
Zn	244,3	74,0	136,3	144,7	75,7	80,7	260,3	158,3	78,7
Hg	0,027	0,023	0,029	0,028	0,015	0,019	0,098	0,035	0,031

Акропетальный характер распределения наблюдается у Ni и Cu; базипетальный характер накопления демонстрируют Zn и Hg. Железо концентрируется преимущественно в коре тополя бальзамического. Распределение ХЭ в листьях и побегах других видов показано в табл. 2.18.

Таблица 2.18 – Содержание ХЭ (мг/кг) в листьях, побегах осины (*Populus tremula* L.) и березы (*Betula pendula* Roth.) в Прииртышье (Сибиркина, 2014)

ХЭ	*Populus tremula* L. (n=20)		*Betula pendula* Roth. (n=10)	
	листья	побеги	листья	побеги
V	1,01±0,06	1,01±0,06	1,17±0,06	0,53±0,03
Cr	0,91±0,05	0,41±0,02	1,04±0,06	0,80±0,04
Mn	141,4±7,9	56,6±3,2	191,2±10,7	27,5±1,5
Co	1,88±0,10	0,61±0,03	0,38±0,02	0,23±0,01
Ni	2,56±0,14	0,97±0,05	1,49±0,08	25,1±1,5
Cu	8,78±0,5	4,25±0,2	6,87±0,40	3,64±0,20
Zn	99,6±5,6	73,3±4,1	84,22±4,7	63,67±3,6
Sr	56,4±3,2	71,9±4,0	44,06±2,47	30,69±1,72
Cd	0,26±0,01	0,25±0,01	0,14±0,008	0,009±0,001
Pb	2,91±0,20	4,22±0,20	3,85±0,20	2,67±0,20

Примечание: содержание химических элементов приведено в сухом веществе.

2.5.6. Содержание химических элементов в листьях, опаде и почве

Распределение содержания химических элементов в системе почва – растение изучается путем сопоставления содержания ХЭ в органах растений с содержанием в представительном горизонте почвы или рыхлых отложений на месте произрастания. Корнеобитаемая зона древесных растений обычно находится на глубине 1-5 м. Интенсивность поглощения многих микроэлементов при корневом минеральном питании растений зависит от форм нахождения ХЭ в почвах и от внутренних факторов – физиологических барьеров. Биогеохимическим параметром служит РПК (Ковалевский, 2010).

На урбанизированных территориях в листовом опаде деревьев по сравнению с почвами накапливаются Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr (табл. 2.19).

Таблица 2.19 – Содержание ХЭ (мг/кг сухого вещества) в листовом опаде березы провислой (*Betula pendula* Roth.) (числитель) и почве (знаменатель) в условиях различных функциональных зон г. Нижнекамска (Бариева, 2014)

Зоны города	Si	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Pb
Рекреационная	60/67	5700/162	40/54	19/16	40/18	310/197	4/7	7/13	100/10	30/8	105/11	0,2/0,6
Промышленная	60/72	6000/376	40/47	23/16	120/13	340/178	5/7	12/17	170/10	40/8	120/13	0,3/0,6
Транспортная	60/75	6200/99	60/67	60/17	130/12	650/192	6/8	15/15	150/9	40/9	130/12	0,7/0,6

Для листьев тополя наиболее значимыми факторами, определяющими содержание ряда ХЭ, являются (табл. 2.18): «положение на рельефе» (Pb), характеризующее геохимический ландшафт и размещение источников загрязнения; «сектор города» определяет влияние воздушного переноса (Co, As) с учетом направления и скорости ветров; «функциональная зона» (V, Zn, Mo) (Геохимия ландшафтов .., 2012).

Таблица 2.18 – Влияние различных факторов на содержание ХЭ в листьях тополя на территории г. Улан-Батор (Геохимия ландшафтов .., 2012)

Факторы	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Pb
Положение на рельефе	2	2	1	1	1	1	1	2	2	1	3
Почвообразующие породы	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Сектор города (роза ветров)	1	-	3	-	2	2	3	2	-	-	1
Функциональная зона	3	1	2	2	-	3	2	1	3	2	2

Примечание: 1-3 – ранги значимости.

В условиях городской среды некоторые ХЭ поглощаются деревьями не столько из почвы, сколько из воздушных источников, через листья (фолиарное поглощение) в составе аэрогидрозолей или в парогазовой фазе, – например, элементарная Hg (Фомин, 1992). Экспериментальным путем доказано, что Hg^o попадает в листья тополя исключительно из атмосферы (Assad et al., 2016). Наши данные подтверждают этот вывод (табл. 2.20)

Таблица 2.20 – Распределение Hg (нг/г) в зеленой биомассе листьев, опаде тополя (*P. balsamifera* L.), почве в эпицентре техногенного ореола во времени

точка	30.06	01.08	31.08	01.10	27.10
T1	601	682	558	753	97
				1153	1644
Кс	*26*	*30*	*24*	*33*	*17*
T2	828	916	1562	1747	281
				1226	2062
Кс	*36*	*40*	*68*	*76*	*7*
T3	884	1241	1196	1938	509
				2478	2425
Кс	*38*	*54*	*52*	*84*	*5*

с дерева опад почва*

Примечание: *Кс* (коэффициент концентрации) – для зеленых листьев и опада рассчитан относительно регионального содержания Hg в листьях тополя урбанизированных территорий (Юсупов и др., 2018). *ПДКпочва Hg = 2100 нг/г (ГН 2.1.7.2041-06).

В табл. 2.20 обращает на себя внимание значительная разница между содержанием Hg в зеленой биомассе листьев, листовом опаде и в верхнем горизонте почвы. Расстояние от источника эмиссии Hg: T1 – 700 м, T2 – 600 м, T3 – 480 м. Максимальные концентрации Hg в листьях, опаде и почве выявлены в точке 3 (T3) в конце вегетационного периода. Содержание Hg в листьях в T3 превышает региональный уровень (23 нг/г) в 84 раза. В почве в T3 валовое содержание Hg ниже гигиенического норматива ПДК в 4 раза (ГН 2.1.7.2041-06). Преобладающей формой нахождения Hg в листьях, листовом опаде и почве является свободная Hg^o (Турсуналиева и др., 2020).

2.5.7. Содержание элементов в листьях во высоте кроны тополя

Нами исследовано распределение содержания ХЭ в листьях во высоте с двух сторон кроны отдельно стоящего тополя (*P. balsamifera* L.), с учетом направления господствующих ветров в жилой зоне вблизи промышленной площадки крупного завода ЯТЦ в г. Новосибирске. Отбор проб производили с использованием автовышки. Результаты приведены в табл. 2.21.

В распределении ХЭ по высоте и ширине кроны выявлены следующие особенности: 1) относительно равномерное распределение по высоте (Ca, Cr, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Ba); 2) содержание уменьшается снизу верх (Na, Sc, Fe, Cs, РЗЭ, Hf, Th); 3) содержание с наветренной стороны в среднем в 1,5–6 раз выше, чем с подветренной (Hg, U).

«Латеральный» характер распределения концентраций Hg в листьях кроны тополя относительно источника эмиссии показан на рисунке 2.30.

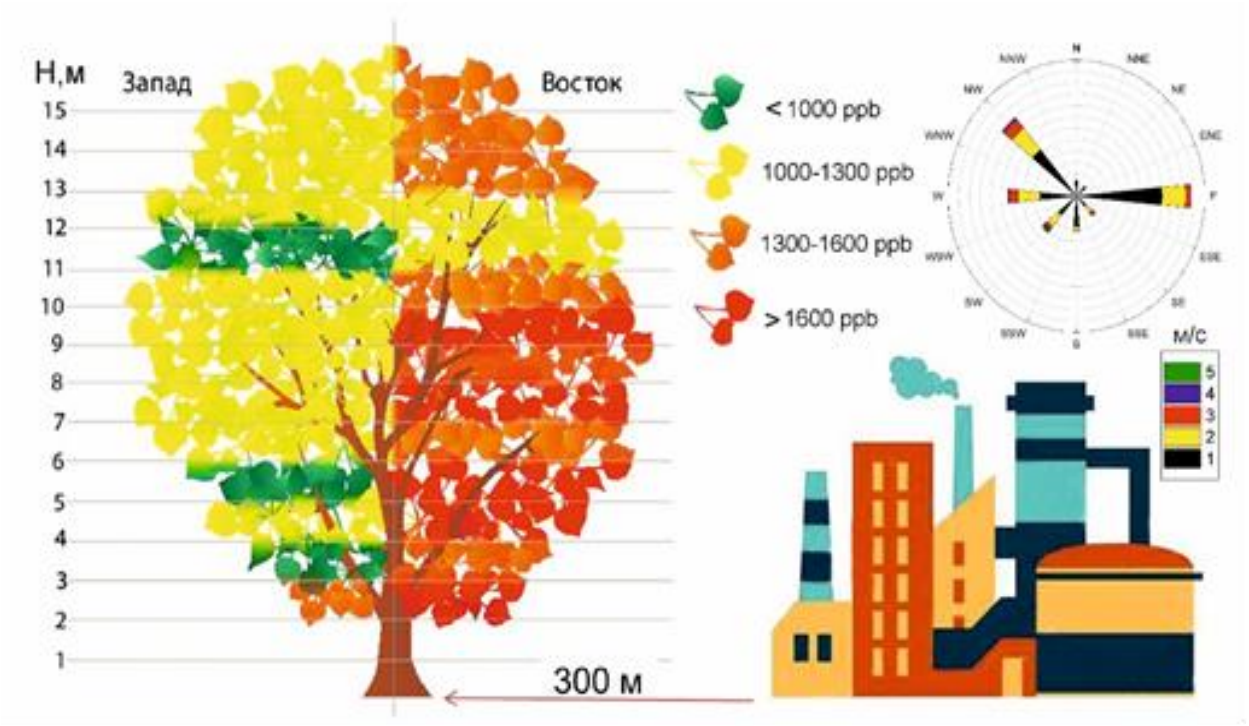


Рис. 2.30. – «Латеральный» характер распределения Hg (нг/г) в листьях по высоте кроны тополя вблизи источника эмиссии (Турсуналиева и др., 2020).

В нижнем ярусе с двух сторон кроны на высоте 2–3 м (высота отбора проб) концентрация Hg в листьях примерно одинаково высокая.

Таблица 2.21 – Распределение ХЭ в листьях по высоте кроны тополя

Н, м	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
X, %	17,2	17,3	16,8	15,9	16,5	16,0	17,6	16,2	16,8	17,9	16,5	15,4	15,4	14,6
	15,7	14,3	16,7	17,8	17,6	16,5	15,2	16,8	16,0	14,6	16,0	15,9	15,4	16,2
Na	207	111	103	84,3	107	81,3	115	97,2	179	111	72,4	59,7	57,2	84,9
	271	147	183	206	152	91,0	139	85,9	78,5	127	72,5	86,6	53,8	51,6
Ca*	2,57	2,39	2,68	2,27	2,73	2,29	2,50	2,47	2,50	2,58	2,60	2,43	2,52	2,07
	1,99	1,68	2,40	2,77	2,70	2,27	2,03	2,39	2,25	2,07	2,24	2,33	2,20	2,25
Sc	0,19	0,09	0,10	0,07	0,08	0,06	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07	0,05	0,05	0,07
	0,16	0,13	0,16	0,17	0,15	0,08	0,13	0,08	0,07	0,11	0,05	0,07	0,06	0,05
Cr	3,45	2,56	2,22	1,87	1,78	1,84	2,12	1,96	1,96	2,20	1,91	1,68	1,84	1,70
	2,92	2,52	2,95	3,04	2,71	2,04	2,62	2,16	2,23	2,40	1,82	2,04	1,67	1,73
Fe	702	369	392	300	264	248	262	263	293	292	259	191	228	256
	601	436	541	481	486	299	429	284	290	382	254	284	211	179
Co	1,88	1,49	1,32	1,26	1,37	1,42	1,19	1,24	1,15	1,33	1,36	1,57	1,31	1,13
	1,48	1,15	1,38	1,40	1,50	1,55	1,20	1,29	1,61	1,35	1,44	1,24	1,21	1,26
Zn	515	550	327	329	314	326	303	305	262	323	312	302	194	246
	286	207	296	342	303	308	281	356	392	298	309	335	331	366
As	0,21	0,26	0,33	0,21	0,33	0,28	0,22	0,29	0,31	0,22	0,29	0,22	0,21	0,17
	0,24	0,20	0,33	0,34	0,32	0,22	0,30	0,22	0,15	0,25	0,30	0,24	0,23	0,24
Br	6,32	7,95	3,70	4,46	3,40	4,29	3,98	3,04	3,56	3,72	3,68	3,11	2,17	3,58
	5,74	3,55	3,50	3,44	3,11	4,16	3,80	3,04	4,71	3,20	7,12	3,69	3,02	3,56
Rb	6,67	5,18	5,98	6,37	6,61	9,19	7,45	6,23	8,37	5,84	6,28	5,21	5,22	6,06
	11,6	8,87	11,7	11,5	10,4	9,42	9,69	8,17	8,64	8,48	7,15	9,30	8,14	8,25
Sr	141	222	126	182	125	112	186	124	122	198	130	129	107	147
	158	116	116	136	133	171	108	120	176	100	108	121	107	108
Ag	0,33	0,03	0,03	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,07	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sb	0,32	0,19	0,22	0,19	0,18	0,22	0,17	0,18	0,21	0,18	0,22	0,21	0,22	0,18
	0,24	0,21	0,27	0,31	0,25	0,18	0,24	0,18	0,18	0,23	0,16	0,18	0,18	0,18
Cs	0,13	0,02	0,05	0,02	0,03	0,00	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03
	0,06	0,03	0,06	0,08	0,03	0,04	0,05	0,03	0,05	0,05	0,03	0,01	0,00	0,03
Ba	36,5	52,0	36,5	53,4	36,9	33,2	57,0	33,6	30,7	63,1	38,0	33,8	29,7	45,3
	48,2	38,1	37,3	45,0	39,8	53,2	30,1	28,3	58,3	26,7	29,8	31,6	28,1	28,2
TR	1,73	1,16	1,33	1,53	1,04	0,73	0,99	0,84	1,19	1,29	1,00	0,69	0,79	0,85
	2,13	0,90	2,18	1,98	1,20	1,24	1,60	0,63	0,76	0,89	1,07	0,63	0,71	0,59
Hf	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03
	0,03	0,05	0,06	0,05	0,04	0,01	0,04	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01
Hg	1,05	1,03	1,02	1,09	0,78	1,18	1,15	1,10	1,02	1,16	0,97	1,06	0,99	1,45
	1,47	1,46	1,31	1,07	1,31	1,38	1,62	1,58	1,63	1,56	1,62	1,70	1,51	1,62
Th	0,11	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,06	0,04	0,03	0,06	0,05	0,03	0,04	0,04
	0,10	0,10	0,11	0,11	0,08	0,06	0,08	0,04	0,07	0,07	0,04	0,05	0,03	0,02
U	0,03	0,08	0,05	0,03	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,03	0,04	0,01	0,01	0,03
	0,08	0,06	0,15	0,11	0,15	0,06	0,10	0,12	0,10	0,09	0,10	0,09	0,05	0,08

Примечание: Н – высота над землей в м; Х – показатель зольности в %; в числителе – содержание ХЭ с наветренной западной стороны; в знаменателе – с подветренной восточной; содержание ∗Ca в %, других ХЭ – в мг/кг сухого вещества. TR – сумма РЗЭ.

«Латеральный» характер распределения концентраций U в листьях кроны тополя относительно источника эмиссии показан на рис. 2.31.

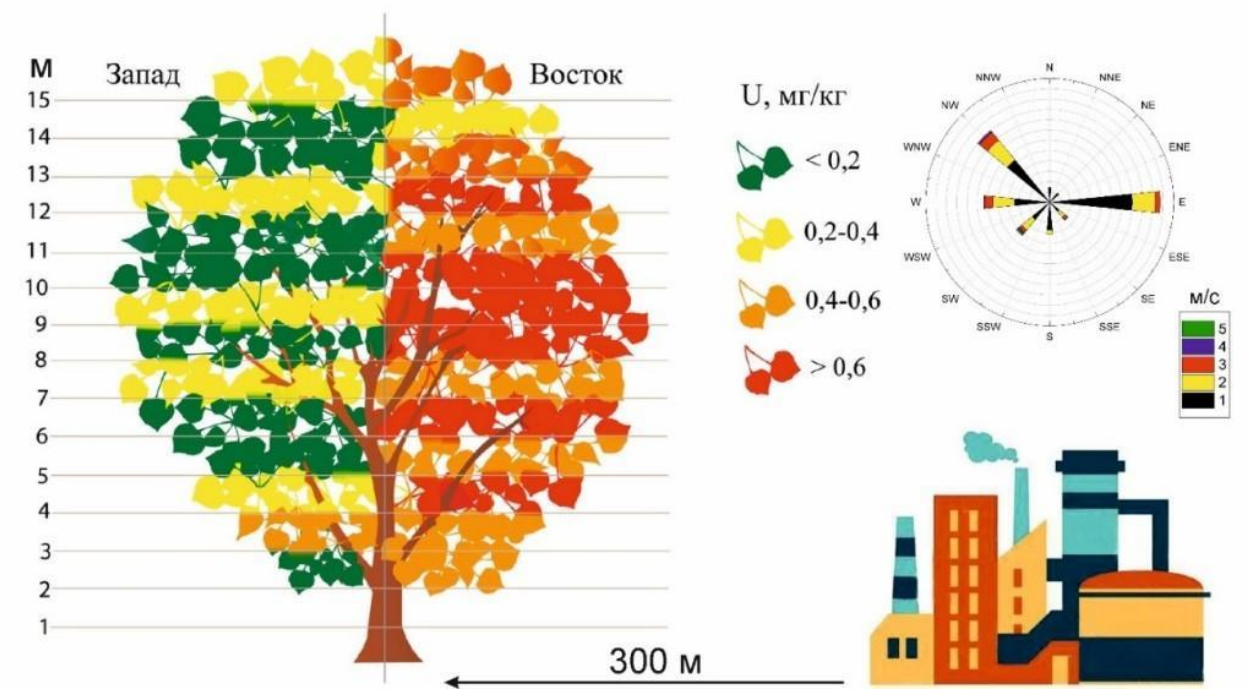


Рис. 2.31. – Распределение U (мг/кг) в золе листьев по высоте и ширине кроны тополя вблизи атмогенного техногенного источника эмиссии.

С наветренной стороны кроны содержание U в листьях в среднем в 6 раз превышает его содержание со стороны «ветровой тени». Максимальные концентрации U отмечены на высоте 4-6 м от поверхности земли.

Анализ результатов проведенного эксперимента показал, что по высоте кроны тополя равномерно распределены в основном биофильные элементы. Их поступление в листья, вероятно, связано с коревым минеральным питанием. Элементы, содержание которых уменьшается снизу вверх по кроне тополя, отражают состав минеральной пыли, осевшей на поверхности листьев из воздуха. Естественно, что содержание пыли выше в приземном слое воздуха. «Латеральный» характер распределения Hg и U в листьях указывает, что тополь удерживает мощный атмогенный техногенный поток этих опасных для окружающей среды и человека элементов, поступающих от предприятия.

Выводы по главе 2

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

2. 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.

3. Области аномальных средних содержаний Br находятся на территории Алтайского края и Северо-Востока Казахстана; РЗЭ – на территории Объ-Иртышского междуречья, Южного Кузбасса, Алтая, Прибайкалья, Среднего и Нижнего Приамурья, Южного Приморья; радиоактивных элементов – на территории южного Прибайкалья и Забайкалья. Техногенная эмиссия Hg в окружающую среду локализована в двух районах – Южно-Западно-Сибирском и Прибайкальском.

4. 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 в городах. Максимальный уровень концентрации данного спектра элементов наблюдается в городах с численностью населения >1 млн. человек и плотностью >15-20 тыс. чел./км^2.

5. 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.

ГЛАВА 3. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

3.1. Особенности распределения брома

Br – редкий, летучий, токсичный неметалл; относится к группе редких и рудных р-элементов, общей особенностью которых является низкая распространенность в земной коре. Кларки Br составляют для литосферы – 2,4 г/т, для биосферы – 26 г/т, для гидросферы – 67 г/т. По геохимическим свойствам Br относят к био-, атмо- и гидрофильным элементам, а по минералого-геохимическому поведению в земной коре – к литофильным и галогенофильным (Иванов, 1996).

Основными накопителями Br являются осадочные породы, особенно илы соляных озер. В рассолах артезианских бассейнов содержание Br достигает 0,4%. Области накопления Br находятся в аридных и семиаридных климатических зонах и связаны с эвапоритами. Собственные минералы – бромиды – Br образует редко (Перельман, 1975), в основном встречается в виде изоморфной примеси в минералах-галоидах: галите, сильвините, карналлите, бишофите; присутствует в арагоните, сорбируется $Ca_{орг}$.

В соленой воде морей и озер содержание Br на 2-3 порядка выше, чем в пресных водах. В соленой воде Br содержится в соединениях KBr, NaBr, $MgBr_2$. Значительное количество Br поступает в атмосферу при испарении морской и соленой озерной воды. Повышенные его содержания наблюдаются в атмосферных осадках прибрежных морских территорий (Vainikka, 2012).

Для углей Br является органофильным и типоморфным элементом за счет обогащения из формирующей их растительности – кларк Br в бурых углях – 4,4±0,8 г/т, в золе – 32,0±5 г/т; в каменных углях – 6,0±0,8 г/т, в золе – 32,9 г/т (Ketris, Yudovich, 2009). В растениях средние содержания Br одни из самых высоких и могут достигать, например, для морских растений 740 мг/кг, наземных – 15 мг/кг. Даже в культурных наземных растениях природное содержание Br варьирует от 0,002 до 120 мг/кг (Иванов, 1996).

Среднее содержание Br в золе листьев тополя во всей выборке (1688 проб) составило 56,5±2,1 мг/кг (медиана – 30,6 мг/кг), при разбросе значений от 0,3 до 1730 мг/кг. Медианное значение принято за средний региональный уровень содержания Br. Установлен логарифмически нормальный закон распределения содержания Br в выборке. За нижнее аномальное значение принято произведение среднего геометрического и стандартного множителя (Инструкция..., 1983).

Нижнее аномальное содержание Br составило 103 мг/кг. Принята следующая градация показателей содержаний Br: менее 30 мг/кг – ниже регионального уровня; 30–99 мг/кг – средний и выше регионального уровня, но ниже аномального содержания; 100–200 мг/кг – аномальный уровень; более 200 мг/кг – максимально аномальный уровень. Уровни распределения содержаний Br в золе листьев тополя в населенных пунктах на исследованных территориях показаны на рис. 2.19 А.

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.

3.1.1. Биогеохимические бромные области

Урбанизированные территории с аномальным средним уровнем содержания Br выделены нами в Кулундинскую и Северо-Казахстанскую биогеохимические области и объединены в единую Кулунда-Среднеиртышскую бромную биогеохимическую субпровинцию. Для сравнительного анализа были получены статистические параметры аномальных средних содержаний Br в золе листьев тополя ряда городов выделенной Кулунда-Среднеиртышской биогеохимической субпровинции и общей выборке проб, которые представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Статистические параметры содержания Br (мг/кг) в золе листьев тополя Кулунда-Среднеиртышской биогеохимической субпровинции

Территория / город	N	X±λ	X $_{геом}$	Me	Min-Max	S	V
Горняк	16	124,8±20,5	103,9	112,9	48,7…323	81,9	66
Рубцовск	19	119,6±21,2	91,0	96,7	17,6…396	92,3	77
Славгород	12	114,2±16,1	100,7	112,8	36,1…214	55,7	49
Яровое	9	393,0±177,6	186,3	203,7	23,8…1730	533	136
Павлодар	27	144,1±12,5	129,7	135,6	47,5…279	64,9	45
Экибастуз	42	186,5±12,5	168,7	178,7	66,6…386	82,0	44
Усть-Каменогорск	101	128,7±8,2	110,9	110,8	21,1…631	81,5	63
Кулунда-Среднеиртышская Br субпровинция	226	150,0±9,2	121,4	124,4	17,6…1730	138	92
Юг Сибири и Дальнего Востока	1686	56,5±2,1	29,0	30,6	0,3…1730	85,8	152

Примечание: N – количество проб в выборке; X±λ – среднее арифметическое ± ошибка среднего; X $_{геом}$ – среднее геометрическое; Me – медиана; S – стандартное отклонение; V – коэффициент вариации (в %).

Корреляционный и кластерный анализ распределения содержаний химических элементов в выборке Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинции позволил выделить ряд геохимических микроассоциаций (рис. 3.1) и характер связи некоторых из них с Br (табл. 3.2).

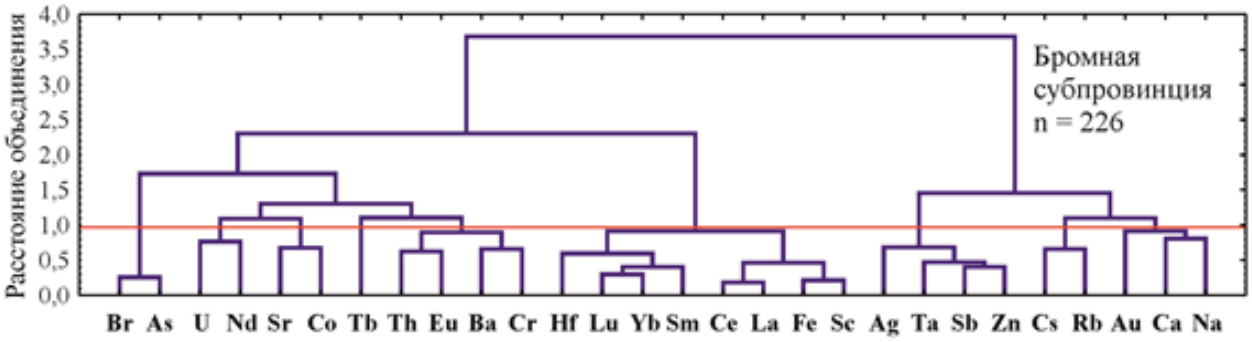


Рис. 3.1. – Результаты кластерного анализа спектра химических элементов в золе листьев тополя на территории Кулунда-Среднеиртышской бромной субпровинции (Метод Варда, 1-Pearson r (0,05) = 0,99; n – объем выборки).

В выборке Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинции выделяются следующие ассоциации: Br–As; Sr–Co; Th–Eu–Ba–Cr; группа рассеянных и РЗЭ с Fe; Ag–Ta–Sb–Zn; Ca–Na; U-Nd и Cs-Rb.

Таблица 3.2 – Значимые корреляционные связи Br с другими химическими элементами в золе листьев тополя на исследуемых территориях

Территория / город	Положительная связь	Отрицательная связь
Горняк	Na; U	-
Рубцовск	Na; Zn	-
Славгород	As	U
Яровое	As	U
Павлодар	-	Sc; Cr; Fe; Sb; РЗЭ; Th
Экибастуз	Sc; Fe; Co; Zn; РЗЭ; Th	-
Усть-Каменогорск	Na; Co; As; U	Ca; Ba
Кулунда-Среднеиртышская Br субпровинция	Na; Co; U	Sb
Юг Сибири и Дальнего Востока	Na; Co; Zn; As; Sr	Fe; Ba; РЗЭ; Th

Примечание: для оценки связи использовался ранговый коэффициент корреляции Спирмена при уровне значимости 0,05.

Для поиска и оценки параметров (содержания спектра ХЭ), по которым группа выборок с аномальным содержанием Br отличается от других территорий, а также для их классификации нами был использован дискриминантный анализ. По его результатам установлено, что по рассчитанным коэффициентам канонических переменных все исследованные территории в пределах Кулунда-Среднеиртышской биогеохимической субпровинции уверенно выделяются содержаниями Ca и Br (табл. 3.3).

В пределах Кулунда-Среднеиртышской бромной субпровинции по значениям дискриминантной функции в координатах многомерных канонических переменных проведена классификация выборок с аномальным средним уровнем содержания Br. Результат представлен на рис. 3.2.

Существенно различаются по химическому составу золы листьев тополя трех групп городов: 1) Славгород, Яровое, Рубцовск, Горняк; 2) Экибастуз, Павлодар; 3) Усть-Каменогорск.

Первая группа расположена на территории Кулундинской бромной биогеохимической области; другие – на территории Северо-Казахстанской бромной биогеохимической области. Далее проанализированы главные факторы, источники аномальных содержаний Br в каждой из областей.

Таблица 3.3 – Факторная структурная матрица канонических переменных элементного состава золы листьев тополя на территории городов в пределах бромной биогеохимической субпровинции (Юсупов и др., 2021)

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 (красным) шрифтом выделены максимальные положительные значения канонических переменных для кальция и брома.

Кулундинская биогеохимическая бромная область. В границах выделенной нами аномальной бромной области опробованы территории населенных пунктов Славгород, Яровое, Горняк, Рубцовск, расположенных на юго-западе Алтайского края, в пределах лесостепной и степной ландшафтных зон с семиаридным климатом. В городах Славгород и Яровое в золе листьев тополя установлена значимая (95%) парная корреляционная связь Br с содержанием As, отрицательная корреляционная связь – с U. В г. Горняк выявлена значимая парная положительная корреляционная связь Br с Na и U; в г. Рубцовск – положительная корреляционная связь с Na, отрицательная – с Zn. Города Славгород и Яровое находятся в пределах Кулундинской степи (аллювиальная равнина), а Горняк и Рубцовск – в пределах Алейской степи (Предалтайская равнина).

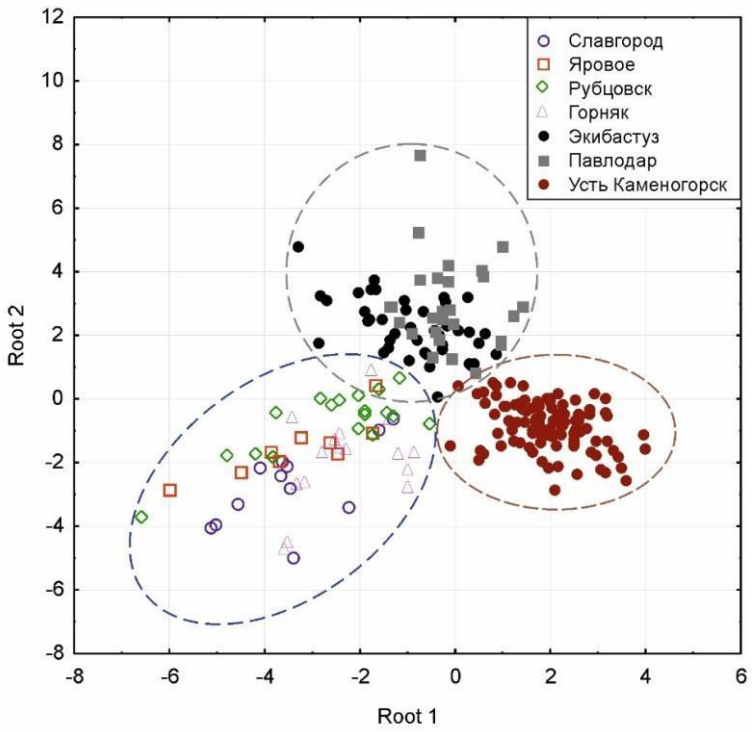


Рис. 3.2. – Результаты дискриминантного анализа элементного состава золы листьев тополя территорий в пределах Кулунда-Среднеиртышской бромной биогеохимической субпровинции (Юсупов и др., 2021).

Кулундинская степь, занимающая площадь около 100 тыс. км², имеет уникальную природную особенность – обилие (более 3 тыс.) пресных, соленых и горько-соленых бессточных озер, часть которых представлена крупными озерными месторождениями солей. Промышленные запасы Br сосредоточены в трех месторождениях (млн. тонн): Кучукское (0,079), Кулундинское (0,164) и Большое Яровое (0,040) (Геология СССР, 1982).

Минерализация вод достигает 430 г/л при pH 7,2–9,9; главные их компоненты – хлорид натрия, хлорид магния, сульфат натрия, сульфат магния, карбонат натрия и бром. В озерных водах зафиксированы повышенные содержания (мг/л): Br – до 820, B – до 78, Li – до 3,6, I –до 6,3, As – до 0,6, U – до 4,1 (Isupov et al., 2016).

Рапа оз. Большое Яровое – хлоридного натриево-магниевого состава с минерализацией 72,4 г/л. В ней содержится Br в количестве 154 мг/л. С 1944 г. здесь работает завод по получению бромжелеза, используемого военной

промышленностью, а также фармацевтическими предприятиями. Основная часть расходного баланса озер приходится на испарение, величина которого в период открытой воды составляет 350–600 мм, что почти в два раза превышает количество атмосферных осадков (250–300 мм) (Колпакова и др., 2015). Этот факт указывает, что источником аномальных содержаний Br является природный фактор – рассеивание брома в приземном слое атмосферы под действием климатических условий.

О региональном биогеохимическом влиянии данной области на компоненты природной среды сопредельных территорий свидетельсвуют опубликованные результаты корреляционного и факторного анализов распределения химических элементов в золе годичных колец лиственницы (*Larix sibirica* Ledeb.) (Робертус и др., 2010). На территории Западного Алтая выделяется ассоциация химических элементов, которая представлена щелочными металлами и галогенами (Na, Ca, Br и др.). Для нее характерно превышение фоновых концентраций в среднем более чем в 5 раз.

В годичных кольцах лиственницы в пространственном распределении выделенных элементов, включая Br, отмечено уменьшение их содержаний в направлении с северо-запада на юго-восток, что предположительно указывает на их поступление с пыльными бурями с территории Степного Алтая, возможно, с соленых озер и засоленных почв Кулундинской равнины.

Восточно-Казахстанская биогеохимическая бромная область. В границах этой выделенной нами аномальной бромной области опробованы территории следующих городов: Экибастуз, Павлодар и Усть-Каменогорск.

На территории Экибастуза среднее содержание Br в золе листьев тополя (42 пробы) составляет 186,5±12,5 мг/кг, максимальное – 386,3 мг/кг. Среднее содержание Br в золе листьев тополя здесь в 3,3 раза выше среднего регионального значения (табл. 3.1). Кроме того, установлена значимая положительная парная корреляционная связь Br с Sc, Fe, Co, Zn и с легкими РЗЭ. Вероятно, источником эмиссии Br в окружающую среду г. Экибастуз является открытая разработка угля (разрезы «Богатырь», «Восточный»,

«Северный») и выбросы крупнейших теплоэлектростанций ГРЭС-1 и ГРЭС-2, вырабатывающих электроэнергию из углей Экибастузского и Майкубенского бассейнов. Первая станция потребляет свыше 9 млн. тонн угля, вторая – около 4 млн. тонн в год (Юсупов и др., 2019).

Угли месторождений – высокозольные (более 40%), с высоким содержанием примесей. Недостаточная очистка выбросов золоулавливающими установками вызывает поступление значительных объемов мелкодисперсных аэрозолей в атмосферу – 46% всех выбросов вредных веществ области, из них 94% приходится на ГРЭС-1 и ГРЭС-2. На расстоянии до 15 км от станций концентрации пыли превышают ПДК в 10 и более раз, газовые компоненты выбросов – SO_2 и NO обнаруживаются на расстоянии 120 км (Шаймарданова и др., 2010).

Город Павлодар расположен в 120 км от Экибастуза по направлению преобладающих ветров. Максимальное содержание Br в выборке (27 проб) по Павлодару составляет 279,8 мг/кг, среднее – 144,1±12,5 мг/кг, что в 2,5 раза выше среднего регионального значения (табл. 3.1). Кроме того, в составе золы листьев тополя с территории этого города установлены значимые отрицательные парные корреляционные связи Br с содержаниями Sc, Cr, Fe, Sb, Th и РЗЭ. Спектр химических элементов указывает на возможное влияние угольных производств экибастузских ГРЭС-1 и ГРЭС-2 и ферросплавного завода г. Аксу (Шаймарданова и др., 2010). Косвенным доказательством ветрового переноса является наложение выборок Павлодара и Экибастуза в координатах канонических переменных (рис. 3.3).

Максимальное содержание Br в выборке (101 проба) г. Усть-Каменогорска составляет 630,9 мг/кг, среднее – 128,7±8,2 мг/кг, что в 2,3 раза выше среднего регионального значения (табл. 3.1). Максимальное и повышенные содержания Br зафиксированы в районе действия титано-магниевого комбината и Согринской ТЭЦ (Yalaltdinova et al., 2018). Установлены значимые положительные парные корреляционные связи Br с

содержаниями Na, Co, As и U, отрицательные корреляционные связи – с содержаниями Ca и Ba.

Несмотря на наличие локальных аномалий техногенного генезиса, общая особенность содержания Br в выборках Северо-Казахстанской бромной области – невысокий коэффициент вариации (44–63%) при близких значениях средних и медианы (табл. 6.1), что говорит об относительно однородном распределении элемента. Этот факт свидетельствует о природно-техногенном источнике его нахождения в данной области.

3.2. Особенности распределения редкоземельных элементов

Большинство городов с высокой концентрацией населения, инфраструктурой, промышленного производства, источниками техногенного загрязнения выступают «горячими» точками на карте для окружающей среды (Битюкова и др., 2011; Valdes et al., 2013; Dai et al., 2016; Zhu et al., 2016).

Значительную роль в формировании экологической ситуации в городах могут играть природные геолого-геохимические факторы, связанные с геохимической неоднородностью геологической среды, обусловленные разновидностями комплексов горных пород и осадочных отложений с содержанием петрогенных и редких элементов выше или ниже кларковых (Duplay et al., 2014; Radomskaya et al., 2018).

Важнейшими задачами изучения современного экологического состояния густонаселенных территорий являются оценка проявления как техногенных, так и природных факторов, определение уровней содержания и соотношения химических элементов, форм их нахождения, источников формирования геохимических аномалий в основных депонирующих средах (Wang and Liang, 2014; Zhao et al., 2017).

Повышенный научно-практический интерес и исключительное внимание геологов, геохимиков, геоэкологов направлены на группу редкоземельных элементов (РЗЭ) (Kabata-Pendias, 2011; Zhang et al., 2013; Liang et al., 2014; Moreira et al., 2018; Wu et al., 2018; Fabijańczyk et al., 2019;

Rzymski et al., 2019; Elias et al., 2019). Этот интерес обусловлен возможностью использовать данные об абсолютных и относительных содержаниях РЗЭ, особенно лантаноидов, являющихся литофильными наименее подвижными элементами в различных природных образованиях и средах, для решения ряда вопросов генетического плана, – например, при классификациях типов пород (Хэскин и др., 1968), моделировании, реконструкциях и в качестве индикаторов геологических (Taylor and McLennan, 1985) и техногенных процессов (Du and Turner, 2015; Zhu et al., 2016); а также определении источников вещества (Арбузов, 2007; Celo et al., 2012; Censi et al., 2017).

Исследованиями охвачены трансрегиональные тектонические структуры (ТТС), имеющие различную геохимическую специализацию (Петров и др., 2013) (рис. 3.3).

Рис. 3.3. – Расположение изученных территорий относительно ТТС с различной геохимической специализацией (Петров 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 ассоциаций элементов: С – сидерофильных, Х – халькофильных, Л – литофильных.

Статистические параметры содержания РЗЭ в золе листьев тополя территорий в границах различных ТТС представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Вариационно-статистические показатели валовых содержаний РЗЭ в золе листьев тополя в пределах ТТС Азиатской России и Казахстана

РЗЭ	X	± λ	Me	$X_{геом}$	C_a	Min	Max	S	V
Западно-Сибирская плита (N=354)									
La	3,09	0,16	2,10	2,19	4,99	0,28	22,8	3,02	98
Ce	4,44	0,20	3,47	3,22	8,00	0,02	44,2	3,81	86
Nd	2,32	0,19	0,82	1,21	3,69	0,05	48,5	3,54	153
Sm	0,67	0,04	0,48	0,39	1,27	0,02	5,69	0,72	108
Eu	0,09	0,006	0,06	0,05	0,18	0,001	0,98	0,11	121
Tb	0,06	0,005	0,04	0,03	0,10	0,001	0,82	0,09	146
Yb	0,17	0,007	0,14	0,11	0,31	0,002	0,82	0,14	83
Lu	0,03	0,001	0,02	0,02	0,05	0,0003	0,11	0,02	78
Алтае-Саянская область (N=357)									
La	1,85	0,09	1,34	1,38	2,97	0,178	9,80	1,63	88
Ce	3,00	0,13	2,51	1,91	5,94	0,050	15,3	2,54	85
Nd	1,34	0,09	0,45	0,81	2,07	0,082	9,73	1,62	121
Sm	0,45	0,02	0,33	0,26	0,88	0,001	2,49	0,45	101
Eu	0,06	0,003	0,04	0,03	0,11	0,001	0,33	0,06	107
Tb	0,04	0,002	0,03	0,02	0,06	0,0002	0,31	0,04	107
Yb	0,12	0,006	0,10	0,09	0,22	0,002	0,80	0,11	93
Lu	0,02	0,001	0,01	0,01	0,03	0,0002	0,09	0,02	88
Сибирская плита (кратон) (N=86)									
La	4,03	0,36	3,14	2,94	6,98	0,09	15,9	3,31	82
Ce	7,32	0,72	6,26	4,97	13,5	0,25	34,8	6,72	92
Nd	3,39	0,45	2,21	1,73	5,86	0,22	25,2	4,14	122
Sm	0,85	0,08	0,70	0,56	1,76	0,004	3,34	0,71	83
Eu	0,12	0,01	0,10	0,08	0,24	0,005	0,61	0,12	94
Tb	0,07	0,01	0,05	0,04	0,12	0,01	0,39	0,08	108
Yb	0,25	0,03	0,20	0,16	0,48	0,002	1,31	0,26	101
Lu	0,04	0,004	0,03	0,03	0,08	0,001	0,19	0,04	88

Продолжение табл. 3.4

РЗЭ	X	± λ	Me	$X_{геом}$	C_a	Min	Max	S	V
Байкало-Витимская область (N=38)									
La	4,40	0,53	3,06	3,45	7,06	0,77	13,4	3,26	74
Ce	6,78	0,77	5,57	5,38	10,9	1,14	19,7	4,74	70
Nd	2,69	0,44	2,16	1,49	4,88	0,15	11,1	2,69	100
Sm	0,66	0,10	0,46	0,39	1,33	0,02	2,40	0,62	94
Eu	0,11	0,01	0,08	0,08	0,20	0,004	0,32	0,08	71
Tb	0,05	0,01	0,02	0,03	0,08	0,007	0,24	0,06	113
Yb	0,14	0,02	0,14	0,11	0,25	0,008	0,47	0,10	68
Lu	0,02	0,003	0,02	0,02	0,04	0,003	0,08	0,02	71
Монголо-Охотская область (N=67)									
La	4,43	0,48	3,07	3,28	6,99	0,82	19,5	3,93	89
Ce	6,85	0,66	5,76	5,34	10,9	0,50	29,6	5,44	79
Nd	2,60	0,48	0,45	1,10	3,79	0,45	20,5	3,89	149
Sm	0,52	0,06	0,39	0,27	1,11	0,02	2,49	0,51	98
Eu	0,09	0,01	0,06	0,05	0,17	0,001	0,48	0,09	105
Tb	0,07	0,01	0,03	0,03	0,13	0,004	0,44	0,09	121
Yb	0,16	0,02	0,09	0,10	0,28	0,025	0,90	0,18	108
Lu	0,03	0,004	0,02	0,02	0,06	0,001	0,15	0,03	100
Сихотэ-Алинская область (N=89)									
La	7,09	0,52	6,01	5,64	11,3	0,95	24,5	4,91	69
Ce	10,69	0,73	9,03	8,62	17,1	1,64	30,9	6,91	65
Nd	5,11	0,40	4,82	3,32	10,0	0,34	16,3	3,80	74
Sm	1,46	0,11	1,30	1,11	2,42	0,16	5,84	1,08	74
Eu	0,21	0,02	0,17	0,15	0,36	0,01	0,77	0,16	75
Tb	0,13	0,01	0,11	0,08	0,24	0,01	0,55	0,11	82
Yb	0,27	0,02	0,19	0,21	0,44	0,03	0,85	0,19	72
Lu	0,05	0,004	0,04	0,04	0,09	0,003	0,18	0,04	76
Трансрегиональные тектонические структуры в целом (N=1078)									
La	3,07	0,09	2,01	2,08	5,04	0,09	16,6	3,08	100
Ce	4,79	0,14	3,45	3,09	9,02	0,02	27,2	4,54	95
Nd	2,28	0,09	0,61	1,17	3,66	0,02	25,2	2,93	128
Sm	0,62	0,02	0,41	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	0,12	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: X – среднее арифметическое содержание (в мг/кг), ± λ – стандартная ошибка среднего, Me – медиана, $X_{геом}$ – среднее геометрическое содержание, Ca – нижнее аномальное содержание, Min – минимальное содержание, Max – максимальное содержание, S – стандартное отклонение, V – коэффициент вариации (%), N – число проб.

По величине коэффициента вариации выборки характеризуются сильно (70-100%) и крайне (>100%) неоднородным распределением. Средние геометрические содержания РЗЭ в золе листьев тополя в границах отдельных ТТС приняты за средний региональный уровень, ТТС в целом – за трансрегиональный уровень содержаний.

3.2.1. РЗЭ как индикаторы влияния фактора «петрофонда»

Территория Сибири, Дальнего Востока России и Казахстана представляет собой разнообразную в ландшафтно-геохимическом отношении систему. Геологические факторы обусловливают формирование естественных геохимических аномалий. Валовые содержания РЗЭ в подстилающих горных породах определяют естественный региональный геохимический фон, на который накладывается антропогенное воздействие.

Как средние, так и нижние аномальные значения содержания РЗЭ между ТТС значительно варьируют. Это видно также по усредненным данным кривых распределения РЗЭ, нормализованных по хондриту (рис. 3.4).

Заметно выделяется высокими концентрациями спектр РЗЭ Сихотэ-Алинской области, в геологическом строении которой принимают участие мезозойские складчатые сооружения и блоки (террейны) 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 (Arbuzov et al., 2019), в качестве источников которых рассматриваются специализированные массивы горных пород фундамента и складчатого обрамления, обогащенных РЗЭ (Арбузов и др., 2017).

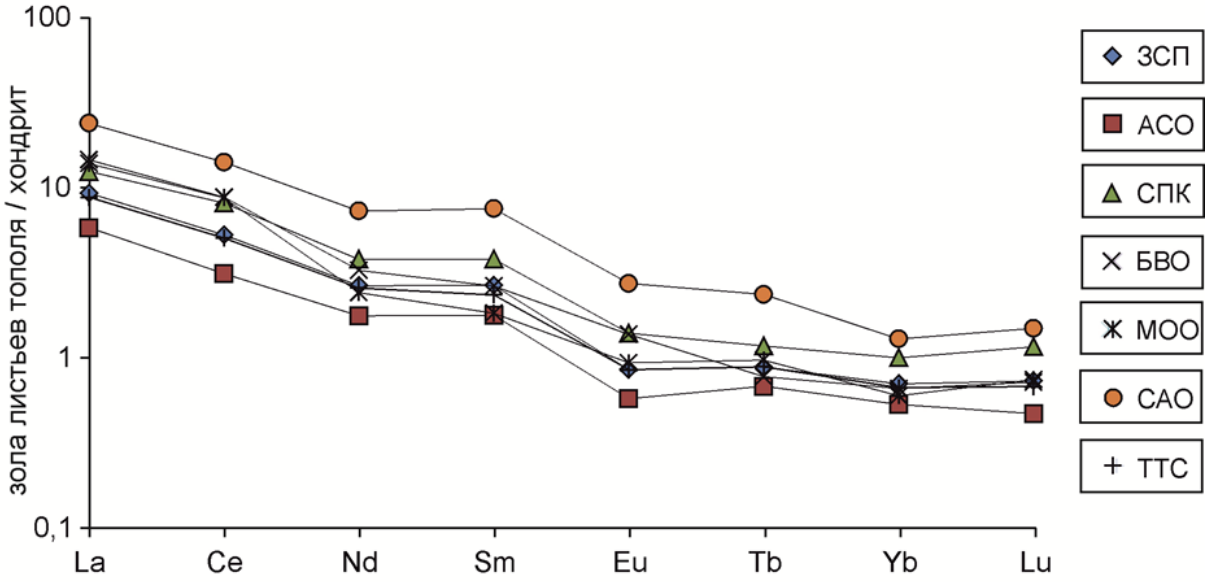


Рис. 3.4. – Распределение нормализованных по хондриту РЗЭ в золе листьев тополя урбанизированных территорий в границах различных трансрегиональных тектонических структур (Yusupov et al. 2020). Условные обозначения: ЗСП – Западно-Сибирская плита, АСО – Алтае-Саянская область, СПК – Сибирская плита (кратон), БВО – Байкало-Витимская область, МОО – Монголо-Охотская область, САО – Сихотэ-Алинская область, ТТС – Трансрегиональные тектонические структуры.

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.

Для Алтае-Саянской области в целом характерна железорудная, золоторудная, полиметаллическая, ртутная специализации и не характерна минерализация, связанная с производными внутрикоровых гранитоидных магм – редкими и другими металлами.

График распределения РЗЭ для Западно-Сибирской плиты с мощным чехлом осадочных отложений абсолютно совпадает с кривой усредненного распределения РЗЭ по всем ТТС. Это следствие давно известного

гомогенизирующего эффекта осадочных пород, приводящего к почти постоянному распределению РЗЭ и отражающего их содержание в верхней континентальной коре (Taylor, McLennan, 1985). 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. Последний факт обращает на себя внимание и, возможно, свидетельствует об избирательном накоплении Sm листьями тополя из субстрата. 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 (Хэскин и др., 1968).

Мозаичность и зональность распределения РЗЭ в неоднородном и многофакторном пространстве геологической среды прослеживается на региональном уровне в дифференциации населенных пунктов по абсолютному уровню накопления суммы РЗЭ в золе листьев (рис. 3.5).

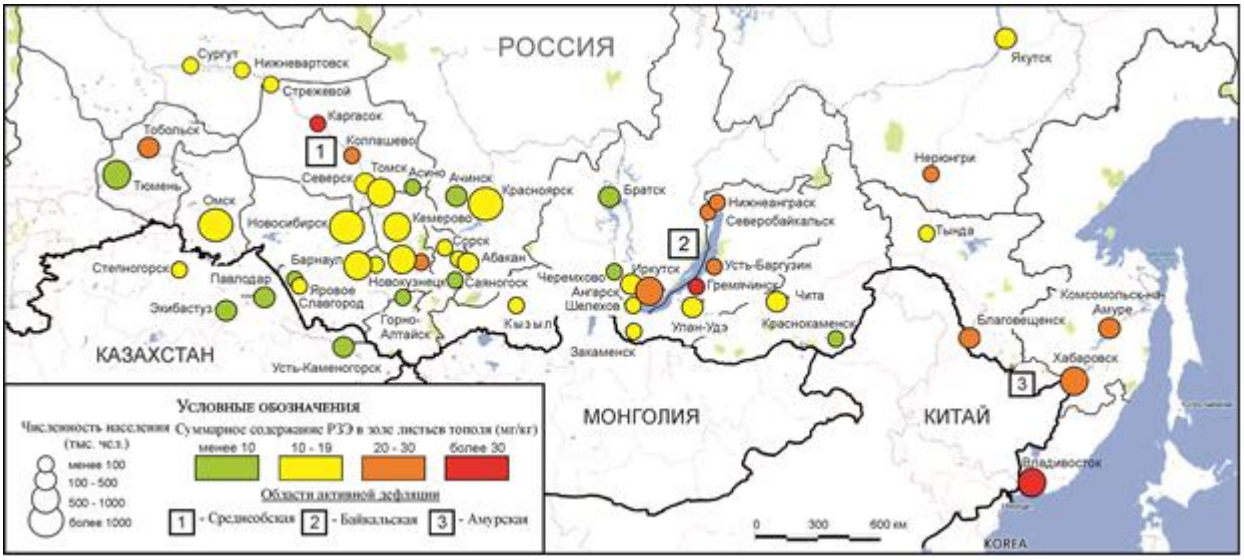


Рис. 3.5. – Распределение среднего содержания суммы РЗЭ в золе листьев тополя населенных пунктов азиатской части РФ и северо-востока Казахстана.

На урбанизированных территориях юга Сибири и Дальнего Востока выделяются три области с аномально высоким средним содержанием суммы РЗЭ в золе листьев тополя: 1) в Томской области – в долине среднего течения Оби (Колпашево, Каргасок); 2) в Республике Бурятия – на восточном и северном побережье озера Байкал (Гремячинск, Усть-Баргузин, Северобайкальск, Нижнеангарск); 3) в Амурской области (Благовещенск), Хабаровском крае (Хабаровск, Комсомольск-на-Амуре) – в долине среднего и нижнего течения реки Амур, в Приморском крае – на полуострове Муравьева-Амурского и о. Русском (Владивосток).

Условиями, контролирующими аномальный уровень содержаний РЗЭ на данных территориях, служат, вероятно, геологические факторы и экзогенные процессы ветровой эрозии (дефляции), последние в свою очередь связаны с климатическим (количество осадков, скорости ветра) и геоморфологическим (эоловые формы рельефа) факторами (Агафонов, 2008; Махинов, 2017). Например, в долине реки Обь и ее крупных притоков известен ряд месторождений и многочисленные проявления циркон-ильменитовых россыпей, являющихся концентраторами редких и РЗЭ. Природные компоненты (солевые отложения природной пресной воды, почва) на территории междуречий Оби в пределах Томской области характеризуются аномальными содержаниями РЗЭ (Барановская и др., 2020).

Аномальные средние суммарные содержания РЗЭ в золе листьев тополя наблюдаются в городах: Тобольске (Тюменская область), Междуреченске (Кемеровская область), Иркутске (Иркутская область), Нерюнгри (Республика Саха (Якутия)).

Детально рассмотрено распределение РЗЭ в геохимических рядах элементов, ранжированных по коэффициентам концентрации (*Кс*) в порядке убывания их значений. В качестве значимымх *Кс* принимались величины более 1,5. Это позволило выявить геохимическую специализацию отдельных территорий с позиций выделения трех подгрупп лантаноидов: легких (La-Ce-Nd), средних (Sm-Eu-Tb) и тяжелых (Yb-Lu) (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Геохимические ряды с наибольшими коэффициентами концентрации РЗЭ в золе листьев тополя урбанизированных территорий

Населенный пункт	Геохимический ряд РЗЭ							
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
Северск	**La 1,96**	**Nd 1,88**	**Eu 1,79**	**Tb 1,54**	Sm 1,41	Yb 1,23	Lu 1,16	Ce 1,13
Колпашево	**Eu 4,33**	**Tb 2,07**	**La 2,06**	**Lu 1,66**	**Sm 1,51**	Yb 1,48	Ce 1,14	Nd 0,21
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
Междуреченск	**Nd 2,19**	**Eu 2,14**	**La 2,00**	**Sm 1,74**	**Ce 1,62**	Tb 1,44	Yb 1,22	Lu 1,08
Кызыл	**Nd 1,66**	**Yb 1,52**	Lu 1,22	Eu 1,06	Ce 0,95	La 0,76	Sm 0,73	Tb 0,63
Ангарск	**Lu 1,57**	Ce 1,40	Sm 1,32	Nd 1,28	La 1,21	Yb 1,21	Eu 1,15	Tb 1,02
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
Чита	**Ce 1,50**	La 1,43	Nd 1,28	Eu 1,27	Sm 1,21	Yb 0,99	Lu 0,98	Tb 0,91
Якутск	**Nd 2,69**	Lu 1,30	Tb 1,11	Ce 1,10	Eu 0,97	Yb 0,94	La 0,87	Sm 0,69
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: коэффициенты концентрации рассчитаны как отношение среднего (медианы) содержания РЗЭ в золе листьев тополя выборки населенного пункта к среднему региональному уровню содержаний РЗЭ в золе листьев тополя.

Наиболее весомое обогащение геохимического ряда легкими РЗЭ (особенно La) наблюдается в районе пос. Усть-Баргузин на восточном побережье оз. Байкал, что, весьма вероятно, обусловлено фактором

петрофонда – составом позднепалеозойских известково-щелочных гранитов баргузинского комплекса, слагающих Баргузинский выступ в Байкало-Витимской складчатой области. Все щелочные массивы, как правило, обогащены легкими РЗЭ по сравнению с кларковым составом земной коры (Taylor and McLennan, 1985).

Приоритет Nd отмечен в геохимических рядах Междуреченска, Кызыла, Шелехова, Якутска и Хабаровска, но с меньшими величинами коэффициентов концентрации (2-2,5). Неодим, четный легкий элемент, в повышенных количествах содержится прежде всего в монаците – наиболее распространенном акцессорном минерале гранитоидов и широко представленном в тяжелой фракции руслового аллювия (Хэскин и др., 1968). Источником концентрирования Nd в золе листьев тополя для этой группы территорий могут быть широко развитые здесь аллювиальные почвы и тонкозернистые речные отложения крупных водотоков.

Высокие значения коэффициентов концентрации ($Кс$>3) средних РЗЭ выявлены в Колпашеве (Eu), Тобольске (Tb), Владивостоке (Sm); повышенные ($Кс$>2) – в Мысках, Барнауле, Новоалтайске и Комсомольске-на-Амуре, где преобладает Sm. Обогащение средними лантаноидами по отношению к более легким РЗЭ в сорбированных комплексах почв отмечалось в результате выветривания пород (Хэскин и др., 1968).

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

Присутствие значимых коэффициентов концентрации тяжелых РЗЭ в начале геохимического ряда в Новосибирске, Барнауле, Кызыле, Ангарске, Иркутске, Владивостоке требует внимания и специального изучения, поскольку не является типичным для природных процессов.

При условии тесной ассоциации Yb и Lu не исключается роль природного фактора, когда преобладают темноцветные породообразующие (биотит, роговая обманка и др.) и акцессорные (циркон, ксенотим, гранат) минералы, обогащенные тяжелыми РЗЭ. Вероятно, именно такой случай имеет место на территории Иркутска (Китаев, Гребенщикова, 2014).

Значительное влияние на экологическую ситуацию в городах могут оказывать природные геолого-геохимические факторы. В их числе – геохимическая неоднородность геологической среды, обусловливаемая различными комплексами горных пород и осадочных отложений, которые часто содержат акцессорные минералы и концентраты РЗЭ.

Пространственное распределение лантаноидов на наиболее дифференцированных по ним территориях изучалось методом геохимического картирования в масштабе 1:200 000 (1:100 000) с использованием показателя суммы РЗЭ в золе листьев тополя. Картирование урбанизированных территорий в данном масштабе проводится с целью выделить аномальные районы (узлы) вероятных источников загрязнения компонентов природной среды. В результате среднемасштабного картирования исследованные территории с аномалиями РЗЭ в золе листьев тополя условно разделены на две группы: 1 – города с превалированием природного источника, 2 – города с вероятными природно-техногенными источниками РЗЭ. К первой группе отнесены территории Тобольска, Иркутска, Благовещенска, Владивостока (рис. 3.6), ко второй – Новосибирска, Барнаула, Хабаровска, Комсомольска-на-Амуре (рис. 3.7).

При отнесении территории к той или иной группе городов во внимание принимались направление и скорость господствующих ветров в соответствующий отбору проб летний сезон. Согласно картам пространственного распределения (рис. 3.6), в Тобольске, Иркутске, Благовещенске аномалии РЗЭ приурочены к аллювиальным отложениям надпойменных террас вдоль крупных рек и их притоков и обусловлены ветровым переносом минеральных частиц с береговых обнажений и отмелей.

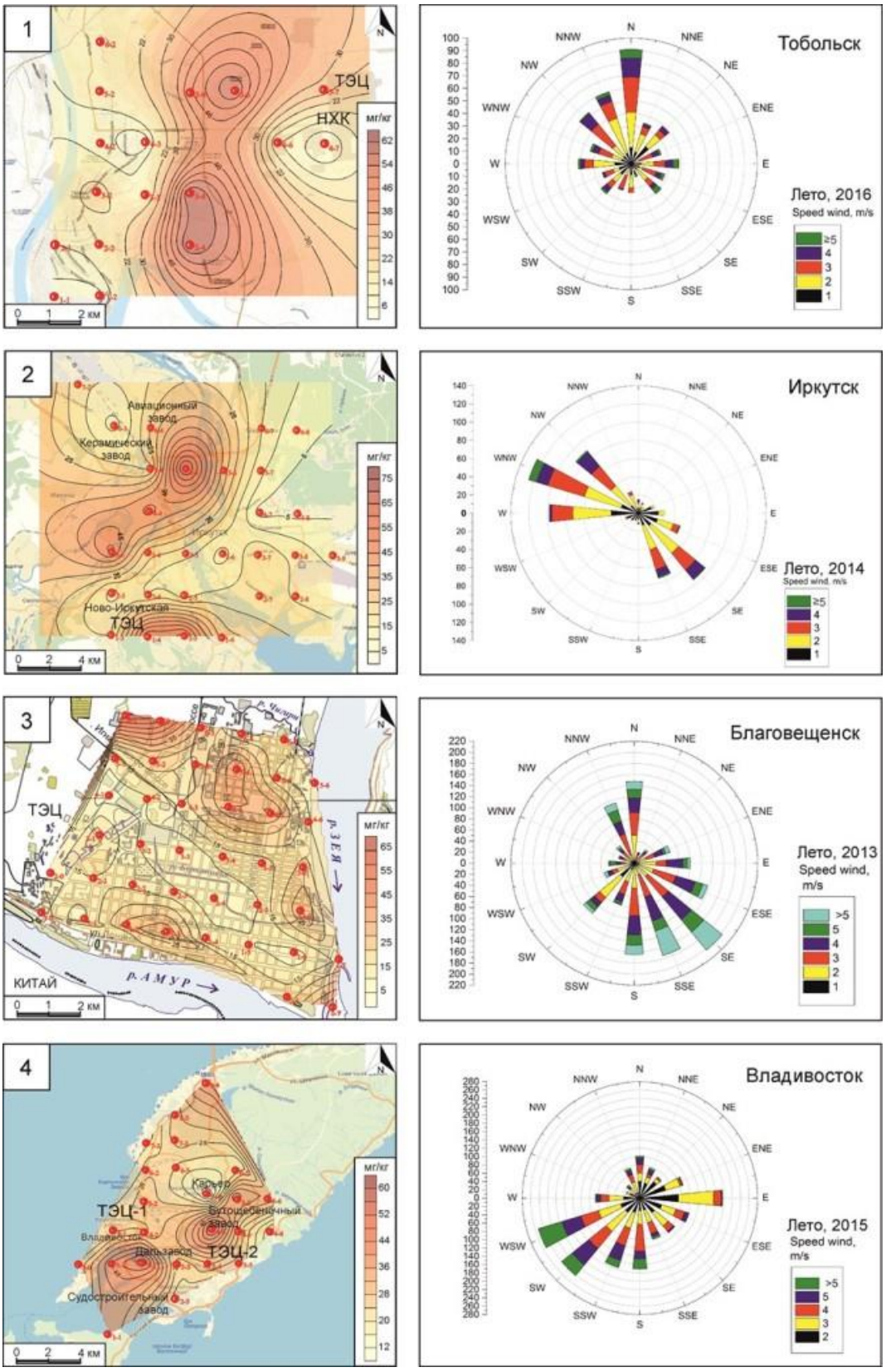


Рис. 3.6. – Изоконцентрации суммы РЗЭ в золе листьев тополя на территории городов с преобладанием природных факторов геологической среды: 1 – Тобольск, 2 – Иркутск, 3 – Благовещенск, 4 – Владивосток. В правой колонке – летние розы ветров (Yusupov et al. 2020).

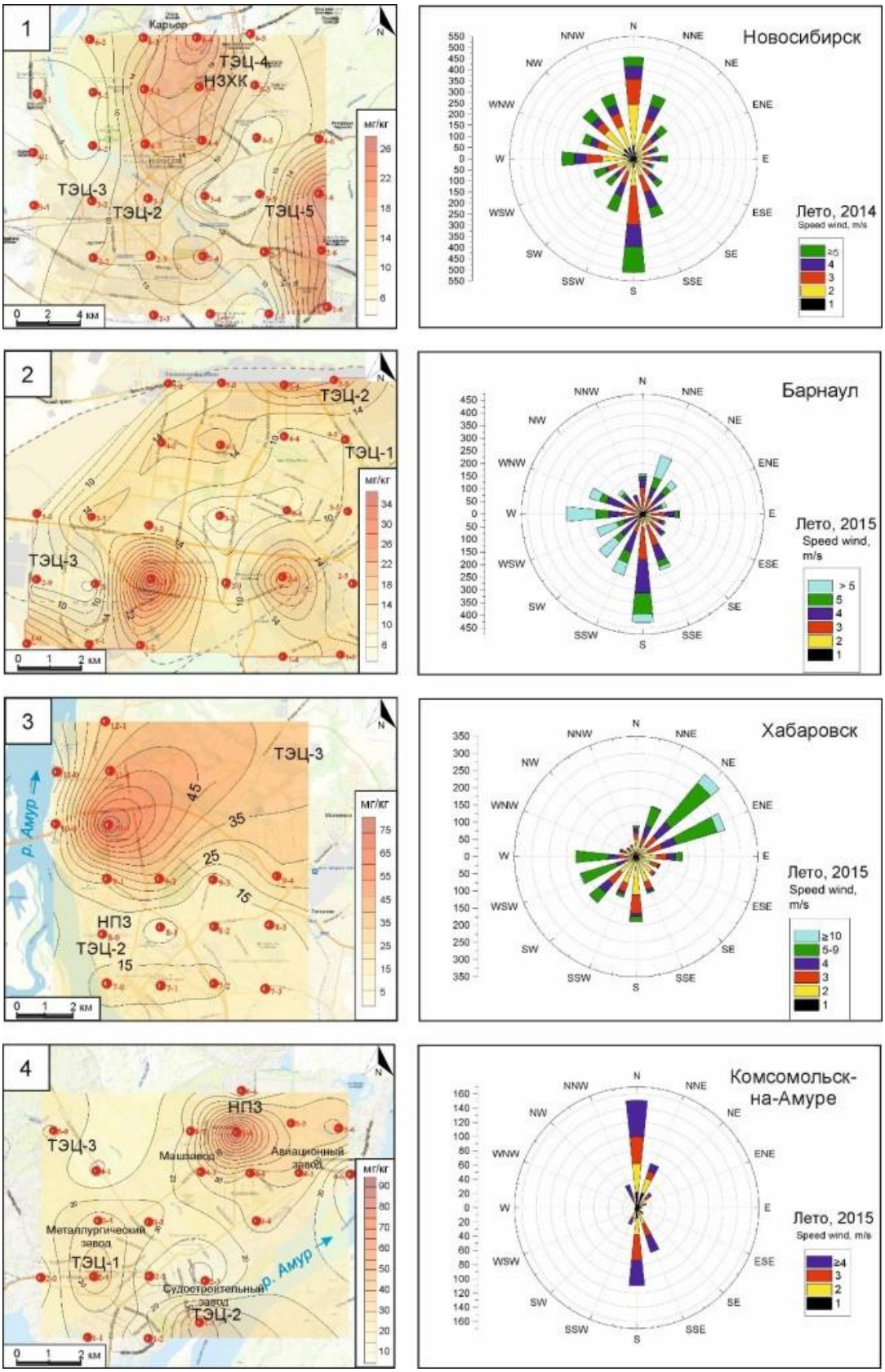


Рис. 3.7. – Изоконцентрации суммы РЗЭ в золе листьев тополя на территории городов с природно-техногенными источниками рассеяния: 1 – Новосибирск, 2 – Барнаул, 3 – Хабаровск (северный промышленный узел), 4 – Комсомольск-на-Амуре. В правой колонке – летние розы ветров.

Благовещенск. На примере Благовещенска можно увидеть приуроченность ореолов РЗЭ к поймам и террасам крупных рек. Ореолы с максимальным содержанием РЗЭ наблюдаются вдоль береговых линий Амура и Зеи, где развиты пологие формы рельефа с сухими песчаными отложениями аллювия (косы) и проявляется ветровой перенос минеральной пыли по розе ветров в результате дефляции (рис. 3.8).

Наличие высоких концентраций РЗЭ обусловливается, вероятно, влиянием природного фактора – нахождением в атмосфере исследуемой территории большого количества минеральной пыли, состоящей из собственных минералов РЗЭ (Radomskaya et al., 2018). В северо-западной части города – возвышенность, подверженная эрозии и дефляции (рис. 3.8 IV).

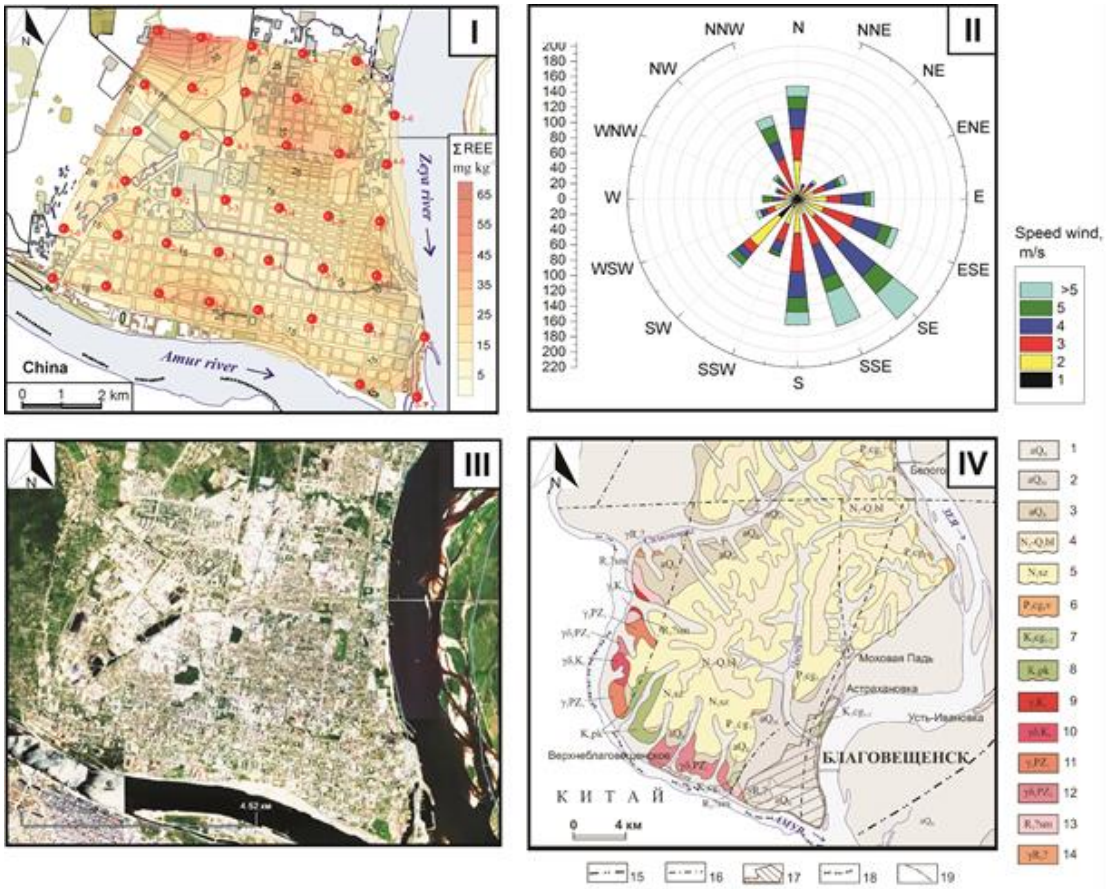


Рис. 3.8. – Проявление дефляции на территории г. Благовещенска: биогеохимические ореолы суммы РЗЭ (I); летняя роза ветров (2013) (II); трансграничная агломерация Благовещенск–Хэйхэ (III); геологическое строение территории г. Благовещенска и его окрестностей (IV).

Условные обозначения: 1 – голоцен (аллювиальные пески, галечники, гравий); 2, 3 – неоплейстоцен: 2 – верхнее звено (аллювиальные пески, глины, галечники), 3 – среднее звено (аллювиальные глины, пески, гравий); 4 – белогорская свита (пески, глины, алевриты); 5 – сазанковская свита (каолинизированные пески и алевриты, глины, гравийники, галечники, линзы лигнитов); 6, 7 – цагоянская свита; 8 – поярковская свита; 9, 10 – раннемеловые интрузии; 11, 12 – раннепалеозойские интрузии; 13 – позднерифейские интрузии; 14 – симоновкинская толща; 15 – Зейско-Селемджинский глубинный разлом; 16 – разрывные нарушения; 17 – урбанизированная территория; 18 – государственная граница; 19 – железная дорога.

Владивосток. 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). Также в данной работе сообщается о появлении в воде рек южного и восточного Сихотэ-Алиня «нетипичных» аномалий Eu, Yb и других редких элементов, происхождение которых труднообъяснимо с позиций техногенного фактора.

Во Владивостоке на распределение РЗЭ главенствующее влияние оказывает геолого-геохимический фактор, или «фактор петрофонда» – гранитоиды в обрамлении вулканогенно-осадочных отложений южной части Вознесенского террейна на полуострове Муравьева-Амурского и острове Русском. Террейн находится в пределах Ханкайского массива.

Территория полуострова Муравьева-Амурского сложена вулканогенными, вулканогенно-осадочными и осадочными породами. Отличительная особенность комплекса пород – наличие среди темноцетных минералов биотита и сфена, с повышенными содержаниями тяжелых РЗЭ (Крук и др., 2018). В геологическом строении этой территории принимают участие гранитоидные Седанкинский и Островорусский массивы Вознесенского террейна пермского возраста (рис. 3.9).

Седанкинский массив находится в северной части Владивостока, его гранитоиды прорывают и ороговиковывают ранне- и среднепермские вулканогенно-осадочные отложения поспеловской и владивостокской свит.

Массив сложен порфировидными амфиболовыми гранитами, а также гранодиоритами и щелочно-полевошпатовыми гранитами (рис. 3.10 А).

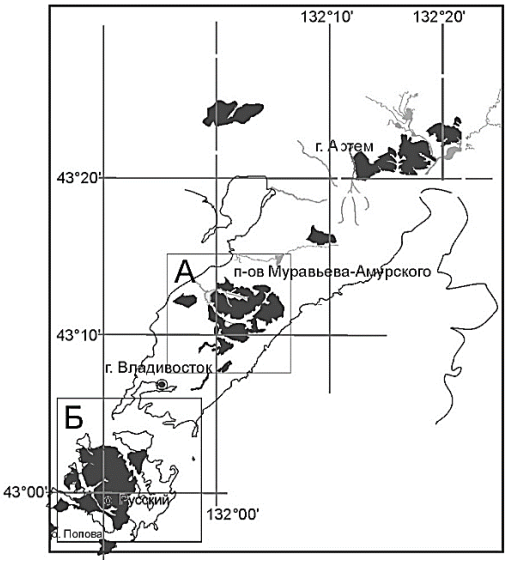


Рис. 3.9. – Схема расположения массивов южной части Вознесенского террейна на территории п-ва Муравьева-Амурского и о. Русский: Седанкинский массив (А), Островорусский массив (Б) (Крук и др., 2018).

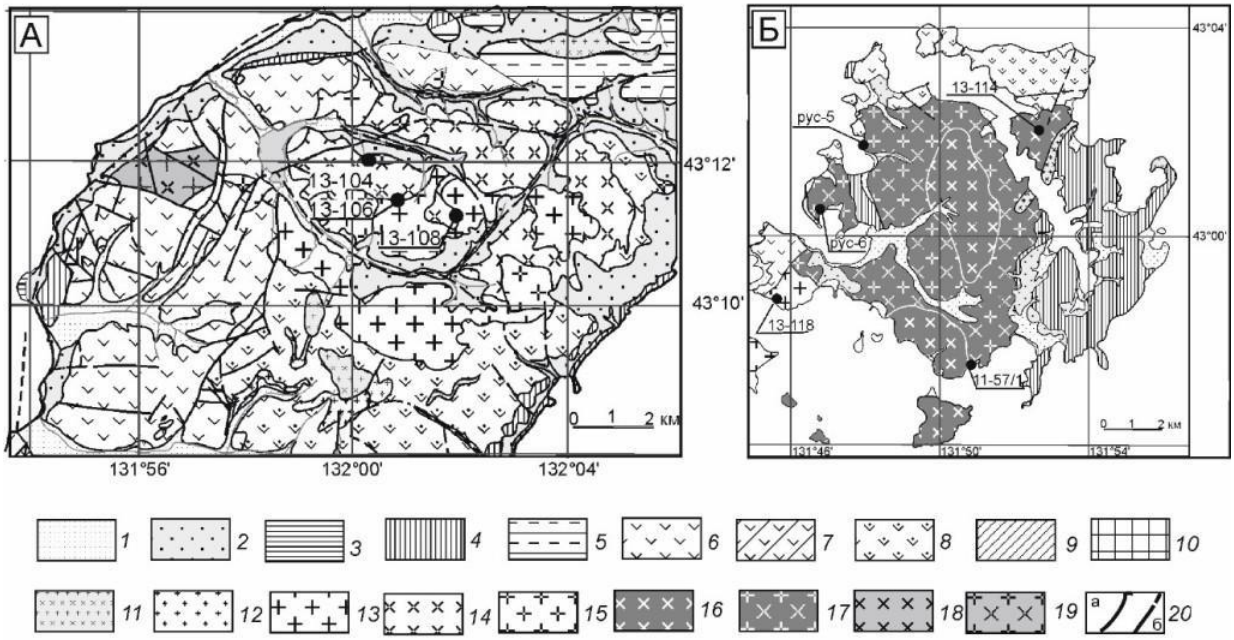


Рис. 3.10. – Схема расположения гранитоидных интрузий геологических массивов Вознесенского террейна: А – Седанкинский массив, Б – Островорусский массив (Крук и др., 2018).

Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения, 2–10 – стратифицированные толщи: 2 – палеоген-неогеновые, 3 – меловые, 4 – триасовые, 5–8 – пермские (5 – вулканогенно-осадочные, 6 – существенно вулканогенные, 7 – карбонатные, 8 – терригенные), 9 – девонские, 10 – раннепалеозойские нерасчлененные, 11–19 – гранитоиды: 11 – меловые, 12–15 – позднепермские (12 – гранит-порфиры, 13 – граниты, 14 – гранодиориты, 15 –

кварцевые диориты), 16–17 – силурийские (16 – кварцевые диориты и гранодиориты, 17 – граниты), 18–19 – ордовикские (18 – граниты, 19 – гранодиориты и кварцевые диориты), 20 – разрывные нарушения.

Гранитоиды имеют умеренно-калиевый, железистый состав, по соотношению щелочей и кальция относятся к щелочно-известковым разновидностям. Они обогащены литофильными элементами, отличаются повышенными концентрациями Sc, Co, Zr, Y, Hf, тяжелых РЗЭ. Здесь широко распространены гранитоидные интрузии, сформированные в возрастном интервале от раннего палеозоя до мезозоя (Крук и др., 2018).

Островорусский массив занимает большую часть островов Русский Попова, Шкота. В составе комплекса пород преобладают граниты, кварцевые монцодиориты и гранодиориты (рис. 3.10 Б).

Кварцевые монцодиориты представлены равномерно-зернистыми породами, состоящими из плагиоклаза, роговой обманки, кварца, калиевого шпата, биотита. Гранодиориты, в целом, наследуют минеральный состав кварцевых монцодиоритов. Их основные отличия: большое количество кварца (15-20% против 5-10%), а также присутствие среди темноцветных минералов, наряду с амфиболом, существенных количеств биотита (до 10%), а среди акцессорных минералов – сфена (Крук и др., 2018).

Кварцевые монцодиориты имеют повышенные содержания Sr и Ba, в меньшей степени – Zr и Hf. В более кремнекислых породах серии концентрации щелочноземельных металлов и высокозарядных элементов схожи с гранитоидами I-типа. Концентрации РЗЭ близкларковые. Обеднение РЗЭ определяется падением содержаний легких лантаноидов, в то время как концентрации тяжелых демонстрируют слабый общий рост (Крук и др., 2018). Характерно наличие Eu минимума (рис. 3.11).

Пермские гранитоиды Седанкинского и Островорусского массивов близки по составу. Оба массива имеют высокие для кремнекислых пород содержания Y, Hf и тяжелых РЗЭ, характеризуются повышенными концентрациями Zr и Hf (рис. 3.11) (Крук и др., 2018).

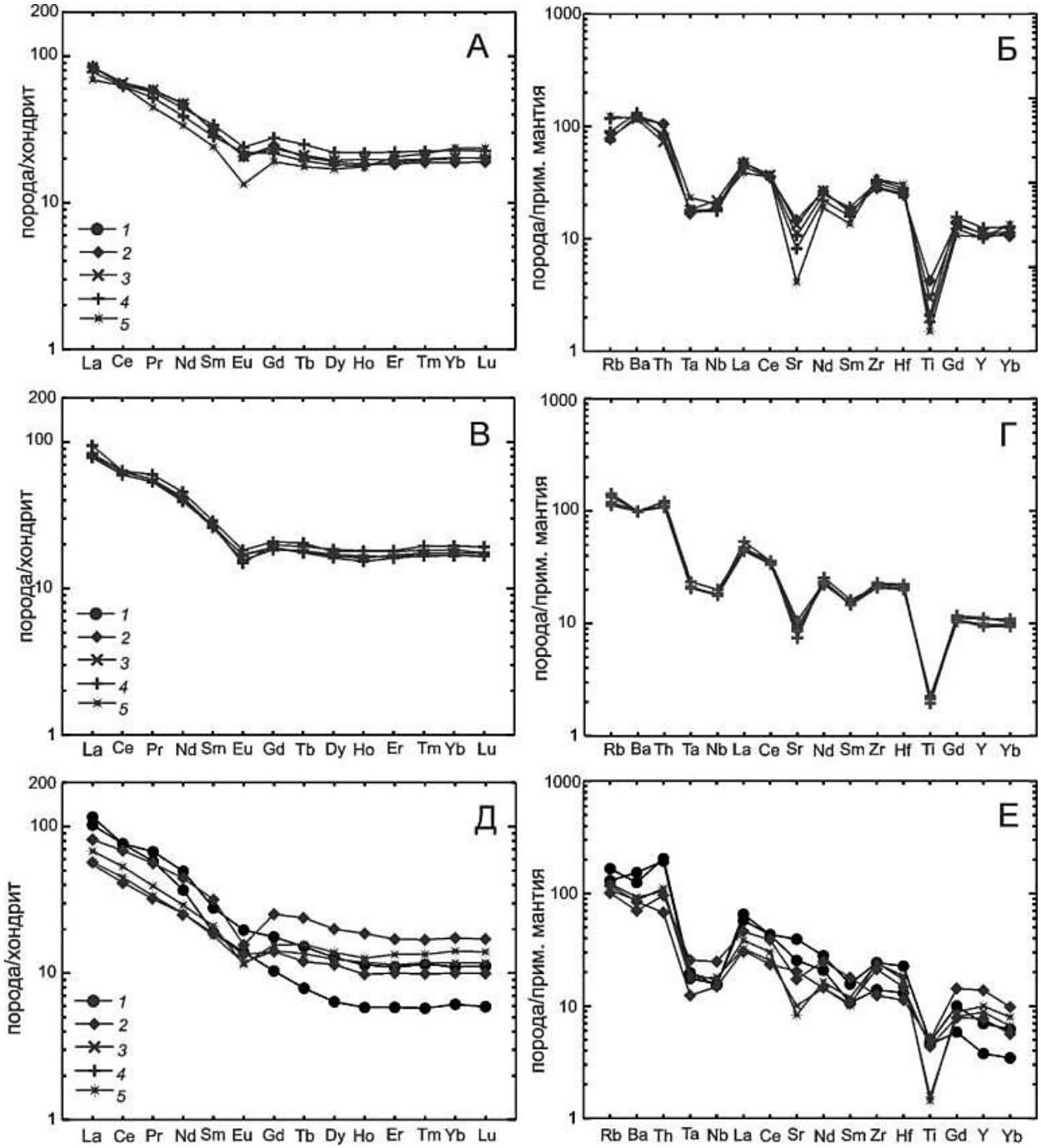


Рис. 3.11. – Мультиэлементные диаграммы для позднепалеозойских гранитоидов Седанкинского массива (а-б), Островорусского массива (в-г); раннепалеозойских гранитоидов Островорусского массива (д-е) (Крук и др., 2018).

Условные обозначения: 1 – кварцевые монцодиориты, 2 – гранодиориты, 3-5 граниты (3 – меланократовые, 4 – мезократовые, 5 – лейкократовые). Спектры элементов нормированы по составу хондрита (Boynton, 1984) и по составу примитивной мантии (Taylor, McLennan, 1985).

Новосибирск и его окрестности находятся на твердоскальном фундаменте, погребенном под толщей осадочных пород в Новосибирском Приобье, в состав которого входят Обской, Новосибирский, Колыванский, Барлакский гранитоидные массивы, расположенные на северо-западе Колывань-Томской складчатой зоны (КТСЗ) в Алтае-Саянской складчатой области (рис. 3.12).

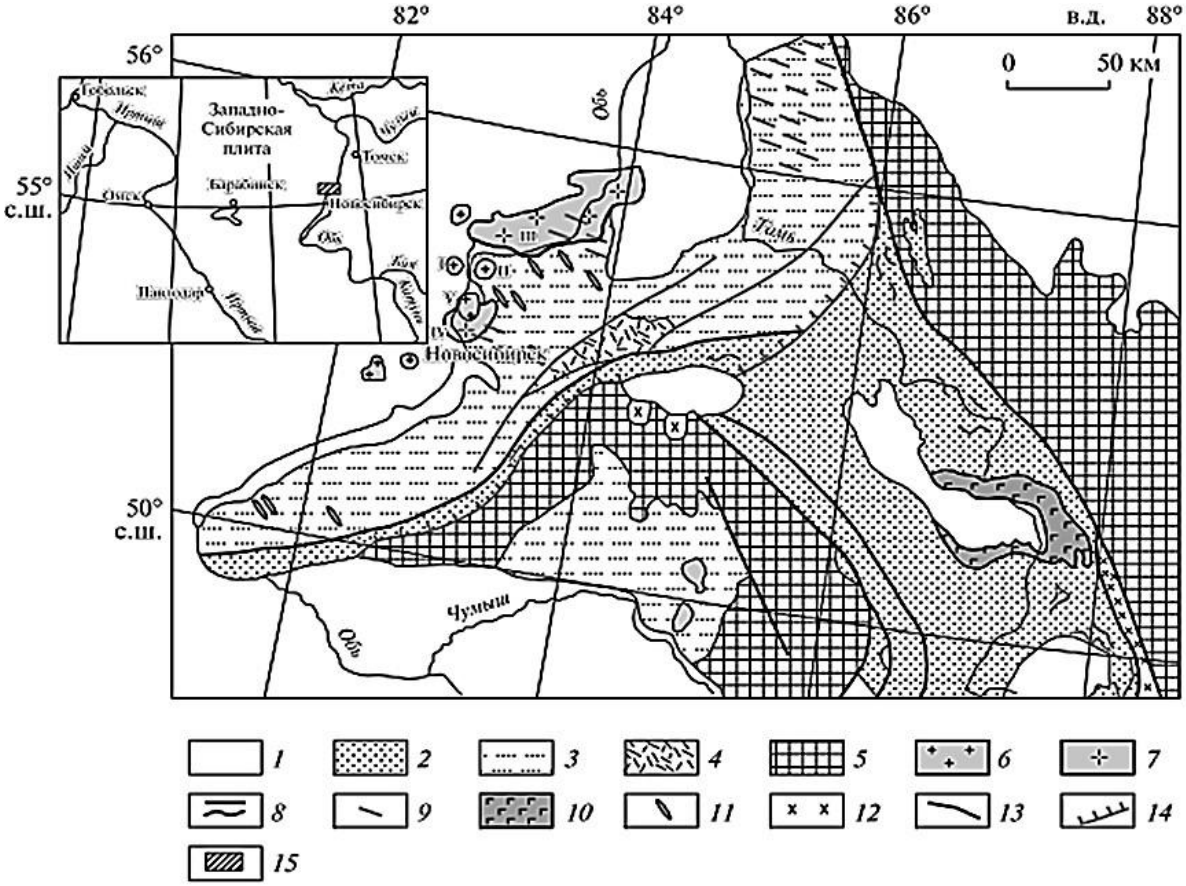


Рис. 3.12. – Схема размещения основных проявлений пермо-триасового гранитоидного магматизма Колывань-Томской складчатой зоны (КТСЗ) (Небера и др., 2012).

Условные обозначения: 1 – мезокайнозойские; 2 – среднепозднепалеозойские терригенные; 3 – среднепалеозойские терригенные КТСЗ; 4 – эффузивно-осадочные девона; 5 – раннепалеозойские и докембрийские отложения; 6 – лейкограниты барлакского комплекса (T_{2-3}): массивы I – Колыванский, II – Барлакский, V – Мочищенский; 7 – гранитоиды приобского комплекса (P_2–T_1): массивы III – Обской, IV – Новосибирский; 8 – силлы габбродолеритов (T_1); 9 – дайки новосибирского монцодиорит-долеритового комплекса (T_1); 10 – базальты салтымаковского комплекса (T_1); 11 – интрузии ташаринского

пикритолеритового комплекса (P_2); 12 – среднепозднепалеозойские гранитоиды; 13 – разломы; 14 – надвиги.

По петрохимическим характеристикам гранитоиды относятся к умеренно калиевой, калиевой известково-щелочной серии и являются гранитоидами «смешанного типа». В качестве основного геохимического критерия различия типов пород выступает характер распределения РЗЭ. Уровень содержаний РЗЭ варьирует от 150 до 400 г/т (Небера, 2010).

Для гранитоидов Новосибирского и Обского массивов характерно резкое преобладание легких лантаноидов над тяжелыми (La/Yb в пределах 30-40). Исключение составляют лишь лейкограниты Новосибирского массива (Мочищенский шток), для которых характерно увеличение содержаний тяжелых РЗЭ. Они выступают в качестве «реперного» горизонта между породами Обского, Новосибирского массивов, с одной стороны, и Колыванского, Барлакского, – с другой (рис. 3.13) (Небера, 2010).

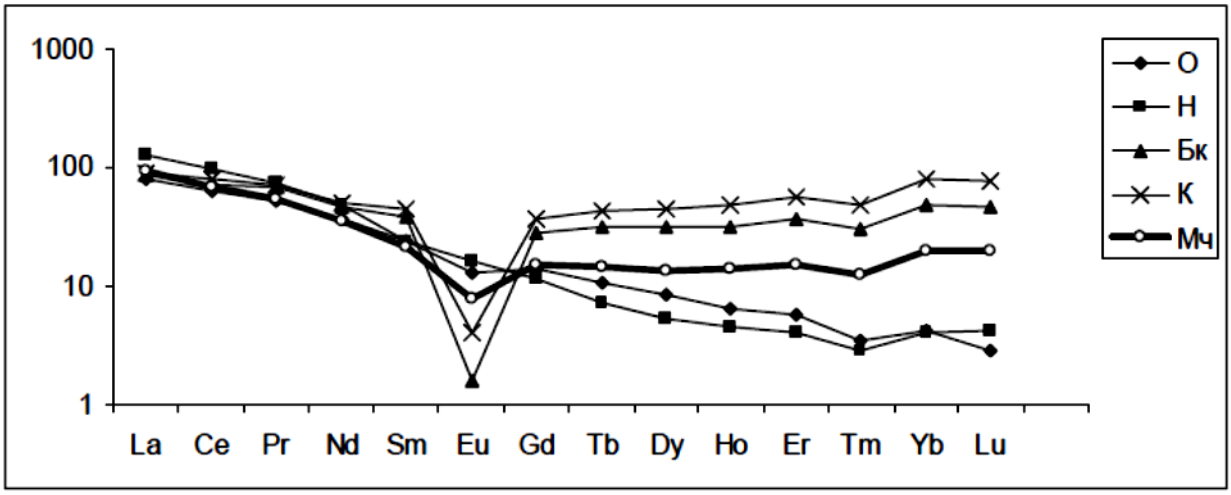


Рис. 3.13. – Спектры распределения редкоземельных элементов для гранитоидов Новосибирского Приобья, нормировано к хондриту (Taylor, McLennan, 1985; Небера, 2010).

Условные обозначения. Массивы: О – Обской, Н – Новосибирский, Бк – Барлакский, К – Колыванский, Мч – Мочищенский шток.

В нормированных по хондриту спектрах РЗЭ отмечен недостаток европия – Eu-минимума и закономерное увеличение его в последовательных дифференциатах гранитных интрузий (Небера, 2010).

Геохимические индикаторы редкометалльной специализации гранитов K/Rb, Ba/Rb, Zr/Hf показывают закономерное уменьшение данных отношений в ряду: гранитоиды Обского, лейкограниты Новосибирского (Мочищенский шток), гранитоиды Барлакского и Колыванского массивов (табл. 3.6).

В черте Новосибирска, в северной его части, находится действующий карьер Мочище (рис. 3.14).

Таблица 3.6 – Геохимические индикаторы редкометалльной специализации гранитоидов Новосибирского Приобья (Небера, 2010)

	Нб-1	Нб-9	Бр-3	Бр-10	Мч-2	Мч-7	Бк-1	Бк-2	К-1
Zr/Hf	35,2	34,2	40,2	44,8	30,3	39,8	20,2	16,7	17,8
K/Rb	474	671	536	757	314	317	103	115	69,1
Ba/Rb	16,5	16,2	16,9	14,9	5,75	6,51	0,73	0,09	0,25
ΣРЗЭ	158	157	230	194	166	236	320	280	445
La/Yb	28,9	29,0	49,6	42,8	4,53	9,65	3,17	2,18	1,28
Ce/Yb	59,3	56,9	96,6	83,4	8,90	19,3	7,20	4,40	3,0
Zr+Nb+Ce+Y	212	147	290	323	199	359	302	288	368

Примечание. Массивы: Обской, граниты (Нб-1, Нб-9); Новосибирский, гранодиориты (Бр-3, Бр-10), лейкограниты (Мч-2, Мч-7); Колыванский, лейкограниты (К-1); Барлакский, лейкогранит (Бк-1), аплитовидный гранит (Бк-2).

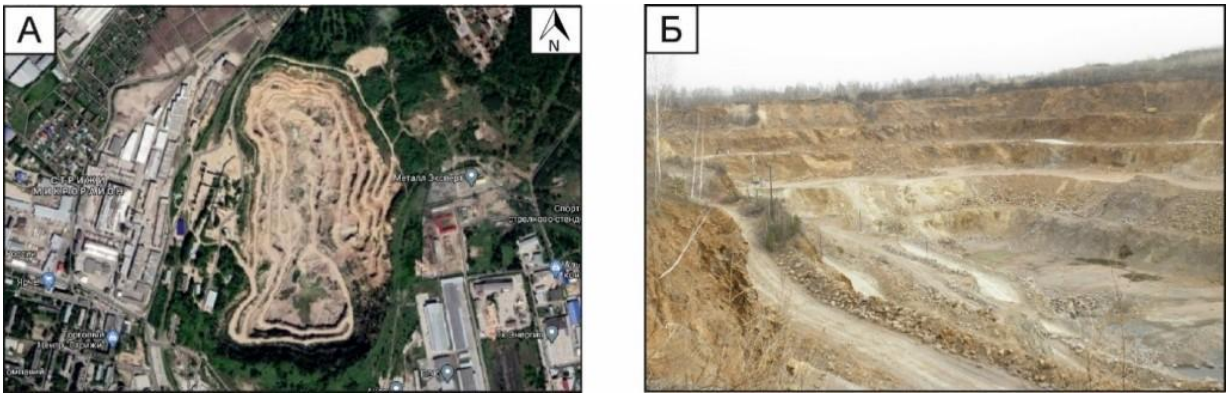


Рис. 3.14. – Карьер Мочище на космоснимке (А) и его северная часть (Б).

Карьер приурочен к одноименному гранитоидному штоку площадью около 4 км^2. Карьер Мочище (действует с 1929 г.) снабжает щебнем Новосибирск и ближайшие территории. Вмещающие массив породы перекрыты чехлом четвертичных отложений, по литературным данным, представленных позднедевонско-раннекаменноугольными отложениями юргинской и пачинской свит (Сотников и др.,1999).

Коренные породы вскрыты на площади около 2,5 км^2. Выделяются основные разновидности гранитов: лейкограниты, граниты биотит-роговообманкового и биотитового типов, а также березиты.

Акцессорная минерализация в образцах биотит-роговообманковых гранитов, выявленная при петрографическом исследовании, представлена единичными зернами циркона, ильменита и сфена. При исследовании образцов пород под электронным микроскопом были обнаружены второстепенные минералы – апатит, феррит, монацит (рис. 3.15).

К периферии интенсивно березитизированных пород тяготеют повышенные содержания торийурансодержащих минералов: коффинита, малакона, циртолита, ураноторита (рис. 3.16).

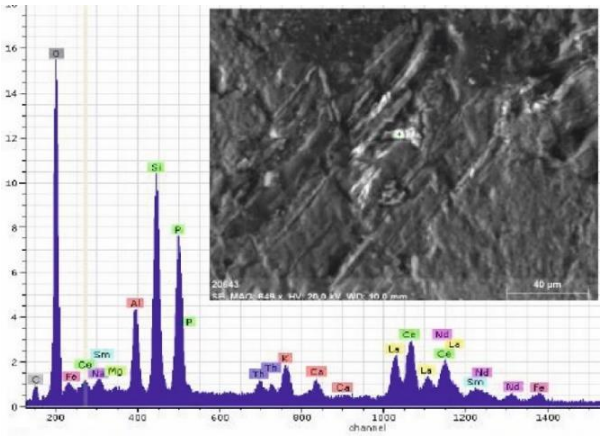


Рис. 3.15. – Зерно монацита в агрегате роговой обманки в образце биотит-роговообманкового гранита из Мочищенского карьера (Новосибирск).

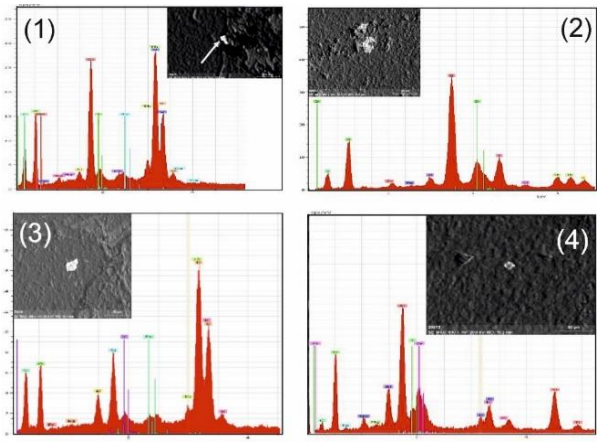


Рис. 3.16. – Торийурансодержащие минералы: зерно коффинита (1), малакона (2), ураноторита (3), циртолита (4) в березитизированных гранитах.

3.2.2. Zr/Ce оношение как индикатор пылевого фактора

Атмосферная миграция твердого вещества характерна не только для аридных и субаридных областей, но и для гумидных ландшафтов. В летнее время поступление пыли в фоновых районах увеличивается в 2,5-3 раза и за год составляет около 10-11 г/м^2. В облесенных районах значительная часть пыли осаждается на кронах деревьев (Глазовская, 1988).

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. На рис. 3.17 показаны экзогенно-динамические зоны дефляции и потоки эоловой миграции вещества в этом регионе (Евсеева и др., 2020).

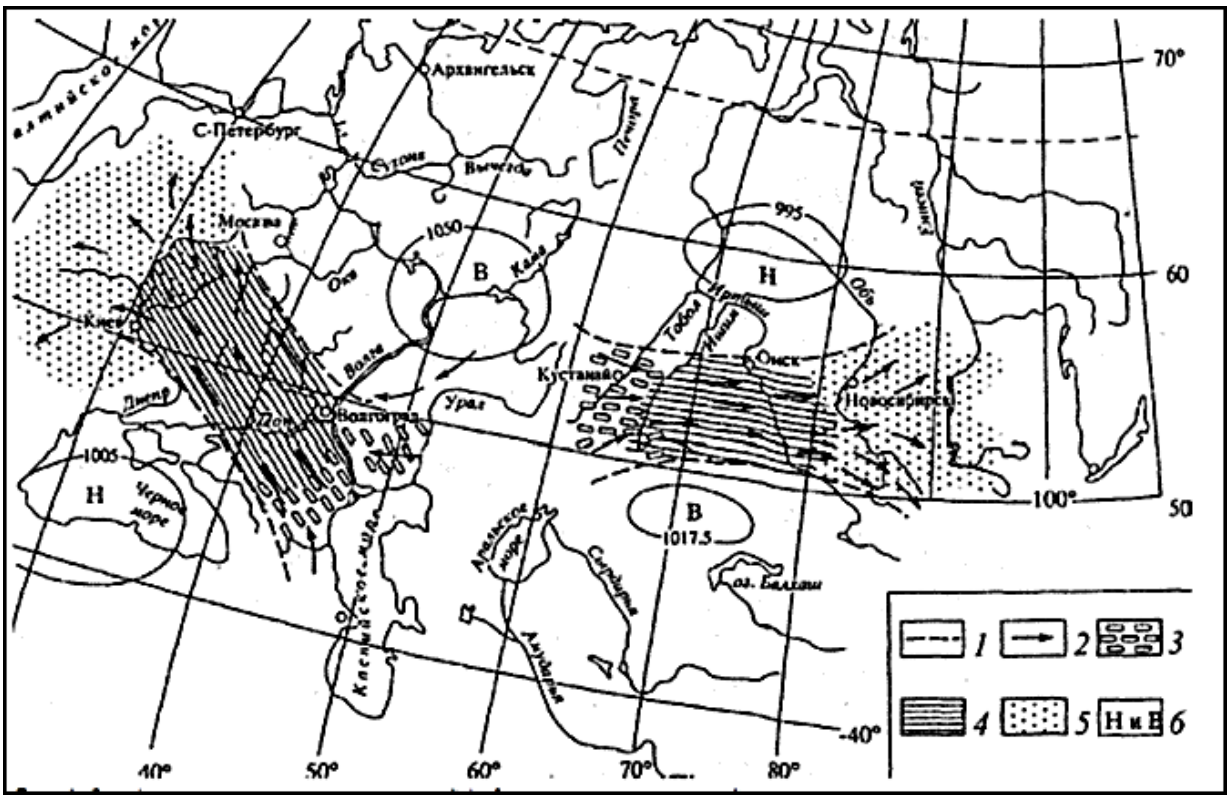


Рис. 3.17. – Экзодинамические зоны дефляции и потоки эоловой миграции вещества на равнинах умеренного пояса Евразии (Евсеева и др., 2020). Условные обозначения: 1 – границы областей активной дефляции; 2 – направление воздушного потока при сильных пыльных бурях; зоны: 3 – преобладающего выдувания, 4 – переноса, локального выдувания и аккумуляции, 5 – накопления эолового материала; 6 – области низкого и высокого давления.

Выдувание и транзит пыли происходит с подстилающей поверхности степей Ишим-Иртышского и Обь-Иртышского междуречий, а ее выпадение приходится на юго-восточные и центральные районы Западной Сибири.

Процессы ветровой эрозии или дефляции приводят к рассеиванию, переносу и выпадению РЗЭ. Наиболее интенсивно этот процесс действует на территориях, где почвы имеют легкий гранулометрический состав, существуют дефицит влажности почвенного покрова, интенсивные ветры, периоды недостатка осадков, ветроударные склоны либо, наоборот, выровненные территории со свободным продвижением воздушных потоков.

Минералами-индикаторами процесса дефляции могут служить циркон и монацит. Для оценки воздействия фактора ветрового переноса песчаного материала в очагах дефляции мы использовали отношение Zr/Ce, так как оно определяется лучшей сохранностью цирконов по сравнению с церий-содержащими минералами (монацит, алланит (ортит), лопарит и др.) вследствие различий в их физико-механической (абразивной) устойчивости (истирание, раскалывание, раздавливание), определяемой свойством твердости минерала. Твердость циркона – 7-7,5; монацита – 5-5,5 (по шкале Мооса). Оба минерала имеют примерно одинаковые значения плотности (около 5).

Относительная физико-механическая (абразивная) устойчивость циркона – одна из самых высоких, а моноцита, ортита – средняя. Поэтому монацит более подвержен разрушению, церий концентрируется, накапливается в иловой, тонкодисперсной тяжелой фракции (менее 2 мкм) терригенных отложений (Иванов, 1997). Размеры кристаллов акцессорного циркона значительно крупнее, они варьируют в среднем от 50 до 300 мкм (Ковач и др., 2012). В результате дефляции осадочных рыхлых отложений частицы меньшего размера легче вовлекаются в эоловые процессы, выдуваются, переносятся с ветровым потоком и переотлагаются.

В качестве индикатора, отражающего ветровое происхождение минеральной пыли, использовали Zr/Ce отношение (рис. 3.18).

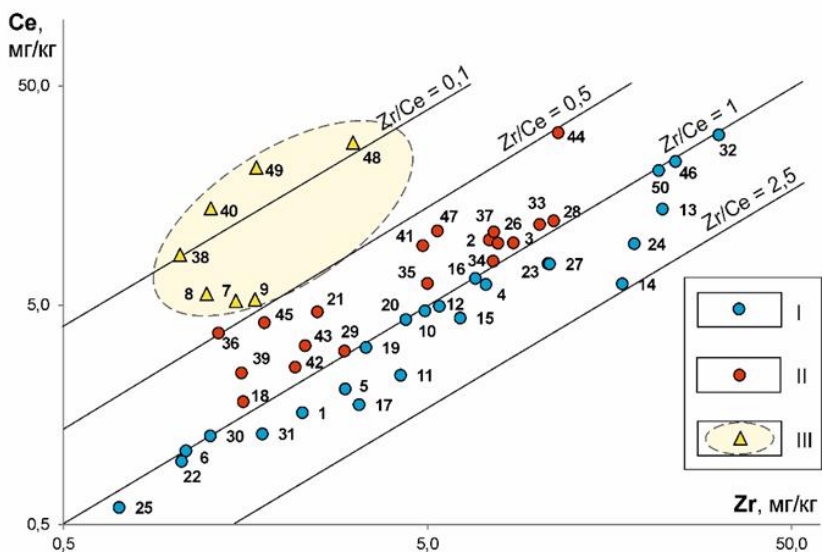


Рис. 3.18. – Соотношение содер-жания Zr и Ce в золе листьев тополя на урбанизированных территориях (юг Сибири и Дальний Восток) (Дорохова и др., 2020).

Условные обозначения: I – территории с Zr/Ce≥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.

На диаграмме в координатах Zr/Ce выделяются территории городов, где есть влияние ветрового переноса. Пылевой фактор с эоловыми процессами и формами рельефа наиболее выражены 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).

Особенностью населенных пунктов, расположенных в долине реки Обь, является наличие обнажений крутых берегов – яров. На берегу озера Байкал (Агафонов, 2002) и в долине среднего и нижнего Амура (Махинов, 2017) развиты пологие формы рельефа с песчаными аллювиальными отложениями (косы), подверженными дефляции.

На территориях, находящиеся под воздействием природных экзогенных процессов (дефляции), на поверхности листьев тополя под электронным микроскопом установлены (Дорохова и др., 2020) микрочастицы фосфатов РЗЭ, по составу близкие к монациту и к ксенотиму (рис. 3.19), а также циркона (рис. 3.20).

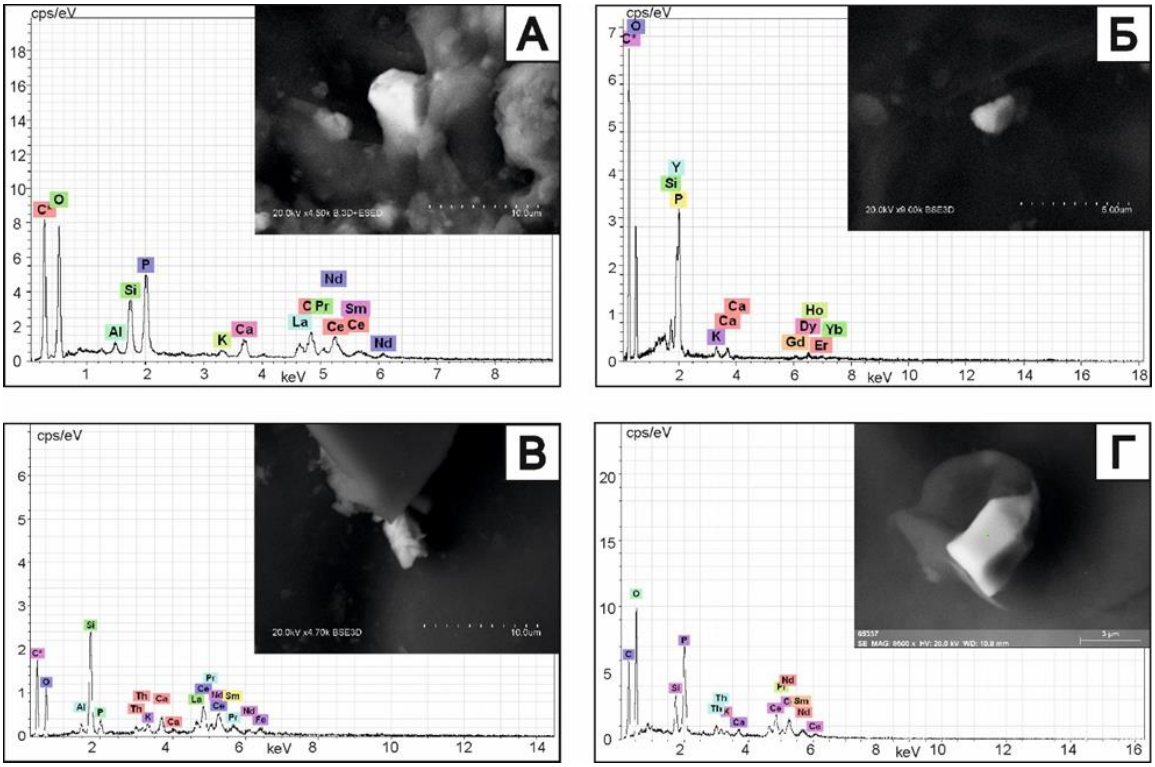


Рис. 3.19. – Минеральные формы нахождения РЗЭ на поверхности листа тополя: А – Колпашево; Б – Стрежевой; В – Северобайкальск; Г – Хабаровск.

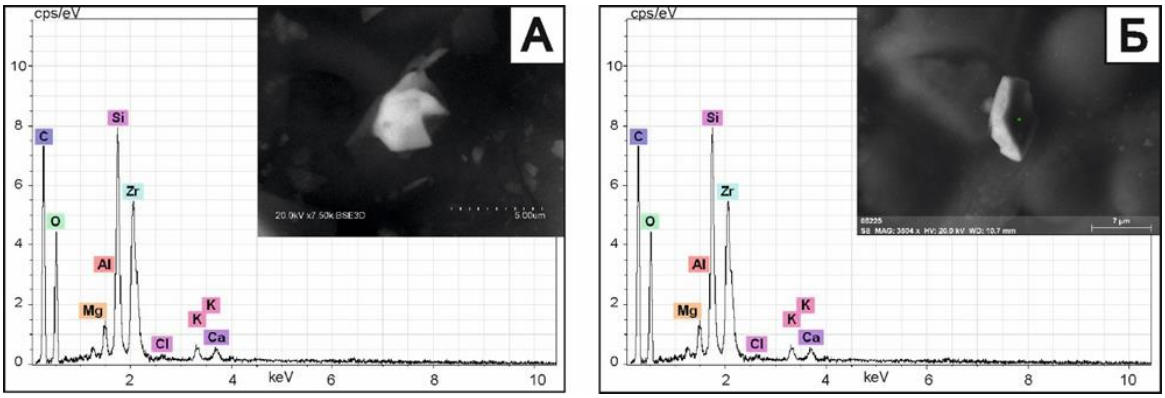


Рис. 3.20. – Микрочастицы циркона на поверхности листьев тополя: А – Хабаровск; Б – Северобайкальск; Mg, Al, Cl, K, Ca, Fe – матричные элементы.

По геохимическим данным о дифференциации РЗЭ при современном выветривании, протекающем на суше, установлено относительное

обогащение легкими РЗЭ обломочного комплекса, средними РЗЭ – сорбированного комплекса, тяжелыми лантаноидами и иттрием – растворенных РЗЭ речных вод. Эоловый перенос – второй источник терригенного материала и, соответственно, увеличения относительного содержания легких лантаноидов в донных отложениях (Балашов, 1976).

3.3. Биогеохимические исследования в эндемичных районах

Болезнь Кашина-Бека (уровская болезнь) является классическим примером класса эндемических заболеваний. Болезнь проявляется в виде деформирующего хондроостеоартроза, поражающего опорно-двигательный аппарат; в крайних формах внешне выражена в виде низкорослости, короткопалости рук («медвежья лапа»), деформации скелета, что, в конечном счете, приводит к инвалидности. Болезнь развивается преимущественно в детском и юношеском возрасте: пик заболеваемости приходится на возраст 8-19 лет, при этом болезнь длится 5-8 лет (Рихванов и др., 2021).

Согласно литературным данным, ареалы заболевания установлены в Забайкальском крае, Амурской области, Китае, Вьетнаме и Корее (Хачумова и др., 2010; Allander, 1994; Yamamuro, 2001). В районах проявления болезни Кашина-Бека (БКБ) проживает не менее 38 млн. человек (Иванова, 2017; Stone, 2009; Wang et al., 2020). Однако, до сих пор не установлена причина возникновения данного заболевания. В настоящее время обсуждается более 20 теорий и гипотез, объясняющих этиологию и факторы болезни. Приоритетной является биогеохимическая теория, согласно которой возникновение и течение болезни зависит от геохимического фактора окружающей среды – недостатка или избытка химических элементов или их соединений (табл. 3.7).

В настоящее время мировой центр изучения БКБ располагается в Китае. Китайскими исследователями (Guo, et al., 2015; Du and Zhou, 2018; Liu, et al., 2018; Wang, et al., 2020) предложена теория, объясняющая происхождение заболевания дефицитом Se в окружающей среде и его биодоступности. Эта точка зрения рассматривается применительно к территории Забайкальского края (Аникина, Никитина, 2002).

Таблица 3.7 – Теории этиологии болезни Кашина-Бека (Рихванов и др., 2021)

Теория	Авторы
Заболоченность и «ржавость» воды	И.А. Юренский, Н.И. Кашин
Растворенные в воде минералы, в том числе коллоидное Au	Е.В. Бек, Н.Л. Сакович, В.Г. Шипачев
Радиоактивность воды	И.А. Багашев
Алиментарно-токсическая	Ф.П. Сергиевский, Л.Ф. Кравченко
Ca-P	А.П. Виноградов, П.Н. Палей
Ca-Sr	В.В. Ковальский, В.В. Ермаков, И.А. Самарина, В.Г. Хоботьев, В.С. Бутко
P-Mn	А.В. Вощенко, Л.В. Зайко, Н.Н. Алексенцева
Se	Л.В. Аникина, Л.П. Никитина, B. Du, J. Zhou, X. Guo, H. Liu, L. Wang и др.

Согласно официальным данным, начиная с 1987 г. случаев заболевания в Забайкальском крае не отмечено. Хотя, по мнению И.В. Холмогоровой, главного врача ГУЗ «Краевой центр медицинской реабилитации Ямкун» (устное сообщение, 2017 г.), пациенты с симптомами БКБ появляются.

Комплексные биогеохимические исследования проведены на территории юго-восточного Забайкалья (Рихванов и др., 2021), в районе распространения эндемической БКБ (рис. 3.20), в населенных пунктах, в которых 70-80 лет назад фиксировались различные уровни заболеваемости (с. Тайна, с. Уровские Ключи, с. Газимурский Завод, с. Нерчинский Завод, с. Горный Зерентуй, с. Ямкун), и в тех, где болезнь не была выявлена (с. Калга) (рис. 3.21).

Район распространения БКБ в Забайкалье приурочен к весьма сложной геологической структуре длительного развития, известного под общим названием – Монголо-Охотский складчатый пояс. В пределах этой части пояса развиты породы докембрия (гранитогнейсовые купольные структуры), кембрия (карбонатно-терригенные осадочные отложения), юры и мела (вулканогенно-осадочные толщи), которые сохранились в наложенных впадинах типа грабен-синклиналей (рис. 3.22) (Рихванов и др., 2021).

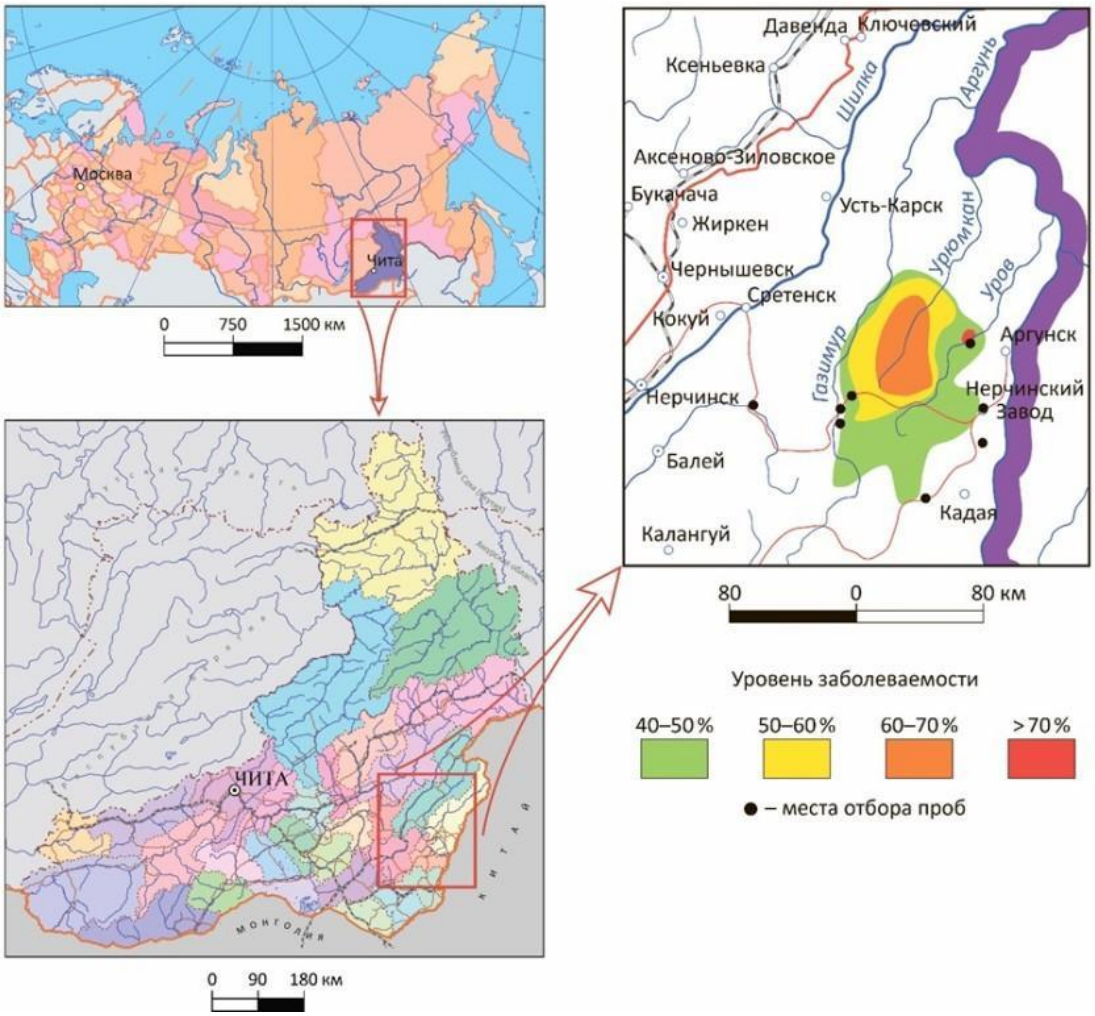


Рис. 3.21. – Район исследования: схематическая карта распространения болезни Кашина-Бека в юго-восточном Забайкалье и места отбора проб (Рихванов и др., 2021).

Основные тектонические нарушения имеют северо-восточную ориентировку, среди них главным является Пограничный разлом (Рихванов и др., 2021).

Элементный состав (28 химических элементов) золы листьев тополя и других природных компонентов (почва, донные отложения, природные воды, солевые отложения питьевых вод, керн деревьев, лишайники, мхи, травянистые растения, овощи, волосы детей и др.) был определен методом ИНАА. Рассчитывали коэффициенты концентрации (*Кс*) относительно средних региональных значений, далее строились геохимические ряды, в которых особое внимание обращалось на значения *Кс*>1,5.

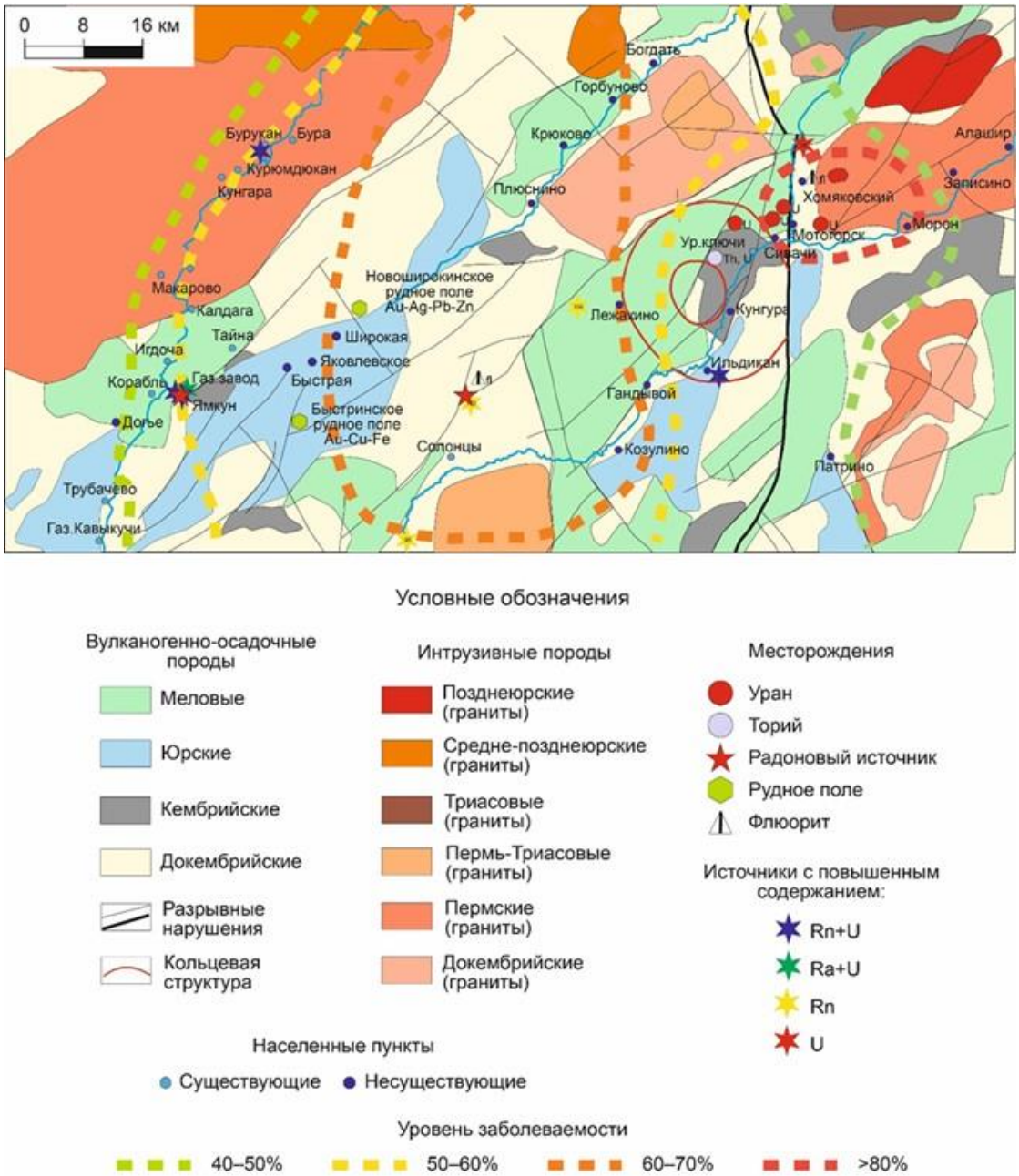


Рис. 3.22. – Геологическая картосхема района исследований с элементами металлогении (Рихванов и др., 2021).

Примечание: картосхема составлена на основе государственной геологической карты масштаба 1:200000, листов M-50-V, M-50-VI. Уровни заболеваемости БКБ приведены по (Дамперов, 1934).

Также рассчитаны индикаторные отношения как широко обсуждаемые при рассмотрении проблемы БКБ (Ca/Sr, Ca/Mn, P/Mn, Ca/P), так и используемые нами (Ca/Ba, La/Yb, La/Th, Br/U, Th/U) в эколого-геохимическом мониторинге (Рихванов и др., 2021).

Анализ геохимических особенностей всех изученных компонентов природной среды в районе БКБ приведен в работе (Рихванов и др., 2021), ниже рассмотрены результаты по годовым кольцам лиственницы и листьям тополя.

Годовые кольца являются индикатором поступления химических элементов во время роста дерева (Баргальи, 2005; Рихванов и др., 2015), что позволяет использовать их в эколого-геохимических исследованиях (Turkyilmaz et al., 2019; Eby, 2020). В данном исследовании была цель оценить уровни накопления химических элементов в керне лиственницы Гмелина (*Larix gmelinii* Rupr.) во временном интервале и провести сравнительный анализ с другими районами (Горный Алтай).

Сравнение *КК* химических элементов в годовых кольцах лиственницы, произрастающей в регионах, различных в геологическом отношении (Алтай, Забайкалье), показывает, что для пробы с Алтая обогащены Br, As и Co, а для проб из Забайкалья характерна Au-Ba-Sr специализация (*Кс* >50). Также существенно накопление Ca (*Кс* – 10). В распределении Ca, Fe, Zn, Br, Nd отмечается некоторая цикличность: так, в годовых кольцах (1946-1969 гг., 2000-2017 гг.) содержания этих элементов максимальны, а в пробах с 1970 г. по 1999 г. уровни накопления меньше. При этом Ca/Sr изменяется от 25 (1946 г.) до 48 (2017 г.). В этом направлении требуется дальнейшее исследование.

При рассмотрении индикаторных отношений отмечены близкие значения Ca/Sr отношения в лиственнице из населенных пунктов Забайкалья, тогда как Ca/Ba отношение дифференцировано: минимальное значение – в пробе из с. Тайна (37). Отношения La/Yb, La/Th, Br/U минимальны в с. Уровские Ключи – 2, 0,7 и 17 соответственно. Th/U отношение во всех случаях меньше 1 (Рихванов и др., 2021).

Листья тополя являются, как было отмечено в главе 2, природным геохимическим планшетом, активно используемом в эколого-геохимических исследованиях. В районе исследования распространен вид тополя душистого (*Populus suaveolens* Fisch.). В листьях тополя накапливаются 4-6 химических элементов (с *Кс* >1,5). На биогеохимическую специфику вида (рода) указывает

Zn; на металлогеническую специализацию региона – Ba, Sb, As. Ca и Sr, накапливающиеся в вышекларковых содержаниях во всех населенных пунктах, кроме с. Нерчинский Завод. Из других особенностей стоит отметить накопление Rb в пробе из с. Ямкун, редких и РЗЭ – в с. Газимурский Завод. Данные особенности элементного состава листьев тополя видетельсвуют в пользу гипотезы о петрогенной природе этих элементов.

Что касается индикаторных отношений, то отношение Ca/Sr колеблется в интервале от 108 (с. Газимурский Завод) до 2206 (с. Нерчинский Завод), значение Ca/Ba отношения – от 524 (с. Газимурский Завод) до 2068 (с. Горный Зерентуй). Отношение La/Yb слабо дифференцировано: от 8,7 (с. Тайна) до 32 (с. Ямкун). Такими же интервалами характеризуется Br/U отношение – от 4,9 до 39. La/Th отношение также слабо дифференцировано (от 2,9 до 4,5). В большинстве населенных пунктов величина Th/U отношения меньше 1, только в с. Газимурский Завод оно существенно выше 1 – 3,9 (Рихванов и др., 2021).

Проведенный анализ геохимических особенностей годовых колец лиственницы и листьев тополя в районе проявления БКБ показывает их разнообразие как по уровням накопления химических элементов, так и по отношению химических элементов в различных населенных пунктах. Биогеохимические особенности в данных компонентах природной среды, отобранных в селах Калга, Тайна и Уровские Ключи, приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8 – Биогеохимические особенности керна лиственницы и листьев тополя на территории юго-восточного Забайкалья (Рихванов и др., 2021)

Компонент природной среды	Населенные пункты		
	с. Тайна	с. Уровские Ключи	с. Калга
Керн годовых колец лиственницы	N, La/Yb, La/Th, Br/U	Ca/Sr, Ca/Ba, Th/U	
Листья тополя	N	N, Ca/Sr, Ca/Ba, La/Yb	N, La/Yb, La/Th, Br/U, Th/U

Примечание: N – максимальное количество химических элементов с коэффициентом концентрации больше 1,5.

Компоненты были проранжированы по сумме мест геохимических показателей (от 4 до 10) в каждом населенном пункте. Чем меньше сумма, тем

чаще населенный пункт занимает первые места по рассчитанным показателям. В результате был получен следующий ряд: с. Тайна (средняя сумма мест – 1,7) – с. Уровские Ключи (2,0) – с. Калга (2,2).

В с. Тайна (табл. 3.7) выявлено наибольшее количество показателей с максимальными значениями. Следует отметить, что, по литературным данным, в этом населенном пункте уровень заболеваемости БКБ составлял 30,4 % (Вощенко и др., 1988).

Село Калга во всех источниках рассматривается как территория, благоприятная по БКБ (Дамперов, 1934), при этом средняя сумма ранжированных показателей максимальна среди рассматриваемых населенных пунктов. Несмотря на то, что с. Уровские Ключи находится в эпицентре распространения БКБ, в нем не фиксировалось значимого проявления заболевания, – вероятно, это связано с расположением села в поле развития карбонатных пород кембрийского возраста (Виноградов, 1939, 1949).

Выводы по разделу 3.3

Таким образом, район распространения БКБ в Забайкалье расположен в весьма сложном по геологическим и металлогеническим особенностям блоке земной коры, что приводит к формированию сложной геохимической обстановки и ассоциаций в компонентах природной среды. Вероятно, ландшафтно-геоморфологические, гидрогеологические, геохимические и некоторые другие факторы могут быть одной из причин развития БКБ. Нельзя отрицать и их сочетанное (синергетическое) воздействие (Peng et al., 1999; Sudre end Mathieu, 2001; Yao et al., 2011; Wang et al., 2017).

Геохимические особенности изученных компонентов природной среды свидетельствуют, что многие из ранее высказанных геохимических гипотез (Ca/P, Ca/Sr, P/Mn, коллоидное золото, радиоактивность) находят то или иное подтверждение. В компонентах природной среды выделяется сквозная региональная геохимическая ассоциация (Zn-Pb-Ba-Sb-As-Bi-Au) с вариациями в зависимости от объекта исследования. Данная ассоциация отражает особенности общей металлогении района (Рихванов и др., 2021).

Среди геохимических показателей важно оценивать уровни накопления Ca, P, Mn, Sr, Ba, Br, U, Th, La, Yb. Для получения полной картины по F и Se необходимо применять чувствительные аналитические методы. Наиболее контрастная геохимическая специфика формируется в населенных пунктах, где, по литературным данным, наблюдались максимальные уровни заболеваемости БКБ. К таковым относится с. Тайна.

Аналитические данные, полученные при изучении природных компонентов (Рихванов и др., 2021), свидетельствуют, что БКБ полиэтиологична. Это подтверждается недавними данными китайских ученых (Zha and Gao, 2019). В основе болезни лежит несбалансированность элементного состава компонентов природной среды, что приводит к недостатку / избытку химических элементов в организме человека.

Выводы по главе 3

1. Выявлены региональные и локальные особенности распределения и соотношения химических элементов в листьях тополя, обусловленные влиянием геологических факторов (минерагении, «петрофонда», дефляции, эоловых процессов) на урбанизированных территориях.

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

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

4. Максимальное содержание суммы РЗЭ определено на территории г. Владивостока и связано гранитами Седанкинского и Островорусского массивов. Аномалии РЗЭ и Th в листьях тополя на правобережной территории г. Новосибирска связаны, вероятно, с гранитоидами Новосибирского и Обского массивов. Эпицентры аномалий приурочены к гранитным карьерам.

5. 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 лучшей сохранности цирконов по сравнению с церийсодержащими минералами вследствие различной их физико-механической (абразивной) устойчивости, определяемой твердостью минералов.

6. Индикаторы биогеохимической природы болезни Кашина-Бека (уровская болезнь) остаются дискуссионными. Возникновение болезни не связано с одним химическом элементом, – видимо, в данном случае проявляется синергетический эффект. Необходимость выявления этого эффекта является научной и прикладной задачей в связи с горнопромышленным освоением территории проявления БКБ в Забайкальском крае.

ГЛАВА 4. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ТЕХНОГЕНЕЗА

4.1. Элементы-индикаторы трансграничных атмосферных выпадений

Техногенез представляет собой совокупность техногенных процессов, вызванных деятельностью человека. Промышленные центры являются мощными источниками выбросов загрязняющих веществ, которые в результате многолетних локальных и региональных выпадений нередко формируют значительные техногенные биогеохимические провинции с аномальным содержанием спектра ХЭ в депонирующих средах.

Основными источниками трансграничного загрязнения окружающей среды европейской части России являются страны Центральной и Восточной Европы (Moiseenko et al., 2013), азиатской части – Казахстан (рис. 4.1), Монголия и Китай (Bulatov, 2015; Onishchuk et al., 2009; Робертус и др., 2010).

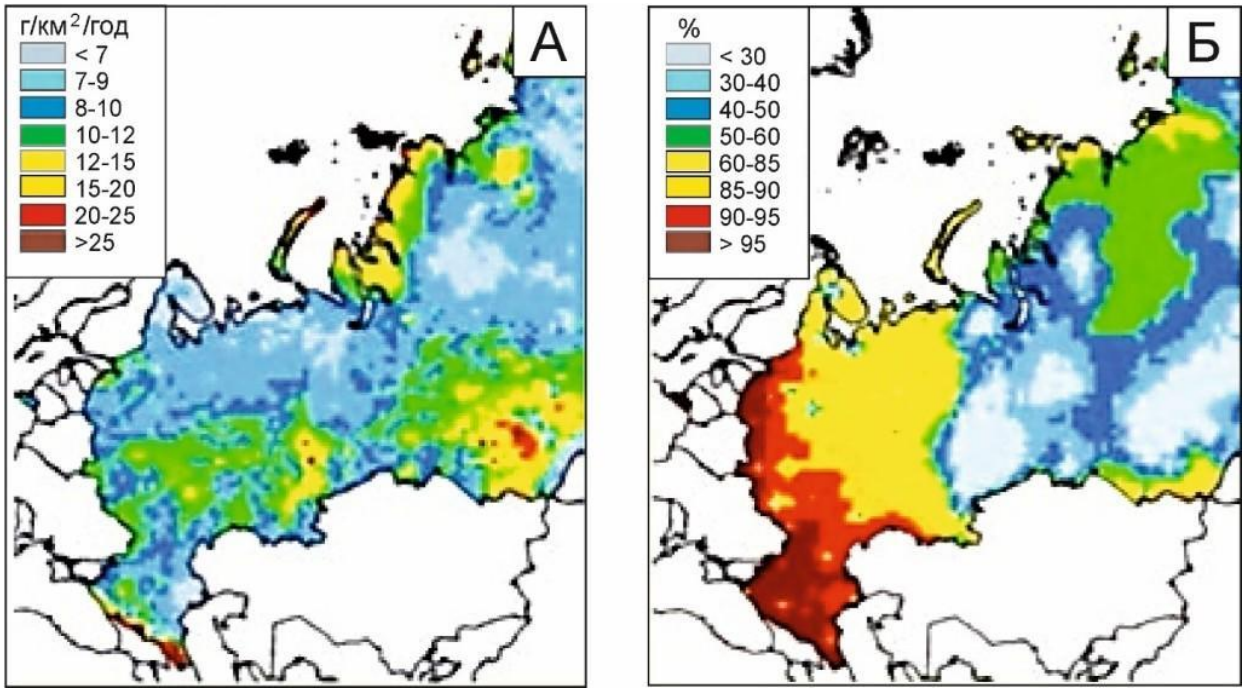


Рис. 4.1. – Распределение плотности суммарных годовых выпадений Hg на территории России, г/км²/год (А) и доли трансграничных выпадений Hg от антропогенных источников, % (Б) (Государственный доклад..., 2016).

Известно, что металлургические предприятия являются источниками интенсивных выбросов загрязняющих веществ, оказывающих негативное воздействие на природную среду и формирующих обширные техногенные биогеохимические провинции (Удачин и др., 2014). Один из индустриальных центров, предположительно влияющих на территорию Алтая – Восточно-Казахстанская область (ВКО) (Данилова, Чапаева, 2000).

В частности, к числу основных индустриальных центров, предположительно влияющих на азиатскую часть России, в том числе на Алтай, относятся города Усть-Каменогорск и Риддер в ВКО, металлургические предприятия которых ежегодно выбрасывают в атмосферу более 2 млн. т загрязняющих веществ. Другими источниками загрязнения атмосферного воздуха являются твердые отходы горно-металлургической отрасли ВКО, которых накоплено более 1,5 млрд. т (Данилова и др., 2000).

В настоящее время проблема аэрогенного переноса на территорию Алтая тяжелых металлов и токсичных элементов, присутствующих в выбросах предприятий горно-металлургического цикла ВКО, изучена только на рекогносцировочном уровне. Следы их выбросов утановлены на Алтае, в депонирующих загрязнение природных стратифицированных образованиях (ледники, годовые кольца деревьев, донные осадки и др.) (Папина и др., 2007; Рихванов и др., 2008; Робертус и др., 2010).

При изучении химического состава снежного покрова на сопредельной с ВКО территории Алтая был выявлен крупный геохимический ореол повышенного содержания сульфатов, нитратов, нитритов в снеговой воде, проявленный на фоне пониженных значений pH (рис. 4.2). По мнению авторов, это указывает на умеренно кислотный характер мокрых (атмосферные осадки) и сухих (пылеаэрозоли) атмосферных выпадений в этой части региона, обусловленный присутствием в них окисленной серы и азота. Расчетная интенсивность потока серы из атмосферы в пределах Алтая (до 30-50 кг/км^2·мес.) в среднем в 2-2,5 раза выше регионального фона. Ежегодное выпадение серы на площади выявленного ореола составляет примерно 15-20 тыс. т, азота – 5-10 тыс. т (Робертус и др., 2010).

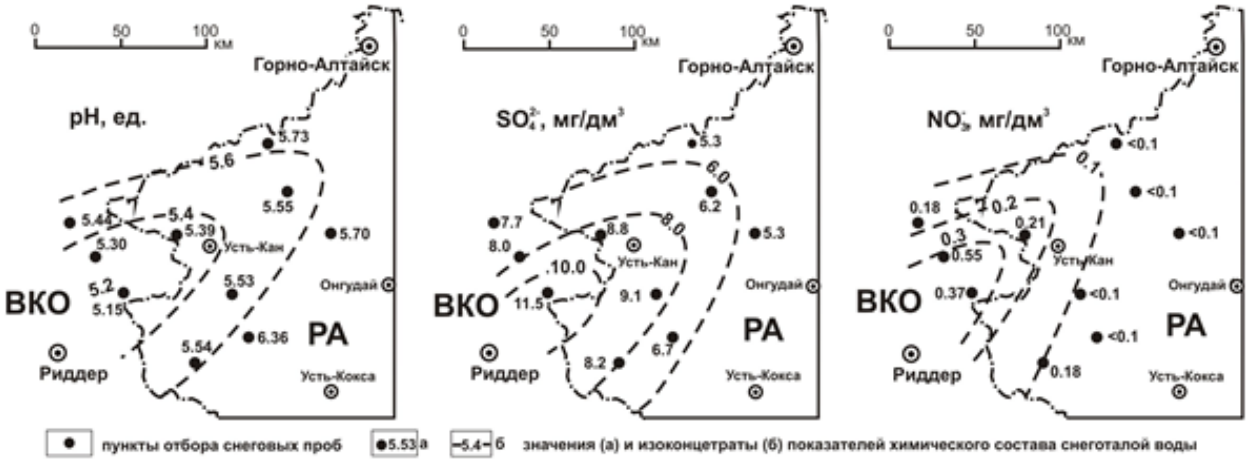


Рис. 4.2. – Показатели состава снеговой воды на территории Алтая (Робертус и др., 2010). ВКО – Восточно-Казахстанская область; РА – Республика Алтай.

На изученной территории Алтая ореол повышенной пылевой нагрузки составляет до 10-20 кг/км^2·сут. на фоне 5 кг/км^2·сут. В пространственном распределении микроэлементов снеговой пыли проявляются те же закономерности, что и в поведении показателей состава снеговой воды. Все они образуют вытянутые на северо-восток ореолы повышенных концентраций, пространственно совпадающие с ореолом повышенных значений показателей состава снеговой воды (Робертус и др. 2010).

Большинство из изученных показателей снеговой воды и снеговой пыли имеют между собой тесные корреляционные связи, что указывает на единый источник поступления загрязняющих веществ в атмосферный воздух и на общий механизм воздушного переноса (Робертус и др. 2010).

Пространственное совпадение ореолов рассеяния ассоциации элементов полиметаллических руд (Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Cd, Tl, U и др.) и сопутствующих им элементов (Ba, As, Co, U, Th, Br, РЗЭ), увеличение их концентраций в юго-западном направлении свидетельствует о техногенной наложенной природе их поступления на территорию Алтая (Робертус и др. 2010).

Генерализованная северо-восточная ориентировка ореола совпадает с преобладающим направлением ветров в западной части Горного Алтая, а его «открытость» на юго-запад в направлении городов Усть-Каменогорска и

Ридерра позиционирует их как потенциальные источники выбросов металлургических предприятий этих промышленных центров.

Сравнение средних концентраций элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на изученной территории Алтая с их средним содержанием в Усть-Каменогорске показало, что в пределах города, особенно в районе нахождения СЦК «Казцинк», они заметно выше для большинства элементов. Максимальное превышение отмечено для рудных и сопутствующих им элементов (разы) – Zn (51), Cd (14), Sb (9), As (5).

Содержание микроэлементов в золе листьев тополя на площади выявленного мегаореола загрязнения в 1,6-6 раз (в среднем в 3,5 раза) выше местного фона (среднее содержание элементов на незагрязненной территории республики), при этом заметных различий в превышении фона для породообразующих и рудных элементов не наблюдается (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Среднее содержание элементов в золе листьев тополя черного на территории Алтая, мг/кг (Робертус и др., 2016)

Содержание	Fe	Mn	Ti	V	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Sb	Mo	Sn
Max	396	138	8,3	0,60	1,64	1,07	6,3	22,6	0,56	0,76	0,20	0,21	4,19	0,10
Среднее	255	85	4,1	0,30	0,77	0,52	4,8	9,2	0,41	0,30	0,09	0,05	0,72	0,03
Фон	70	40	1,0	0,05	0,15	0,20	3,0	4,0	0,20	0,10	0,02	0,01	0,15	0,01
Сред./фон	3,6	2,1	4,1	6,0	5,1	2,6	1,6	2,3	2,0	3,0	4,5	5,0	4,8	3,0

Число корреляционных связей у рудных элементов в листьях тополя, как в снеговой воде, так и в 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.

На территории региона ряд рудных элементов – Cu, Zn, As, Cd, Sn, Sb, U – образуют в листьях тополя биогеохимические мегаореолы (рис. 4.3). Их положение, размеры и форма в целом совпадают с характеристиками геохимических ореолов в снежном покрове.

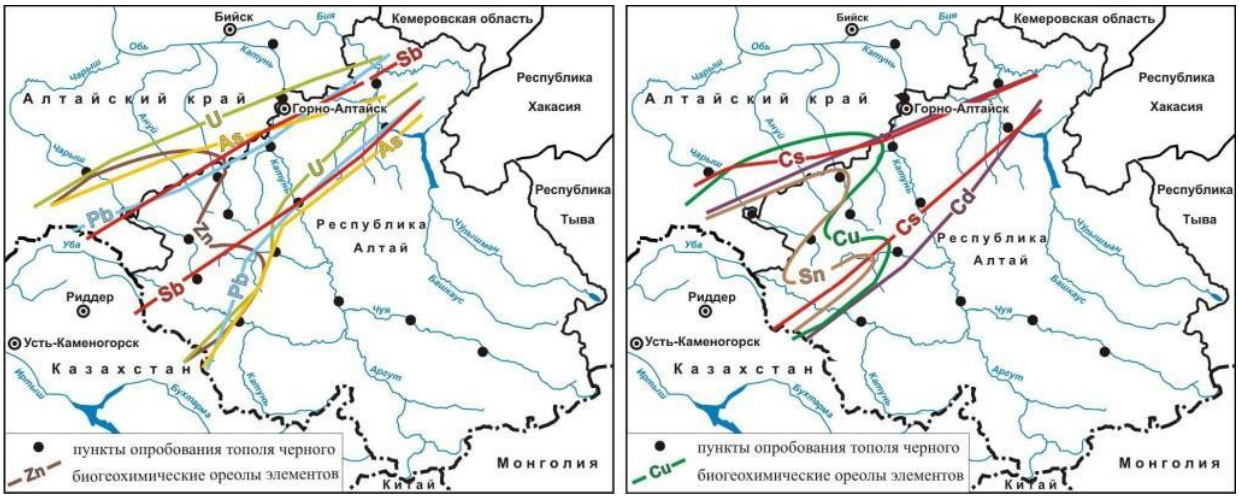


Рис. 4.3. – Атмогенные биогеохимические ореолы элементов-индикаторов трансграничных выпадений на территории Алтая (Робертус и др., 2016).

Возможной причиной их формирования является избирательная способность тополя к поглощению привнесенных концентраций различных химических элементов. Приведенная характеристика пространственного распределения широкого спектра химических элементов в листьях подтверждает существование на трансграничной с ВКО территории Алтая обширного, ориентированного в северо-восточном направлении ореола наложенного тяжелометалльного загрязнения, обусловленного переносом воздушными массами выбросов металлургических предприятий ВКО.

Обобщенная продольная ось этого мегаореола совпадает с линией 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. км^2. Результаты исследования позволяют (Робертус и др., 2016):

1) выделить специфический «рудноалтайский» тип атмосферной миграции тонкодисперсных выбросов металлургических предприятий ВКО;

2) предполагать, что рудные элементы сорбируются на природном носителе (атмосферной неорганической пыли) в виде тонкодисперсных частиц (возможно, субмикронного размера), выпадающих при его переносе;

3) утверждать, что дальность переноса рудных элементов значительно выше, чем породообразующих химических элементов.

Примером, указывающим на металлургические предприятия ВКО как основные источники выбросов тяжелых металлов, служит распределение Hg в золе листьев тополя (рис. 4.4). Так, в районе г. Риддера ее содержание находится на уровне 200-300 нг/г, при максимальном 659,3 нг/г (на сопредельной территории РА 25-35 нг/г). При этом биогеохимический ореол Hg развернут по преобладающей розе ветров в сторону Алтая, где прослеживается на уровне более 200 нг/г в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) на камне (рис. 4.5) (Робертус и др., 2020).

Обобщенная картина пространственного распределения широкого спектра элементов полиметаллических руд в изученных природных средах (рис. 4.5) подтверждает существование на сопредельной с ВКО территории Алтая обширного, ориентированного в северо-восточном направлении ореола (мегаореола) наложенного загрязнения, обусловленного воздушным переносом выбросов металлургических предприятий ВКО. Его продольная ось совпадает с линией Усть-Каменогорск – Риддер – Усть-Кан – Артыбаш, а протяженность в пределах Алтая превышает 300 км, при площади более 30 тыс. км^2 (Робертус и др., 2016).

Другим элементом-индикатором трансграничного переноса выбросов металлургических предприятий ВКО является таллий (Tl) – второстепенный высоколетучий элемент полиметаллических руд, присутствующий в них в количестве до первых сотен мг/кг. Аномально повышенные концентрации Tl установлены в почвах в западной части Алтая (до 140 мг/кг при среднем 16 мг/кг) и донных осадках рек – до 404 мг/кг при среднем 12 мг/кг (Кац, 1994).

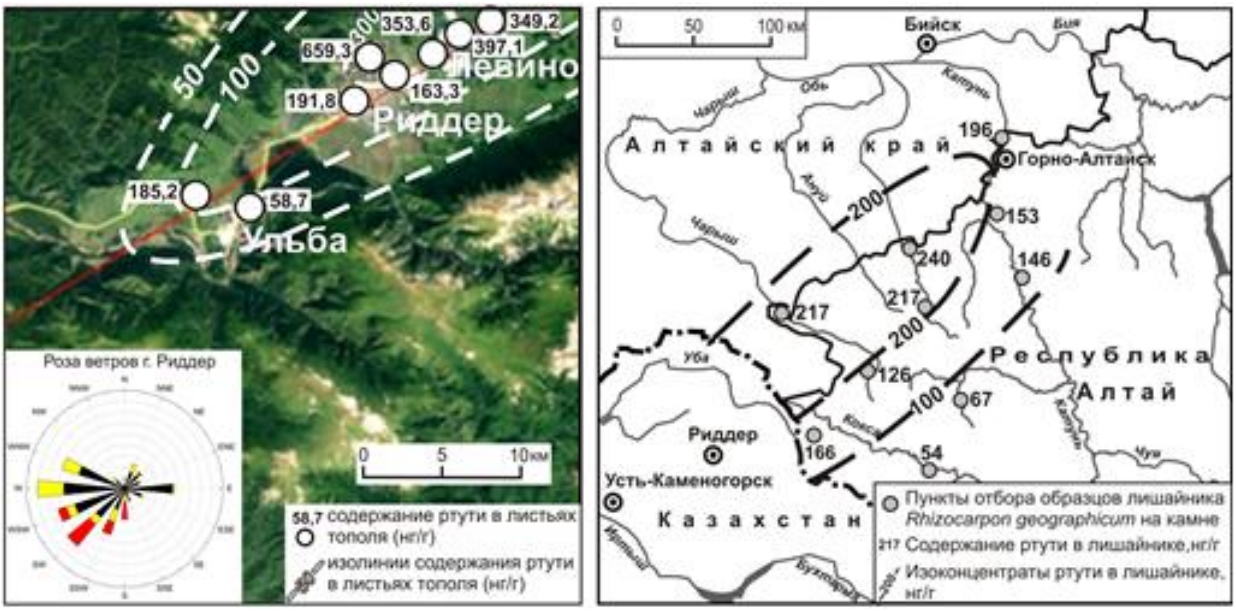


Рис. 4.4. – Биогеохимические ореолы ртути в листьях тополя в районе г. Риддера (слева) и в лишайнике Rhizocarpon geographicum (L.) *на камне (справа) (Робертус, Юсупов, 2020).*

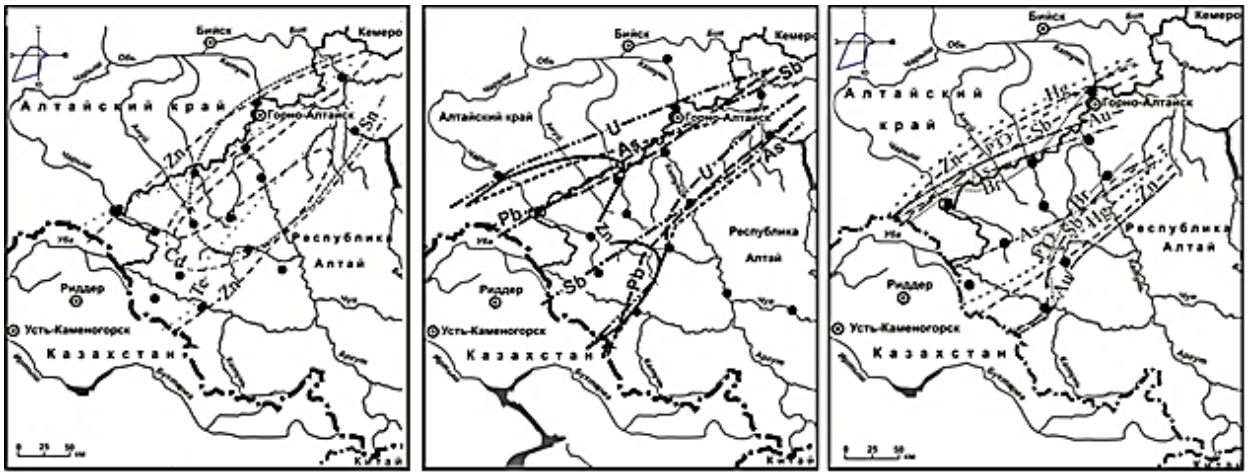


Рис. 4.5. – Обобщенный мегаореол микроэлементов на территории Алтая: в снеговой пыли (слева), в листьях тополя (в центре), в лишайнике Rhizocarpon geographicum (L.) *на камне (справа) (Робертус, Юсупов, 2020).*

Предварительно установлено, что особенностью распределения в снежном покрове Алтая наложенных ореолов рассеяния других летучих микроэлементов полиметаллических руд (Te, Cd, Sn, W и др.) является их большая протяженность (ореолы более «затянуты» на северо-восток) и менее

контрастные, «размытые» границы, чем у породообразующих элементов. Несмотря на эти небольшие различия, ореолы удельной пылевой нагрузки изученных ассоциаций породных и рудных элементов в основном совпадают с их ореолами в снеговой воде (Робертус, Юсупов, 2020).

Выводы по разделу 4.1

выявлен слабокислотный характер атмосферных осадков на сопредельной с ВКО территории Алтая, обусловленный воздушным переносом выбросов металлургических предприятий;

установлено повышенное и аномально высокое содержание в снежном и растительном покрове Алтая элементов металлургического передела полиметаллических руд;

выявлена зональность в распределении элементов, привносимых атмосферными осадками;

отмечена идентичность спектра и отношения содержания элементов полиметаллических руд в подфакельной снеговой пыли свинцово-цинкового комбината «Казцинк» в Усть-Каменогорске и в снежном покрове Алтая;

выделены породная и рудная ассоциации химических элементов в атмосферных выпадениях на Алтае, предполагаемые источники которых – неорганическая пыль и выбросы металлургических предприятий ВКО;

предположительно, дальность переноса рудных элементов, особенно высоколетучих, выше, чем породообразующих элементов;

намечены высоколетучие элементы (Tl, Te, Hg, Sn и др.) – индикаторы трансграничных переносов выбросов металлургических предприятий ВКО.

Первоочередные задачи изучения проблемы трансграничного переноса:

оценка аэрозольного загрязнения атмосферы региона по данным космического мониторинга;

изучение химического состава атмосферных осадков, включая твердофазнын частицы аэрозолей;

разработка модели переноса, выпадения и миграции загрязняющих веществ;

организация мониторинга объектов природной среды, в том числе на метеостанциях региона;

оценка медико-экологических последствий переносов загрязнителей на территорию Республики Алтай.

Результаты проведенного обобщения подтверждают наличие на территории Алтая крупного ореола химического загрязнения природной среды, предполагаемым источником которого являются выбросы в атмосферу металлургических предприятий городов Усть-Каменогорска и Риддера, а механизмом формирования – перенос воздушных масс преобладающими ветрами юго-западных румбов, содержащих пылеаэрозоли.

Предварительно установленная дальность переноса таких выбросов в пределах Республики Алтай составляет 300-400 км, а с учетом территории ВКО – более 500 км. Продольная ось ореола проходит по линии Усть-Каменогорск – Риддер (ВКО) – Усть-Кан – Чемал – Артыбаш. Средняя ширина ореола загрязнения 100-120 км, площадь – более 30 тыс. км^2.

Полученные данные позволяют считать, что на территорию Алтая в процессе аэрогенного переноса более полувека поступают выбросы металлургических предприятий ВКО, в которых вместе с окисленной серой и азотом содержится большой спектр тяжелых металлов и токсичных элементов перерабатываемых полиметаллических руд.

4.2. Фтор как индикатор воздействия алюминиевых заводов

Алюминиевая промышленность «вносит существенный вклад» в загрязнение окружающей среды из-за выброса в атмосферу опасных для всего живого компонентов (Leece et al., 1986; Haidouti et al., 1993; Weinstein and Davison, 2003; Буркат, Друкарев, 2005; Yanchenko et al., 2014). В России до 70% алюминия получают с использованием электролизеров с самообжигающимися анодами, или анодами Содерберга (Shahrai et al., 2016), которые по экологическим показателям уступают более современным технологиям.

Электролитические технологии производства алюминия создают экологическую нагрузку на окружающую среду за счет эмиссии газообразных (CO, CO_2, HF, SO_2, SiF_4, CF_4, C_2F_6 и др.), пылевидных (Al_2O_3, AlF_3, NaF и др.) и смолистых соединений. Наиболее опасным из этих веществ является фтористый водород (HF) – бесцветный газ с резким запахом, плотностью 0.7 кг/м^3 и высокой растворимостью в воде. Его образование обусловлено процессами электролиза криолитно-глиноземного расплава и очисткой электролизных газов (Буркат, Друкарев, 2005; Куликов, Сторожев, 2012).

Газообразные соединения фтора выпадают с атмосферными осадками на подстилающую поверхность почвы (Koblar et al., 2011) и оказывают негативное воздействие на растительность (Haidouti et al., 1993; Louback et al., 2016; Kumar et al., 2017), животные организмы (Death et al., 2015) и людей (Fordyce, 2011). Фторид полезен для здоровья человека в следовых количествах (<1,5 мг / л), способствуя укреплению апатитовой матрицы зубов и скелетных тканей (Gao et al., 2020), однако при длительном пребывании человека в среде, содержащей значительное количество HF, возникает флюороз (Rashid et al., 2018). Также попадание в организм человека HF оказывает раздражающее действие на кожу, органы дыхания и разрушает костную систему.

Растительность – наиболее чувствительный элемент экологической системы, подверженный загрязнению воздуха. Ее чувствительность превышает чувствительность животных и человека, обладает низкой способностью к детоксикации поглощенных загрязнителей и специфической реакцией на определенные загрязнители (Волкодаева, Киселев, 2017).

Фтор, даже в небольших количествах, является сильнейшим фитотоксическим загрязнителем (Baunthiyal, Ranghar, 2015; Baunthiyal, Sharma, 2014; Panda, 2015; Kumar et al., 2017; Rodrigues et al., 2017; Anjos et al., 2018). Например, сернистый газ оказывает заметное воздействие на растения при концентрации 1 ppm, а влияние фтора сказывается уже при 0.001 ppm. Из загрязненной почвы фтор поступает в надземные части растения через корни, а из воздуха поглощается листьями. Фтор может осаждаться на поверхности

растения в виде пылевых частиц твердых фторидов (AlF_3, Na_3AlF_6 и др.) или проникать через устьица внутрь растительной клетки в газообразной форме (Rodrigues et al., 2017). Из атмосферного воздуха фтор поглощается растениями более интенсивно, чем другие поллютанты (Трешоу и др., 1988).

Фториды не участвуют в метаболизме растений, и независимо от того, каким образом ионы фтора попадают в растения, они вызывают аналогичные повреждения (Рожков, Михайлова, 1989). Высокие концентрации фтора как на поверхности, так и внутри листьев вызывают ожоги, некроз и снижение физиологических функций. F и фторсодержащие соединения отрицательно влияют на рост и развитие растений. Они изменяют проницаемость мембран растительных клеток (Rodrigues et al., 2017, 2018; Kumar et al., 2017) и вызывают анатомические и ультраструктурные изменения клеток (Fornasiero 2001), нарушая метаболические процессы, связанные с фотосинтезом (Baunthiyal, Ranghar, 2015; Baunthiyal, Sharma, 2014; Reddy and Kaur, 2008), дыхание (Kumar et al., 2017), углеводный обмен (Divan Junior et al., 2007), белки (Gupta et al., 2009), синтез некоторых ферментов (Ram et al., 2014).

Один из первых симптомов воздействия фтора – изменение окраски молодого края листа: поврежденные части становятся коричневыми и часто отделяются от зеленой части листовой пластинки темно-коричневой, красно-коричневой или пурпурной полосой (Fornasiero, 2001). Другим признаком воздействия соединений фтора на растения является хлороз с последующим отмиранием поврежденных частей (некроз). Видимые признаки хлороза и некроза на листьях деревьев – это первые, наиболее важные и частые симптомы воздействия высоких доз фторидов (> 0,01 мг·м$^{-3}$). Низкие концентрации фтора (0,0001-0,0002 мг·м$^{-3}$) в клетках растений вызывают метаболические изменения, характерные для стареющих растений.

Однако, несколько исследований показывают, что зеленые деревья эффективно действуют как естественный фильтр для опасных или вредных газов, загрязняющих воздух (Alotaibi et al., 2020; Niu et al., 2020; Gorka et al., 2020). Хвою и листву предлагают использовать либо в качестве

биоиндикаторов фторидного загрязнения (Михайлова и др., 2013), либо в целях фиторемедиации для удаления F из почвы и воды (Saini et al., 2013; Rodriguez et al., 2012; Baunthiyal et al., 2015; Ram et al., 2014). Последнее означает, что у растений есть механизмы для детоксикации F. Но процесс детоксикации соединений фтора клетками растений изучен не полностью.

Практически не исследованы механизмы устойчивости тополя к воздействию HF на биохимическом и ультраструктурном уровне. Исследования, связанные с анатомией клеток и тканей, могут способствовать пониманию механизмов детоксикации F. Подобные исследования необходимо проводить как in situ, так и на молекулярном уровне (Yadu et al., 2016; Kumar et al., 2017).

Новокузнецк. Местом сбора экспериментального материала был г. Новокузнецк – крупнейший металлургический и угледобывающий центр России, с населением 549 103 чел. (данные на 2020 г.). Новокузнецк расположен в Кемеровской области, в Кузнецкой котловине, на сочленении с горными массивами Кузнецкого Алатау, Горной Шории и Салаира на юге Западной Сибири (рис. 4.6 А).

Экологическая ситуация в Новокузнецке оценивается как напряженная из-за высокого уровня загрязнения атмосферного воздуха такими веществами как сажа, взвешенные вещества, формальдегид, бенз(а)пирен, диоксид серы и фторид водорода (Доклад…, 2017). Источником эмиссии двух последних компонентов является алюминиевое производство – в восточной части города расположен Новокузнецкий алюминиевый завод.

Новокузнецкий алюминиевый завод (НкАЗ) является старейшим в Сибири предприятием алюминиевой промышленности, запущен в эксплуатацию в 1943 г., производит первичный алюминий и алюминиевые сплавы по технологии электролиза Содерберга. Мощность завода – 2,150 млн. тонн алюминия в год (https://rusal.ru/about/40/).

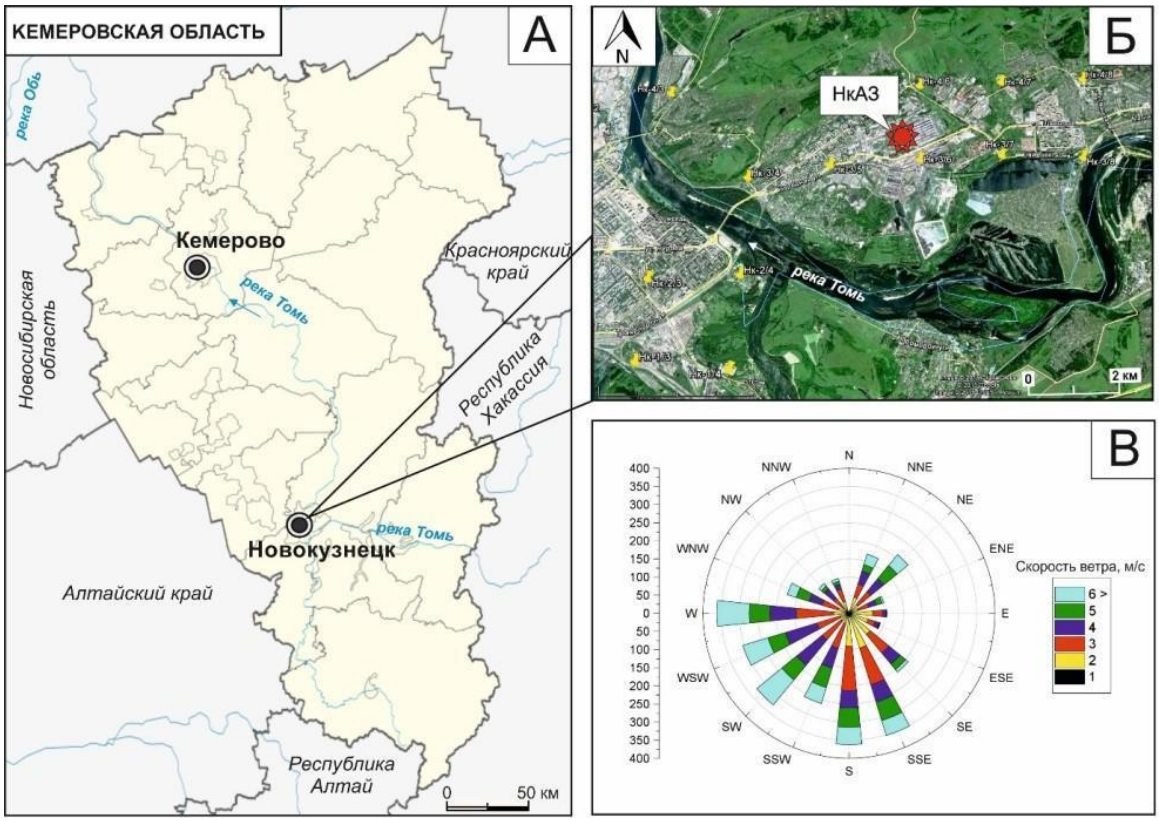


Рис. 4.6. – Кемеровская область (А), расположение Новокузнецкого алюминиевого завода (53°46'47"N, 87°14'26"E) и схема отбора проб (желтые точки) листьев тополя (Б); роза ветров за период 1.06.2015 – 10.09.2015 (В), по данным метеостанции аэропорта Новокузнецка (Yusupov et al., 2021).

Производственная площадка НкАЗ расположена на правом берегу долины реки Томь, в Кузнецком административном районе (рис. 4.6 В). Существенное влияние на климат города оказывает пространственная ориентировка речных долин и водоразделов. Условия рельефа этого района благоприятны для рассеивания выбросов вредных веществ в атмосферу. Река подходит к городу с северо-востока, затем течет на запад в широтном направлении. Мы рассматривали поступление фторидов на территорию только за летний период, с 01.06.2015 до даты отбора проб – 10.09.2015. В летний период на данной территории преобладают ветры западного, юго-западного и южного направлений, наибольшая повторяемость которых 36,9 %, 32,4 % и 39,5 % соответственно (рис. 4.6 С). Летом число дней со штилем – 2,8%, с переменным направлением – 4,3 %.

Валовые выбросы фтористого водорода в атмосферу Новокузнецка в 2015 г. составили 0,48 тыс. тонн в год (Доклад..., 2017), из которых 98,5 % газообразных фтористых соединений приходится на Кузнецкий административный район – место расположения НкАЗ. Допустимые нормы удельных выбросов HF (в пересчете на F) на тонну продукции в большинстве стран не превышают 1,0-1,5 кг/т Al (Буркат, Друкарев, 2005). По нашим расчетам, на НкАЗ в 2015 г. этот показатель составил 2,1 кг F/т Al.

Пробы листьев тополей отбирали на территории Новокузнецка в первой декаде сентября 2015 г. в промышленных и жилых районах города по сети 2 × 2 км (рис. 4.6 Б). На площадках 10 × 10 м отбирали по двадцать листьев с пяти деревьев и объединяли в смешанную пробу. Листья брали со зрелых деревьев (возраст 41 – 55 лет) на высоте 1,5-2 м от поверхности земли. Всего было отобрано 15 смешанных проб, в том числе 5 проб из зоны поражения вокруг НкАЗ (в радиусе 2 км от завода); отобрано 10 проб из фоновой зоны в 10 км от наветренной стороны предприятия. Газообразные выбросы HF, взаимодействуя с осадками, туманом, транспирационной влажностью, образуют водный раствор плавиковой кислоты, вызывающий ожоги листовой пластинки растений. Для анализа были выбраны листья с некрозом на поверхности. Листья упаковывали в бумажные пакеты и сушили при температуре 22-25 ° С в течение 7 дней.

Естественное содержание фторидов в растениях, выросших на незагрязненных территориях, невелико – от 0,1 до 5 мг/кг сухого вещества (Павлов, 2014). Толерантные растения могут накапливать в листьях до 400 мг/кг фторидов без видимых нарушений (Weinstein, 1977). А критической для устойчивого вида тополя бальзамического оказалась концентрация 4,53 г F на 1 кг воздушно-сухой массы листьев, при увеличении которой растения погибали (Павлов, 2014).

Газообразные соединения F могут перемещаться на значительные расстояния от источника выбросов, но обнаружено, что до 15% общего количества фтора выпадает в осадок в радиусе 15 км от алюминиевых заводов

(Янченко и др., 2008). Мелкодисперсные и газообразные соединения в зависимости от направления и силы ветра могут перемещаться на расстояние до 50 км; в 20-30 км от источника загрязнения высокие концентрации F могут обнаруживаться в почве и вегетативных органах растений (Рунова и др., 2012). В условиях повышенного содержания фторидных соединений в воздухе, по мнению (Павлов, 2014), до 80% их количества находится в листьях деревьев.

В наших исследованиях высокие концентрации F (153-598 мг/кг сухой массы) были обнаружены в массе листьев образцов, взятых в двухкилометровой зоне от НкАЗ (рис. 4.7). Пробы листьев тополя, отобранные вблизи источника эмиссии с подветренной стороны, имели максимальную концентрацию F (1001 мг/кг сухой массы). Поверхность этих листьев была поражена пятнами с химическими ожогами и некрозом ткани (рис. 4.8).

Наибольшее воздействие F отмечено вблизи источника эмиссии (в радиусе двух километров от завода), что согласуется с данными (Янченко и др., 2008; Рунова и др., 2012; Kozlova et al., 2011). По данным (Rodriguz et al., 2012), влияние F на листья *Eucalyptus rostrate*, *Populus hybridus* и хвою *Pinus radiata* наиболее заметно на расстоянии до 3500 м от завода.

Наименьшие концентрации F (7,22-9,32 мг/кг) определены в пробах листьев тополя, отобранных в жилой зоне города, на расстоянии более 6 км с наветренной стороны от алюминиевого завода (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Изменение содержания F в листьях тополя (*P. balsamifera* L.) с изменением расстояния от источника эмиссии (по профилю)

№ пробы	2/0	3/2	2/3	2/4	3/5	3/6	3/7	4/7	3/8	4/8	4/3
Расстояние от источника, км	12,0	7,8	6,4	4,6	2,0	0,2	1,8	2,0	3,7	4,4	6,3
Содержание F	9,32	18,9	7,22	9,22	1001	599	297	450	25,6	73,9	343

Примечание. Содержание F приведено в мг/кг сухого вещества.

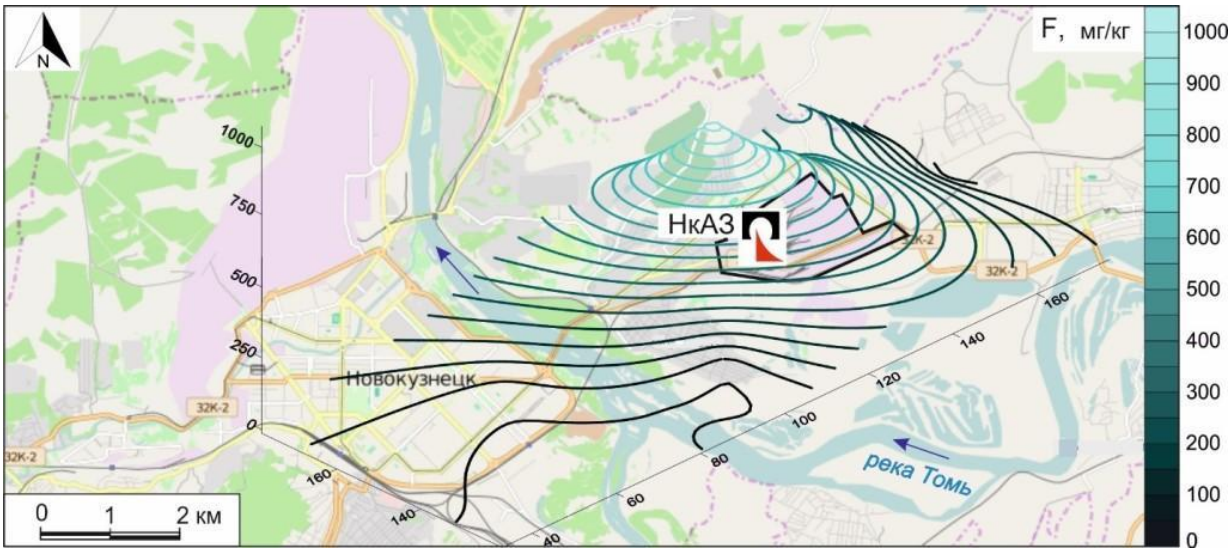


Рис. 4.7 – Изолинии содержания фтора в листьях тополя в зоне влияния источника выбросов HF (НкАЗ) (Yusupov et al., 2021).

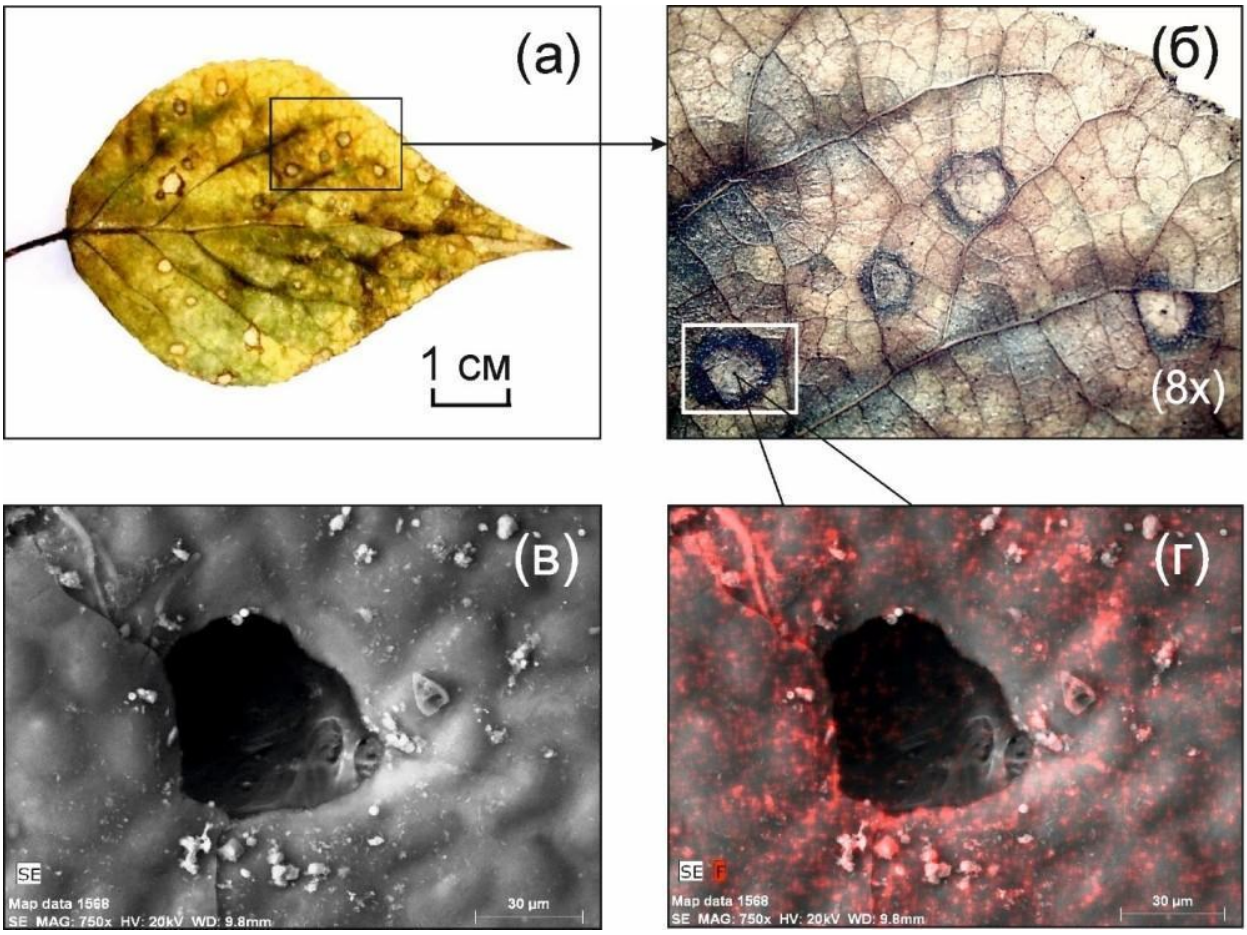


Рис. 4.8. – Проявления хлороза (А) и некроза (Б, В) на листьях тополя как реакция на химическое воздействие HF (Д) в зоне воздействия Новокузнецкого алюминиевого завода (Yusupov et al., 2021).

4.3. Бром как индикатор промышленного техногенеза

Технофильность Br высокая – 1,5*109 (Иванов, 1996), при этом с экогеохимических позиций и по биозначению Br характеризуется слабой изученностью. Содержание Br в окружающей среде увеличивается за счет промышленных выбросов, работы автотранспорта, сжигания органического топлива (Winid, 2015). Аэротехногенная эмиссия Br наблюдается при различных технологиях сжигания углей (Ketris, Yudovich, 2009).

На тепловых электростанциях при пылеугольном сжигании Br концентрируется в тонкой фракции золы уноса, минуя электрофильтры, что свидетельствует о его переходе в газовую фазу. При низких температурах озоления (120°C) от исходного содержания Br теряется 47–85%, тогда как в золе, полученной при 400°C, остаточное количество Br составляет порядка 80% от расчетной величины. При 800°C Br уходит из золы практически полностью – на 98–100% (Юдович, Кетрис, 2006).

Около 80% промышленного производства брома приходится на его органические соединения (Yoffe et al. 2013), которые, попадая в окружающую среду даже в малых концентрациях, обладают общетоксичным, эмбриотропным, гонадотропным, мутагенным действием (Fang et al. 2009; Fen et al., 2009; Yukoko et al., 2012; Carr, Rozenkranz, 1978).

Таким образом, на локальных территориях может наблюдаться загрязнение окружающей среды бромсодержащими соединениями, что способствует негативному влиянию на здоровье населения (Арбузова, 2013). При этом многие аспекты формирования атмогеохимических бромных аномалий до сих пор остаются недостаточно изученными.

На региональном уровне четкой зависимости (геохимической зональности) в распределении диапазона средних содержаний Br в золе листьев тополя, произрастающих на исследованных урбанизированных территориях, не выявлено. На этих территориях, находящихся в диапазоне среднего уровня содержаний Br, закартированы локальные биогеохимические

аномалии (указаны максимальные содержания в выборке в мг/кг): Тюмень (793), Омск (407), Новосибирск (153), Томск (160), Северск (521), Барнаул (146), Бийск (150), Кемерово (643), Новокузнецк (178), Красноярск (595), Ачинск (176), Кызыл (173), Анграск (243), Иркутск (296), Закаменск (185), Улан-Удэ (153), Чита (537), Краснокаменск (953), Благовещенск (298), Комсомольск-на-Амуре (200), Владивосток (112).

Биогеохимические ореолы Br локализованы в зонах влияния крупных теплоэлектростанций, работающих на угле, их расположение согласуется с летними розами ветров исследованных территорий (рис. 4.9, I–II).

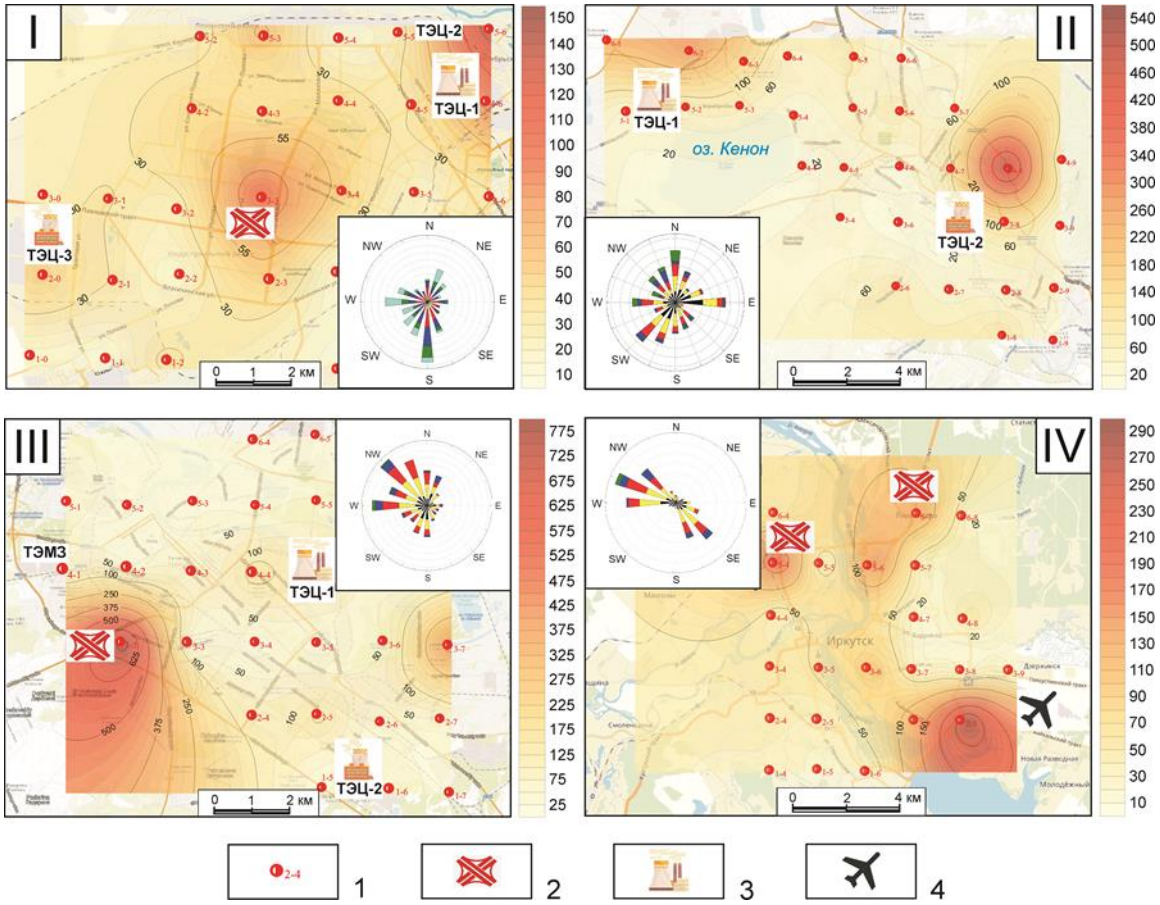


Рис. 4.9. – Биогеохимические ореолы брома на территории городов: Барнаул (I), Чита (II), Тюмень (III), Иркутск (IV) по данным опробования листьев тополя. Условные обозначения: 1 – точки отбора проб и их номера, 2 – развязки автомагистралей, 3 – теплоэлектростанции, 4 – аэропорт. Врезки – летние розы ветров, соответствующие сезону отбора проб. Изолинии содержания брома в золе листьев – в мг/кг.

Высококонтрастные локальные аномалии Br также выявлены вблизи крупных транспортных узлов – авто-, железнодорожного и авиационного транспорта (Тюмень, Иркутск, Улан-Удэ и др.) (рис. 4.9, III–IV). По литературным данным, высокие уровни концентрации Br отмечены в атмосферном воздухе в районах с интенсивным автотранспортом (Волох и др., 1990; Yatin, 1994), а также в снеговом покрове вблизи аэропортов (Zikovsky, 1986). Известно, что в качестве антидетонационной добавки к авто- и авиатопливу используют дибромэтан (Vainikka, Hupa, 2012).

4.4. Редкоземельные элементы (РЗЭ) как индикаторы техногенеза

4.4.1. Индикаторные соотношения РЗЭ

Для решения многих прикладных задач в геохимических исследованиях нередко используются индикаторные отношения РЗЭ: La/Lu, La/Yb, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu и др. Их изучение дает возможность выявить различные классификационные признаки, установить генезис источников поступления вещества (Юсупов и др., 2016).

На вариационных диаграммах (рис. 4.10) показано разделение изученных территорий в координатах La-РЗЭ и их индикаторных отношений. На графиках пунктирными линиями отмечены границы геохимических полей со средними, выше средних и аномальными содержаниями РЗЭ.

В диапазон средних содержаний РЗЭ вошли изученные урбанизированные территории Казахстана, части Кузбасса, Горного Алтая. В интервале содержаний РЗЭ выше средних, но ниже аномальных оказались города в пределах Тюменской, Омской, Новосибирской, Томской областей, Хакассии, Тувы, юга Красноярского края и Забайкалья. В поле аномальных содержаний легких и средних РЗЭ находятся ряд территорий Объ-Иртышского междуречья, Южного Кузбасса, юго-западного и восточного Байкала, Среднего и Нижнего Амура, Южного Приморья. В поле аномальных содержаний тяжелых РЗЭ два города – Иркутск и Владивосток.

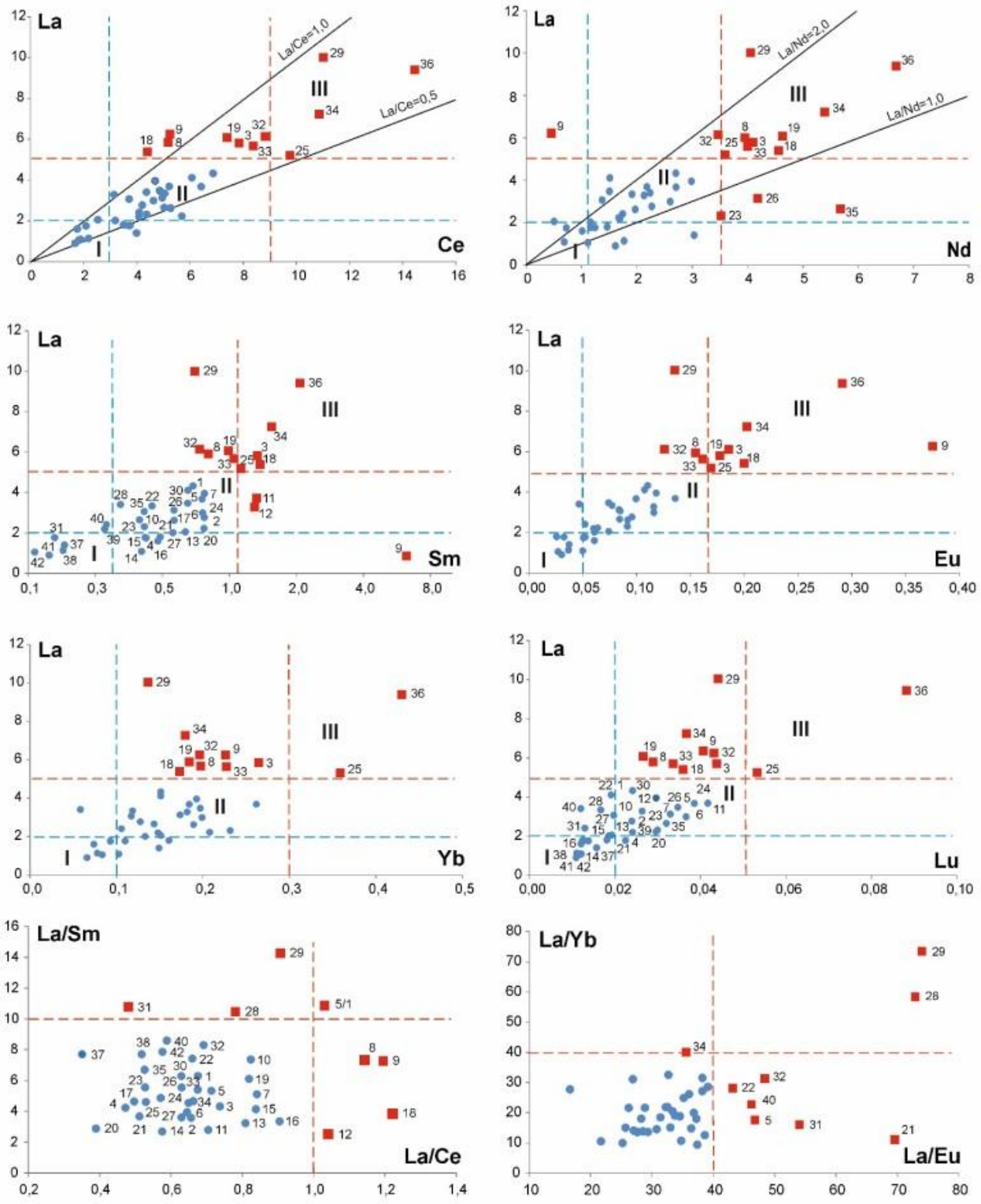


Рис. 4.10. – Разделение территорий Азиатской России и Казахстана по соотношению редкоземельных элементов в золе листьев тополя (Yusupov et. al. 2020).

Условные обозначения: 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. I – поле субфоновых содержаний, II – поле надфоновых содержаний, III – поле аномальных содержаний.

4.4.2. РЗЭ как индикаторы воздействия НПЗ

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 позволили идентифицировать аномалии La вокруг Омского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) (рис. 4.11).

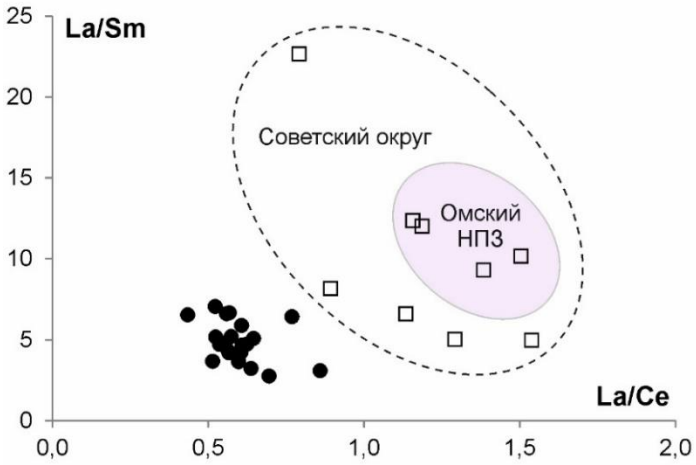


Рис. 4.11. – Диаграмма отношений La-Sm/La-Ce в золе листьев тополя в районе Омского НПЗ. Черные кружки – пробы взяты в жилой зоне Омска; незалитые квадраты – пробы отобраны в зоне воздействия НПЗ (Yusupov et. al., 2020).

Полученные результаты согласуются с данными снеговой съемки в окрестностях Омского НПЗ (Шахова и др., 2018; Шахова, 2018), которые показывают нарушение природного соотношения La/Ce и повышенные значения La/Sm, что свидетельсвует об их техногенном поступлении.

Омский НПЗ является единственным предприятием в стране, выпускающим катализатор крекинга, содержащий оксиды РЗЭ в цеолите, для каталитических процессов углубленной переработки нефти с целью получения высокооктанового компонента товарного бензина и сырья для

нефтехимии. Для производства катализаторов используются концентраты РЗЭ, содержащие 70% La и 20% Ce, т.е. отношение La/Ce всегда больше 1 (Moreno et al., 2008). На НПЗ РЗЭ включены в такие процессы каталитического крекинга как: паровую гидратацию (дегидратацию), углекислотную и окислительную конверсии метана и др. Легкие РЗЭ используются в качестве модификаторов катализаторов крекинга нефтепродуктов (Брыкин и др., 2013).

Аномальные концентрации РЗЭ в золе листьев тополя выявлены вблизи Комсомольского НПЗ в Комсомольске-на-Амуре (рис. 4.12).

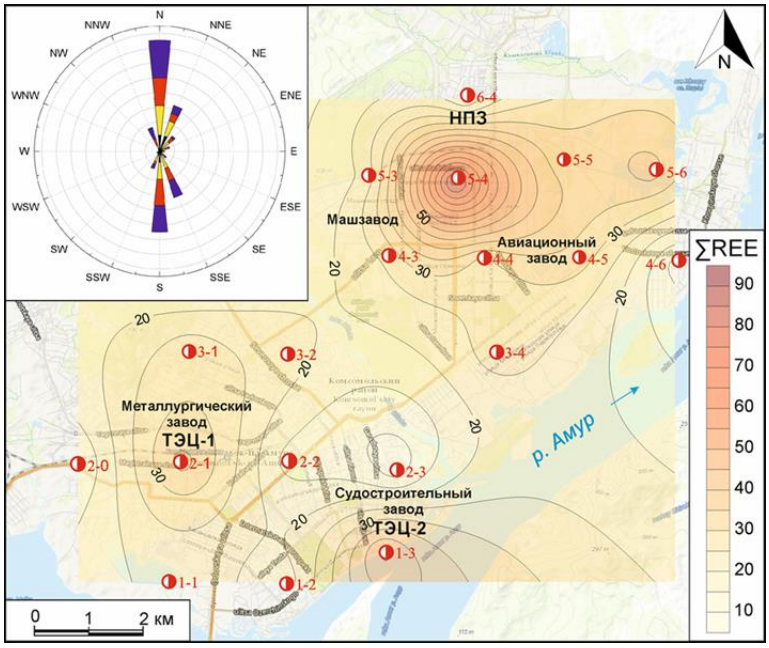


Рис. 4.12. – Распределение суммы РЗЭ в золе листьев тополя на территории Комсомольска-на-Амуре. Врезка – летняя роза ветров (2015 г.).

На картосхеме видно значительное повышение содержаний РЗЭ в зоне влияния НПЗ. Это позволяет предположить, что на заводе используются катализаторы с РЗЭ. Согласно данным Института по проектированию предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (ООО «Ленгипронефтехим»), на Комсомольском НПЗ имеется установка каталитического реформинга мощностью 450 тыс. т/год.

Считается, что использование катализаторов на основе РЗЭ – наиболее эффективный и экономичный способ решения части проблем и рационального использования ресурсов путем углубления их переработки и вовлечения неиспользуемых отходов.

4.5. Ртуть как индикатор промышленного техногенеза

Анализ параметров распределения Hg в листьях тополя позволил ранжировать изученные населенные пункты юга Сибири и Дальнего Востока в порядке убывания ее медианного содержания (рис. 4.13). Максимальный уровень средних концентраций Hg наблюдается в листьях тополя в районе пос. Акташ в Республике Алтай. В тройке лидеров – Новосибирск и Шелехов.

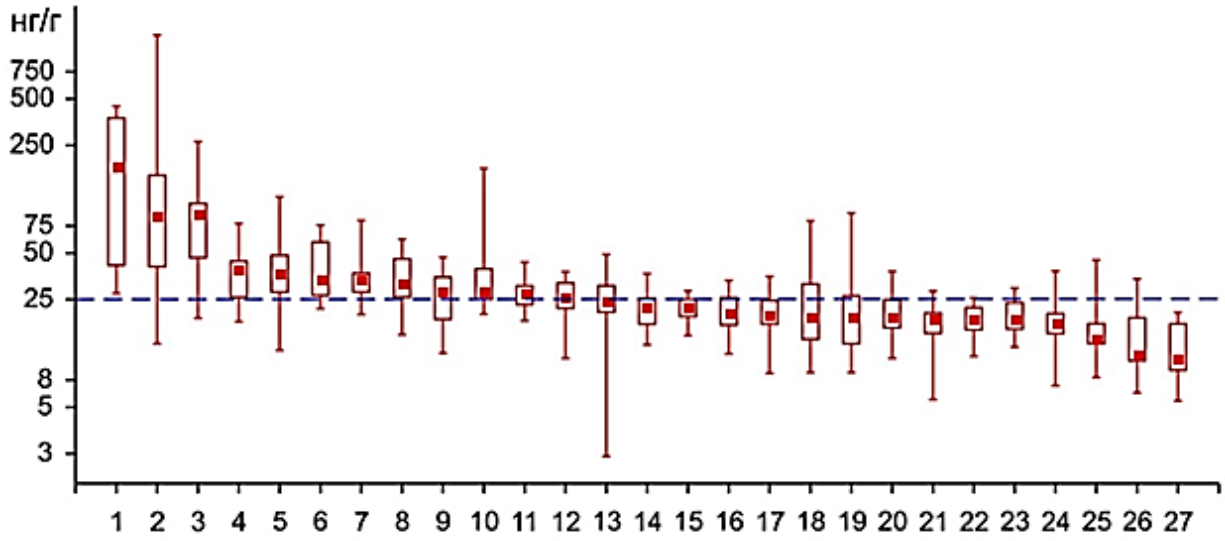


Рис. 4.13. – Статистические параметры содержания Hg в листьях тополя в городах Сибири и Дальнего Востока (Юсупов и др., 2018).

Условные обозначения: min-max, медиана, 25-75% квартили, 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.

К группе с аномальным средним содержанием Hg в листьях тополя отнесены Славгород, Яровое, Краснокаменск, Северск и Барнаул. Локальные биогеохимические ореолы Hg выявлены на территории Комсомольска-на-Амуре (в зоне воздействия металлургического завода «Амурсталь»), Благовещенска и Читы (в зонах воздействия ТЭЦ).

4.5.1. Индикатор воздействия горнодобывающих предприятий (Hg)

В период 1941-1991 гг. Акташским рудоуправлением Минцветмета СССР было отработано открытое в 1937 г. одноименное месторождение ртути (Оболенский и др., 1995) в Улаганском районе Республики Алтай. Всего за это время было добыто и переработано методом высокотемпературного (750-800ºС) обжига около 2 млн. тонн киноварных руд. В 1990-х гг. правопреемник рудоуправления – Акташское горно-металлургическое предприятие (АГМП) перешло на переработку ртутьсодержащих отходов (РСО), поступавших от предприятий СФО. Всего до 2007 г. было утилизировано по технологии обжига 5 тыс. тонн РСО (Робертус и др., 2020).

В настоящее время АГМП ликвидировано. Ртутный завод, модуль хранения РСО и другая инфраструктура демонтированы и частично вывезены. Находящиеся на бессрочном хранении на необорудованной площадке в долине р. Ярлыамры (система рек Чуя, Катунь) производственные отходы предприятия представлены в основном тремя терриконами металлургических шлаков (огарков) конической формы, общей массой 1,8 млн. т. По агрегатному состоянию они представляют собой мелкокусковатые (20-50 мм) обломки желтовато-серого обожженного известняка, дезинтегрированные на поверхности до песчаной фракции.

Наиболее ранние огарки террикона 1 местами заметно литифицированы. В отличие от более поздних огарков террикона 3 они имеют максимально насыщенные красноватые оттенки, обусловленные гидроокислами железа, образованными в результате физического и химического (окисление) выветривания (рис. 4.14).

Рудные шламы, размещенные на вершине террикона 1 в прудке-отстойнике технологических вод площадью 900 м^2, представляют собой песчано-иловую вязкую массу черного цвета со специфическим запахом дизельного топлива. Прогнозная масса шламов до глубины 6 м составляет 7-10 тыс. тонн.

Рис. 4.14. – Отходы АГМП на космоснимке (слева), виды на прудок-отстойник технологических вод (в центре и справа) (Робертус и др., 2020).

Рудные шламы образовались при фильтрации поступавших самотеком от металлозавода технологических вод, обогащенных тонкодисперсным материалом, состоящим из капелек Hg, рудной (сульфиды, оксиды ртути и ее элементы-спутники) и породной пыли.

Промышленная зона находится в эпицентре обширного ореола ртутного загрязнения компонентов природной среды, сформированного главным образом в результате выбросов Hg из трубы металлозавода и в меньшей степени – при водном и ветровом переносе материала ртутьсодержащих производственных отходов (Робертус и др., 2020).

В настоящее время промзона АГМП и смежная с ней территория интенсивного ртутного загрязнения внесена в государственный реестр объектов накопленного вреда окружающей среде. Разрабатывается проект по его ликвидации, предусматривающий мероприятия как по изоляции основных объектов размещения отходов, так и по переработке богатых Hg отходов (шламы предприятия и привозные РСО).

В сопряженных долинах рек Ярлыамры, Чибитка и Менка в Республике Алтай выявлен биогеохимический поток рассеяния Hg протяженностью более 15 км, с перепадом высот 1 км (рис. 4.15). Пункты опробования находятся в зоне влияния литохимического потока рассеяния Hg, поступающего с промышленной зоны бывшего АГМП (Робертус и др., 2015).

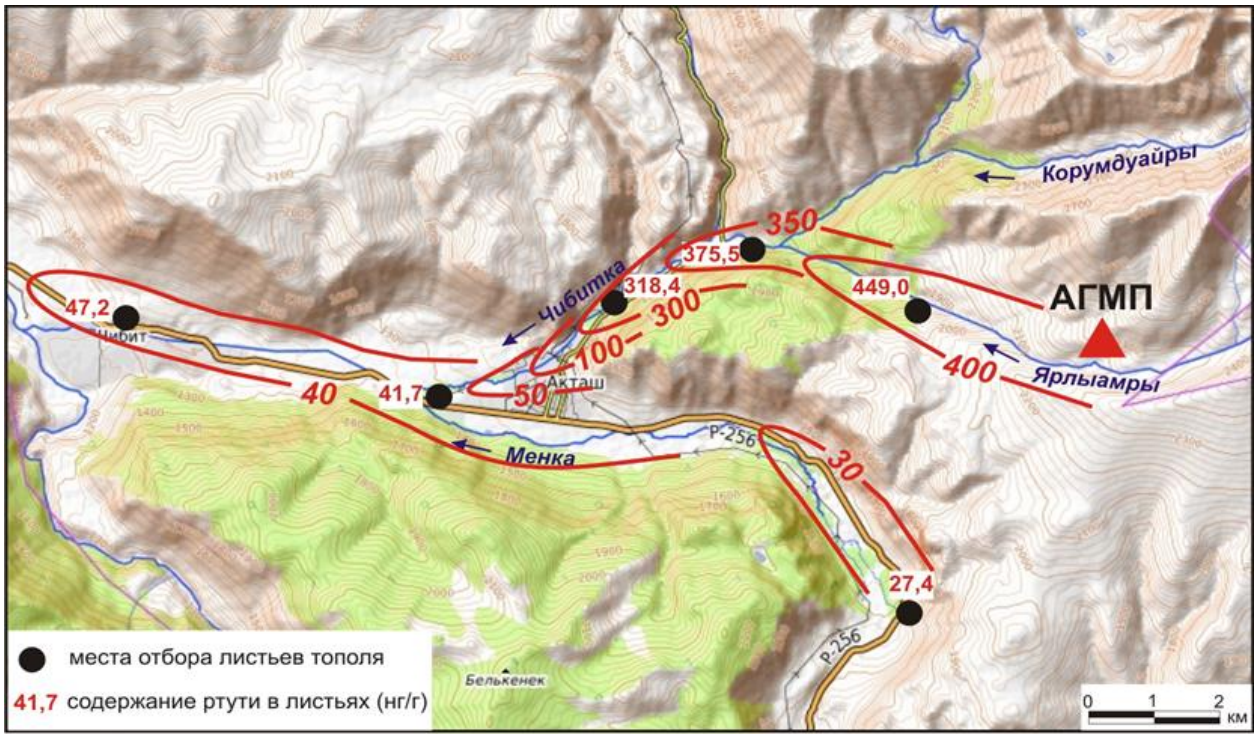


Рис. 4.15. – Биогеохимический поток Hg в районе Акташского горно-металлургического предприятия по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2018).

Максимальный уровень средних концентраций Hg (183 нг/г) наблюдается в листьях тополя в районе пос. Акташ в Республике Алтай. Содержание Hg в листьях тополя изменяется 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.

Для ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде на территории в промышленной зоне бывшего АГМП Алтайским региональным институтом экологии совместно с Министерством природы Республики Алтай разработан пилотный проект (дорожная карта), включающий анализ экологической ситуации, план мероприятий и технические решения по санации данной территории (Юсупов и др., 2018).

4.5.2. Индикатор воздействия полигонов ТКО (Hg)

Второе место по среднему уровню концентрации Hg делит с Новосибирском город Шелехов (90 нг/г). Анализ существовавшей до 2012 г. в городе системы утилизации и захоронения твердых коммунальных отходов, а также сбора отработанных ртутьсодержащих ламп свидетельствовует о неудовлетворительном ее состоянии. Пункты сбора и временного хранения ртутьсодержащих ламп в Шелехове отсутствовали (Пережогин, 2013).

Площади действующего в городе полигона, принадлежащего филиалу ПАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод», для размещения отходов полностью исчерпаны. По этой причине, а также по причине завышенных в 3 раза (по сравнению с г. Иркутском) тарифов на утилизацию большая часть вывезенных отходов не доставлялась на полигон, а попадала на стихийные и несанкционированные свалки (Пережогин, 2013).

В результате проведенного в августе 2015 г. отбора и анализа проб листьев тополя вдоль основных автомагистралей на окраине Шелехова выявлен биогеохимический ореол Hg протяженностью более 7 км к югу и юго-западу от промышленной зоны (рис. 4.16).

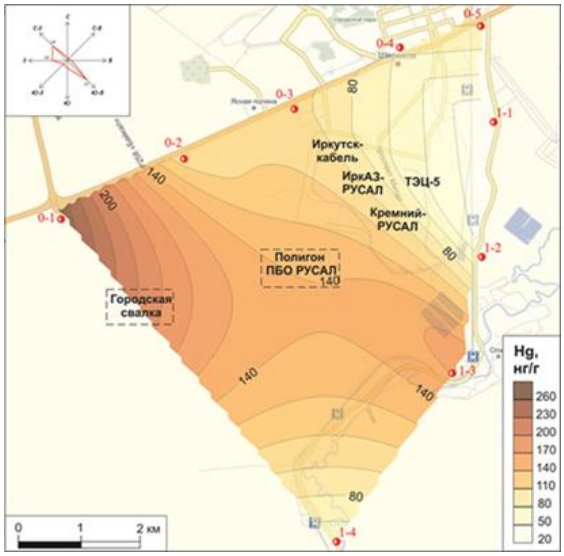


Рис. 4.16. – Биогеохимический ореол Hg в районе Шелехова в зоне влияния городской свалки, полигона промышленных и коммунальных отходов по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2018).

Эпицентр ореола с содержанием Hg 264 нг/г локализован вблизи развязки двух автомагистралей – объездной и М55 «Байкал», в 2 км от которой

находится несанкционированная городская свалка. Продольная ось ореола Hg прослеживается с северо-запада на юго-восток, от развязки автомагистралей до пос. Олха, и согласуется с розой ветров (Юсупов и др., 2018).

В 2017 г. Дума Шелехова утвердила программу комплексного развития систем коммунальной инфраструктуры города на период до 2020 г, предусматривающую строительство полигонов ТКО, отвечающих требованиям природоохранного и санитарно-эпидемиологического законодательства, организацию сбора отработанных ртутьсодержащих ламп.

В будущем не рекомендуется переработка промышленных и коммунальных отходов с несанкционированных мест захоронения методом пиролиза на мусороперерабатывающем комплексе, проектируемом в Иркутской агломерации (Юсупов и др., 2018).

4.5.3. Индикатор воздействия литиевого производства (Hg)

В 2014–2017 гг. проведены исследования по оценке содержания Hg в листьях тополя в городах юга Сибири и Дальнего Востока (Юсупов и др., 2018). В число исследуемых городов вошел Новосибирск. На территории города значительным источником эмиссии Hg в окружающую среду является Новосибирский завод химконцентратов (НЗХК), единственный в России производитель металлического лития и его соединений, при производстве которого используется метод ртутного катода. Структура потерь Hg при производстве Li приведена в работе (Ягольницер и др., 1995).

Фактическое количество выбросов Hg в атмосферу за период 2010-2015 гг. по открытым отчетным данным предприятия составило 0,574 т. В 2015 г. поступление Hg в атмосферу сократилось до 10 кг. Ранее на территории промышленной площадки НЗХК выявлено 6 техногенных аномалий в верхних 100 см грунтового слоя, где содержится 26-29 т ртути. Общий объем захороненной ртути оценивается здесь в 33,7 т (Владимиров и др., 2012).

Анализ результатов 2014 г. показал неравномерное распределение Hg, с аномальными концентрациями в северо-восточной части Новосибирска,

выявил площадь и условия формирования крупного биогеохимического ореола Hg. Средняя концентрация Hg в листьях тополя на территории Новосибирска 61 нг/г, что в 2,4 раза выше среднего регионального уровня его содержания в городах юга Сибири и Дальнего Востока (Юсупов и др., 2018). Максимальные значения (411 и 323 нг/г) приходятся на точки, расположенные на территории Калининской промышленной зоны в северо-восточной части города, в непосредственной близости от санитарно-защитной зоны промышленной площадки ПАО «НЗХК» и ТЭЦ-4 (Юсупов и др., 2018). На рис. 4.17 показаны биохимические ореолы Hg в Новосибирске.

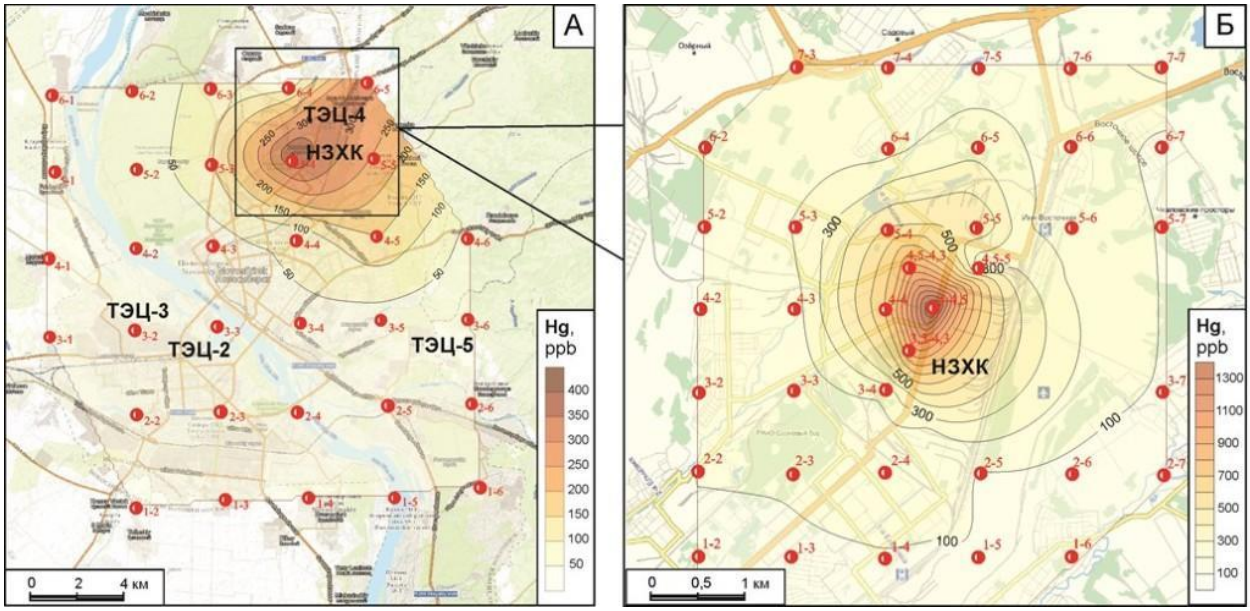


Рис. 4.17. – Биогеохимический ореол ртути на территории Новосибирска в 2014 г. (А) и в зоне влияния НЗХК в 2017 г. (Б) по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2018; Турсуналиева и др., 2020).

Концентрации Hg на территории левого берега и юго-востоке правого берега р. Обь не превышают 40 нг/г, тогда как в северной части правобережья можно выделить очаг с высоким содержанием Hg (более 100 нг/г) (Юсупов и др., 2018). В целом в северном и северо-восточном секторах города на площади 50 км^2 установлен крупный биогеохимический ореол Hg с ее содержанием в листьях тополя более 100 нг/г (рис. 4.17 А).

В августе 2017 г. в пределах выявленного в 2014 г. ореола Hg в северо-восточном секторе города повторно проведен отбор листьев тополя – 38 образцов по сети 1×1 км, со сгущением до 500 м вблизи границы промышленной площадки НЗХК (рис. 4.17 Б).

Максимальная концентрация ртути в листьях тополя (1300 нг/г) установлена в 300 м северо-западнее предприятия. Техногенный ореол ртути с концентрациями более 100 нг/г имеет изометричную форму и охватывает промышленные зоны Калининского и части Дзержинского района, а также жилые массивы: «Богдана Хмельницкого», «Юбилейный», «Снегири», «Родники», «Северный», «Ключевой», «Иня-Восточная». Биогеохимический ореол ртути с северной и западной стороны не оконтурен (Юсупов и др., 2018).

Для оценки вклада антропогенного фактора и динамики загрязнения Hg нами отобран и исследован древесный керн тополя (*P. balsamifera* L.). в непосредственной близости от предполагаемого источника загрязнения (Турсуналиева и др., 2020). Годовые кольца позволяют улавливать концентрацию Hg в течение всего года, в отличие от листьев, являющихся сезонным биоиндикатором. В исследованных годовых кольцах период накопления Hg составляет 52 года. Выделяются три интервала, средние содержания Hg в которых значимо различаются (рис. 4.18).

Период с самым низким содержанием Hg (6 нг/г) – с 2018 г. по 2002 г. Временной интервал с самыми высокими значениями содержания Hg (441 нг/г) приходится на 1966–1986 гг. С 1987 г. по 2001 г. происходит постепенное снижение средних концентраций Hg в интервале 152–98 нг/г. Минимальные средние значения концентрации Hg в кернах тополя в зоне воздействия промышленного объекта выпадают на точку 1 (32 нг/г) и точку 4 (52 нг/г), расположенные на самом большом расстоянии от предполагаемого источника.

Минимальные концентрации Hg в указанных точках относятся к 2016–2017 гг. Относительно других первая точка характерна низкими концентрациями (6 нг/г) в течение всего анализируемого периода.

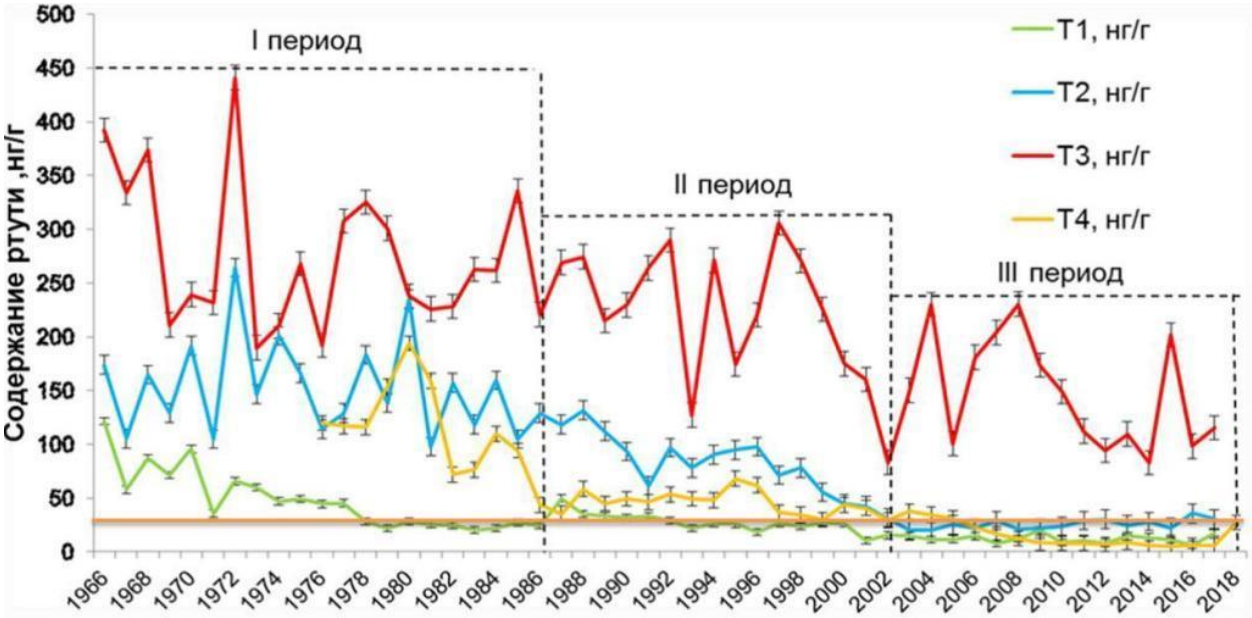


Рис. 4.18. – Динамика Hg в годовых кольцах тополя на территории. Новосибирска (Турсуналиева и др., 2020; Yusupov et al., 2022). Расстояние от источника загрязнения: Т1 – 700 м, Т2 –600 м, Т3 – 480м, Т4 – 900 м.

Максимальные концентрации Hg выявлены в точке 3, которая находится в 480 м от предполагаемого источника (Турсуналиева и др., 2020).

Валовое содержание Hg отражает общее поступление и накопление Hg листьями и древесиной тополя. Однако наибольший интерес и опасность представляют формы нахождения Hg в компонентах окружающей среды. Поскольку именно формы нахождения Hg определяют степень ее токсичности и негативного воздействия на атмосферный воздух, почву, поверхностные и подземные воды, биоту и человека. В исследованных пробах листьев, опада и почв в точках опробования преобладающей Hg присутствует в основном в свободной форме (Hg^0), а также физически и химически связанная (рис. 4.19).

Выявлено, что свободная форма Hg (Hg^0) является преобладающей в зоне выявленной ртутной аномалии и составляет от 4 до 100 % в исследованных пробах листьев, листового опада и почвы. В 83 % проб листьев в пределах ореола Hg находится в газообразной форме. Hg присутствует как в атомарном состоянии, так и в физически связанной форме. В листовом опаде и в почве в эпицентре ореола элемент находится в виде Hg^0 (83–100 %).

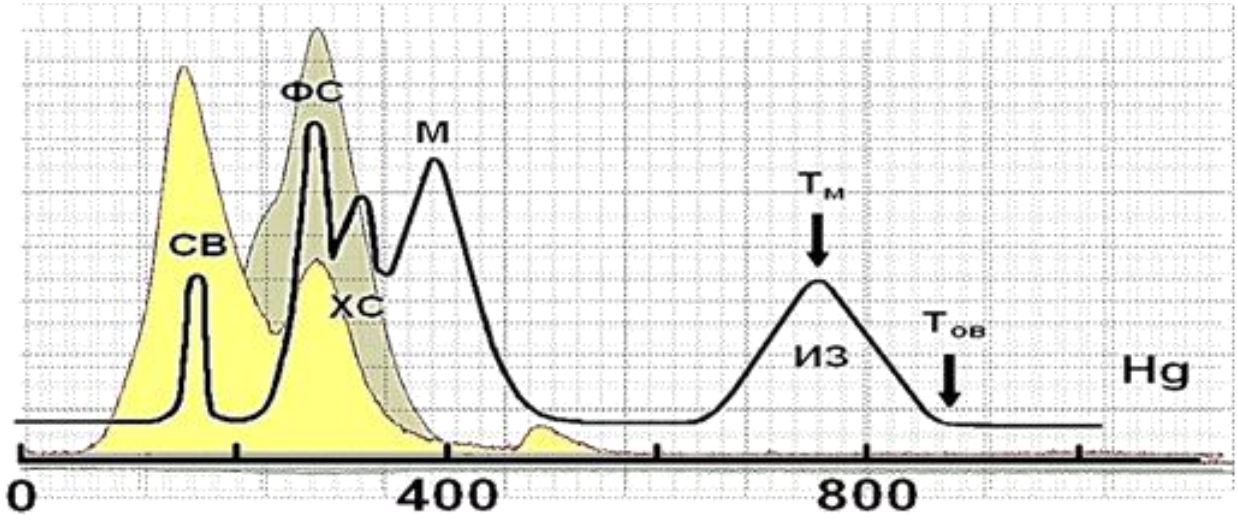


Рис. 4.19. – Распределение форм нахождения Hg в пробах листьев тополя (Турсуналиева и др., 2020). Условные обозначения форм Hg: СВ – свободная, ФС – физически связанная, ХС – химически связанная, М – сульфидная, ИЗ – изоморфная.

Физически связанная форма в качестве преобладающей во всех изученных пробах встречается реже ($HgCl_2$). Большинство исследованных проб листьев, опада, почв характеризуются присутствием в основном двух форм Hg – свободной и физически связанной. Данные соединения Hg являются наиболее мобильными и опасными (Турсуналиева и др., 2020).

Стоит отметить также присутствие сульфидной (12 %) и изоморфной (7–9 %) форм Hg в листьях тополя. Кроме того, формы Hg в листьях в течение всего вегетационного периода изменяются. В пробах, отобранных в июне, преобладает физически связанная форма Hg (до 67 %), присутствует свободная форма (до 32 %) и менее 1 % – химически связанная и сульфидная формы Hg. В конце вегетационного периода первые две меняются местами.

В почве валовые содержания Hg достигают 295 нг/г. Что касается соединений Hg, то почвы характеризуются присутствием четырех форм – свободная, физически и химически связанная, а также изоморфная. Преобладающей является свободная Hg. Это значит, что почвы в очаге повышенного содержания могут выступать в качестве вторичного источника поступления Hg в растения и атмосферный воздух (Турсуналиева и др., 2020).

Выводы по разделу 4.5.3

Таким образом, в Новосибирске оконтурен крупный биогеохимический ореол Hg, установлен возможный источник ее эмиссии. Установлен факт воздушного переноса ртути на значительное расстояние за пределы промышленной площадки НЗХК, устойчивый характер формирования биогеохимического ореола в приземном слое атмосферы в летний сезон в течение нескольких лет.

В период демеркуризационных работ на промышленной площадке НЗХК в прилегающей импактной селитебной зоне рекомендуется проводить эколого-геохимический мониторинг содержания ртути в атмосферном воздухе с учетом метеорологических условий, в депонирующих природных средах – почвенном и растительном покровах, а также контроль санитарно-гигиенических показателей.

Результаты исследования подтверждают индикаторные свойства листьев тополя, позволяют использовать этот объект в биогеохимическом мониторинге для оценки загрязнения окружающей среды (приземного воздуха) Hg и говорят о необходимости разработки ОДК Hg и других химических элементов-поллютантов в растительных объектах мониторинга.

4.5.4. Численный анализ рассеяния ртути

Численный анализ рассеяния Hg от площадного источника. Модель оценивания поля концентрации Hg в окрестностях площадного источника основана на принципе суперпозиции полей концентраций от точечных источников (Рапута и др., 2018). Положения точечных источников совпадают с очагами загрязнения территории НЗХК (рис. 4.20).

Совокупное действие этих источников соответствующей интенсивности приравняется к действию площадного источника. Суммарное поле концентрации можно представить в виде (Рапута и др., 2018):

Рис. 4.20. – Аномалии Hg (в превышении ПДК) в поверхностном техногенно-почвенном слое на промышленной площадке НЗХК (Владимиров и др., 2012). Условные обозначения: 1 – 4 – положение основных очагов загрязнения.

$$F\left(x, y, \vec{\theta}\right) = \sum_{i=1}^{N} \theta_i \, f_i\,(x, y)\ , \qquad (1)$$

где θ_i – интенсивность пыления i – го источника; $f_i\,(x, y)$ – поле концентрации, создаваемое i -м источником единичной мощности.

Оценивание поля концентрации может быть существенно упрощено, если ограничиться одним доминирующим очагом пыления и определенным направлением выносимой из него пыли. В этом случае формула для оценивания поля концентрации приобретает вид (Lezhenin et al., 2016):

$$P(r, \theta, s) = \frac{\theta}{r^2} e^{-\frac{s}{r}}\ , \qquad (2)$$

где r – расстояние до очага; θ – суммарная интенсивность пыления за рассматриваемый промежуток времени; s – величина, связанная с эффективной высотой подъема пыли.

Неизвестные параметры $\theta,\ s$ являются агрегированными величинами, и их оценка может быть получена по данным мониторинга, – например, методом наименьших квадратов, с использованием не менее двух точек наблюдения.

В табл. 4.3 приведены расстояния от точек наблюдений в северной части области отбора проб до основных очагов загрязнения Hg промышленной площадки НЗХК, а также данные химико-аналитических исследований.

Таблица 4.3 – Содержание Hg в точках отбора проб и расстояния от них до основных очагов загрязнения промплощадки НЗХК (Рапута и др., 2018)

№ точки	Очаг 1, км	Очаг 2, км	Очаг 3, км	Очаг 4, км	Содержание ртути, нг/г
17	3,88	3,7	4,05	3,58	121,7
18	2,58	2,43	2,84	2,42	129,1
19	1,34	1,27	1,79	1,56	700,2
20	0,72	0,82	1,42	1,4	1715,0
21	1,29	1,45	2,05	1,99	928,3
22	0,82	1,25	1,8	2,01	191,9
23	4,07	4,02	4,48	4,1	168,4
24	2,93	2,95	3,49	3,21	202,1
25	1,88	2,07	2,67	2,59	498,1
26	1,39	1,81	2,37	2,56	512,6
27	1,86	2,32	2,68	3,09	143,3
28	2,89	3,31	3,48	4,0	91,5
29	4,58	4,63	5,16	4,86	82,9
30	2,8	3,09	3,69	3,68	145,8
31	2,49	2,91	3,47	3,65	253,3
32	2,78	3,25	3,69	4,04	142,4
33	3,56	4,01	4,31	4,77	73,5
34	4,43	4,64	5,25	5,12	163,5
35	3,83	4,15	4,76	4,78	205,7
36	3,6	4,02	4,58	4,75	129,0

По результатам определения Hg в точках отбора проб построено интерполяционное поле ее концентрации в окрестности промплощадки НЗХК. Численно восстановленные с использованием модели (2) концентрации Hg в листьях по основным направлениям выноса представлены на рис. 4.21.

Проведенное летом 2017 г. опробование листьев тополя является продолжением начатых в 2014 г. биогеохимических исследований ртутного загрязнения на территории г. Новосибирска (Юсупов и др., 2016). Результаты предыдущих исследований позволили выбрать оптимальную пространственную сеть отбора проб листьев в окрестностях НЗХК.

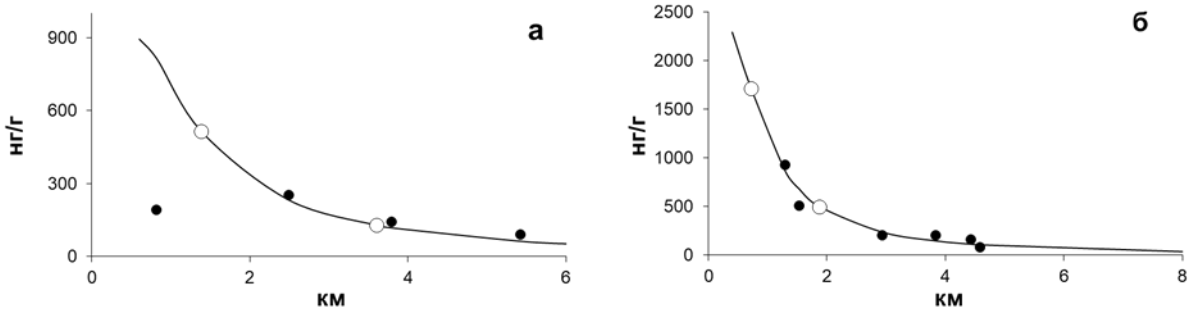


Рис. 4.21. – Численно восстановленные концентрации Hg (нг/г) в северном (а) и северо-западном (б) направлении от основной зоны загрязнения почвы (очаг 1) на промышленной площадке НЗХК (Владимиров и др., 2012). Условные обозначения: ○, ● – опорные и контрольные точки измерений.

Наряду с идеей равномерного покрытия территорий города сетью точек наблюдений был реализован и маршрутный пробоотбор относительно основных очагов ртутного загрязнения промышленной площадки завода. Это позволило увязать предложенную модель оценивания с динамическими процессами эффективного подъема и переноса пыли по направлениям.

Максимальные концентрации обнаружены в точках северо-западного сектора, наиболее близко расположенных к основным очагам выноса. Повторяемость направлений ветра со стороны промплощадки в эти точки была сравнительно высокой. Процессам выноса пыли также способствовало сухое жаркое лето (Рапута и др., 2018). Весьма существенным моментом в построении адекватной модели оценивания явилось наличие опубликованных данных геохимического обследования территории промплощадки (Владимиров и др., 2012).

Оцениваемые параметры представляют агрегированные величины и включают усредненную интенсивность пыления, эффективную высоту подъема, ряд метеорологических характеристик и др. (Рапута и др., 2018). В итоге это позволило существенно снизить неопределенности в описании поля

концентрации по сравнению с известными методиками прямого моделирования (Методы расчетов …, 2017).

Таким образом, экспериментальными и численными исследованиями установлено, что северо-восточная часть г. Новосибирска в значительной степени загрязняется атмосферными выносами Hg и ее соединений с промплощадки НЗХК. Основной вынос Hg произошел в северо-западном секторе. Интенсивность загрязнения зависит от состояния поверхностного слоя почвы на территории предприятия. Наибольшую опасность представляет сухая жаркая погода, что и наблюдалось в июне-июле 2017 г.

Предложена модель оценивания поля концентрации Hg в окрестностях пылящего площадного источника. Интенсивность пыления территории промплощадки НЗХК задавалась в соответствии с данными геохимического обследования и основными очагами загрязнения Hg. Установлено вполне удовлетворительное согласие между данными измерений и результатами моделирования по направлениям выноса (Рапута и др., 2018).

Из полученных оценок параметров модели следует, что эффективная высота подъема пыли могла достигать нескольких десятков метров. Для получения более полных представлений о процессах загрязнения необходимы дальнейшие комплексные исследования выявленной крупной техногенной аномалии Hg в северо-восточной части Новосибирска (Рапута и др., 2018).

Численный анализ рассеяния Hg от точечного источника. Представлено распределение валового содержания Hg на территории Барнаула по данным исследования листьев тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.). Листья тополя использовались в качестве сезонного планшета-накопителя Hg из атмосферного воздуха (Assad et al., 2016). Исследования проведены в августе 2015 г. по равномерной сети в масштабе 1:200000 (2×2 км). Отобрано 30 проб. Среднее содержание Hg в сухой массе листьев составило 32,8±2,1 нг/г (медиана 30,3 нг/г). Максимальные содержания Hg – 56,5-61,5 нг/г – отмечены в зонах воздействия Барнаульских ТЭЦ-3, 2, 1 (рис. 4.18).

Аналогичные модели аэрозольного переноса примесей от точечного источника (труб ТЭЦ-2, 3, 5) апробированы в Новосибирске (Девятова, 2006). Был проведен численный анализ экспериментальных данных на основе малопараметрической модели реконструкции полей длительных региональных выпадений примеси в окрестностях точечного источника по данным опробования г. Барнаула (Рапута и др., 2017).

По ограниченному количеству точек наблюдений проведена оценка содержания Hg в листьях тополя по направлениям ее выноса в атмосферных выбросах ТЭЦ-3 Барнаула (рис. 4.22).

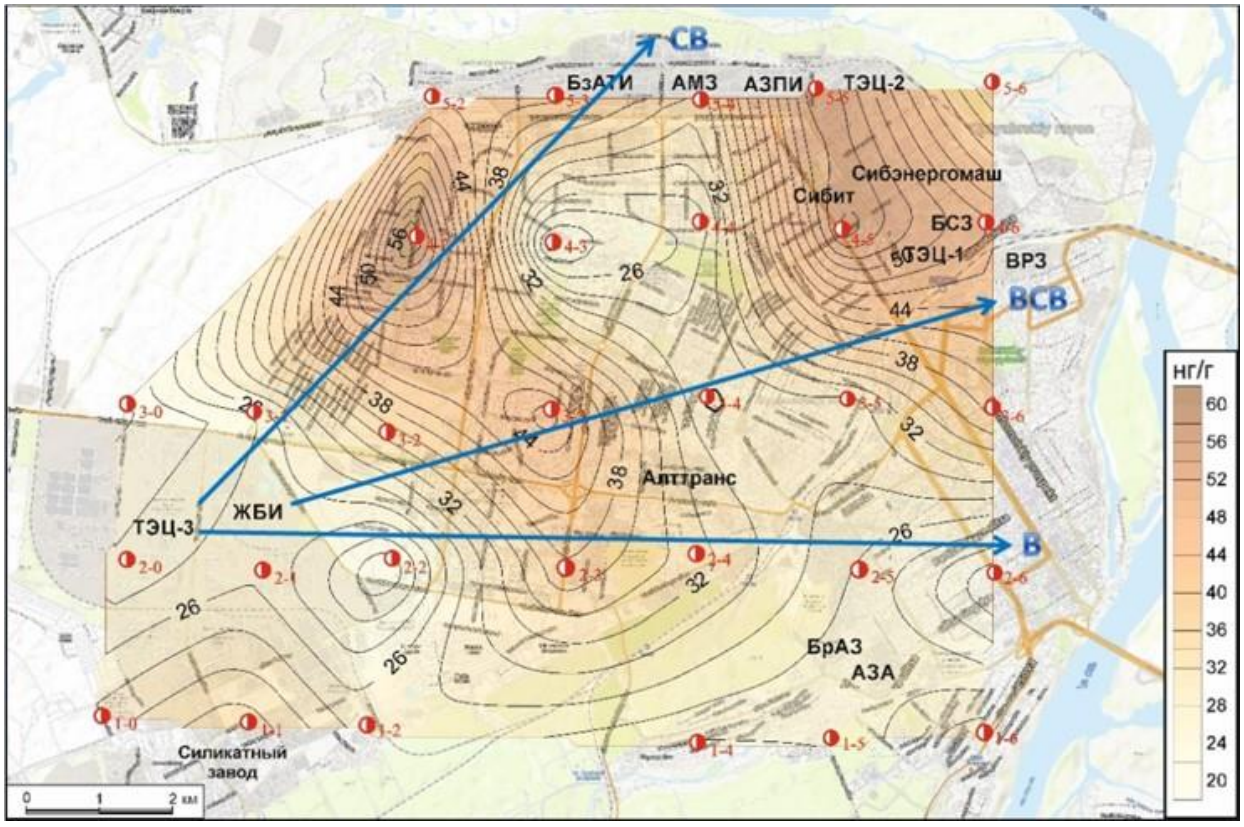


Рис. 4.22. – Концентрации Hg на территории Барнаула по данным опробования листьев тополя с направлениями атмосферных выносов примесей от ТЭЦ-3 (Рапута и др., 2017). Условные обозначения: точки направлений: северо-восточного (3-0), (3-1), (4-2), (5-2), (5-3), (5-4); восточно-северо-восточного (3-2), (3-3), (3-4), (3-5), (4-4); восточного (2-2), (2-3), (2-4), (2-5), (2-6).

На рис. 4.23 приведены результаты численного восстановления концентрации ртути в трех направлениях – северо-восточном, восточно-северо-восточном и восточном. Оценка поля концентрации в каждом из направлений осуществлялась по одной опорной точке наблюдений (светлый кружок). Остальные точки наблюдений (темные кружки) использовались для контроля точности восстановления.

Анализ полученных данных выявляет достаточно высокий уровень схожести вычисленных и измеренных концентраций Hg. Максимум приземных концентраций по направлениям выноса от высотных труб ТЭЦ-3 достигается на расстоянии от 4 до 4,5 км, что говорит о преобладающем содержании Hg в составе мелких фракций частиц. Постепенное уменьшение значений максимумов с поворотом с северо-востока на восток соответствует летней повторяемости направлений ветра (Рапута и др., 2017).

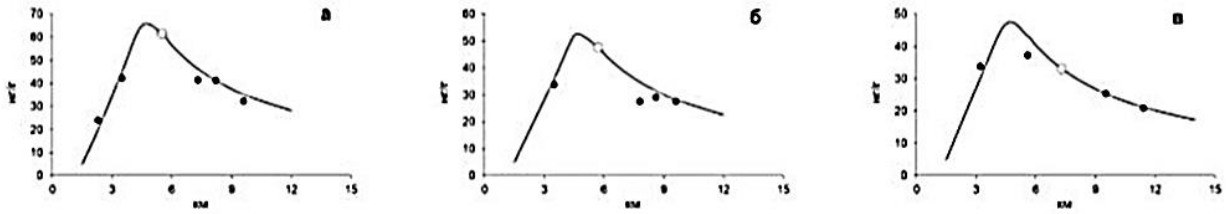


Рис. 4.23. – Измеренные и численно восстановленные концентрации Hg (нг/г) в листьях тополя в северо-восточном (а), восточно-северо-восточном (б) и восточном (в) направлениях атмосферных выносов примесей от ТЭЦ-3 Барнаула (Рапута и др., 2017).

Таким образом, по результатам экспериментальных исследований среднее содержание Hg в сухой массе листьев Барнаула составило 32,8±2,1 нг/г. Максимальные содержания Hg: 56,5-61,5 нг/г выявлены в зонах воздействия ТЭЦ- 1, 2, 3.

Установлены количественные закономерности содержания Hg в листьях в зоне регионального влияния газоаэрозольных выбросов ТЭЦ-3. Максимум

приземных концентраций по направлениям выноса от высотных труб ТЭЦ-3 достигается на расстояниях 4-4,5 км, что указывает на преобладающее содержание Hg в составе мелких фракций частиц. Постепенное уменьшение значений максимумов с северо-востока на восток соответствует летней климатической повторяемости направлений ветра.

Полученные данные указывают на возможность создания экономичных систем мониторинга, получения более детальных оценок состояния длительного загрязнения растительного покрова города и его окрестностей, определения источников ртути. В дальнейшем, при наличии сопряженных исследований загрязнения атмосферного воздуха, полученные результаты могут стать основой при установлении нормативных критериев (ПДК) для оценки загрязнения зеленых насаждений.

4.6. Радиоактивные элементы (Th, U) как индикаторы техногенеза

Анализ характера накопления и распределения Th и U в листьях тополя на разноплановых урбанизированных территориях Казахстана, юга Сибири и ДВ позволил провести их радиогеохимическую типизацию (рис. 4.24).

На обобщенном графике просматриваются геохимические поля с субфоновым, выше фонового и аномальным содержанием радиоактивных элементов. В диапазон субфоновых содержаний Th и U вошли населенные пункты Тюменской и Кемеровской областей, Республики Алтай, а также города Актобе, Закаменск и Комсомольск-на-Амуре.

В интервале содержаний выше фона, но ниже аномальных оказалось большинство изученных городов. В поле превышения минимально-аномального содержания Th вошли Владивосток, Усть-Баргузин и Иркутск. Контрастные биогеохимические аномалии U выявлены в городах Усть-Каменогорск, Тараз, Экибастуз, Новосибирск и Краснокаменск (Юсупов и др., 2019).

Важным индикаторным показателем геохимических процессов, а также состояния природных и техногенных компонентов урбанизированных и

горнопромышленных территорий является торий-урановое отношение (Арбузов, Рихванов, 2009).

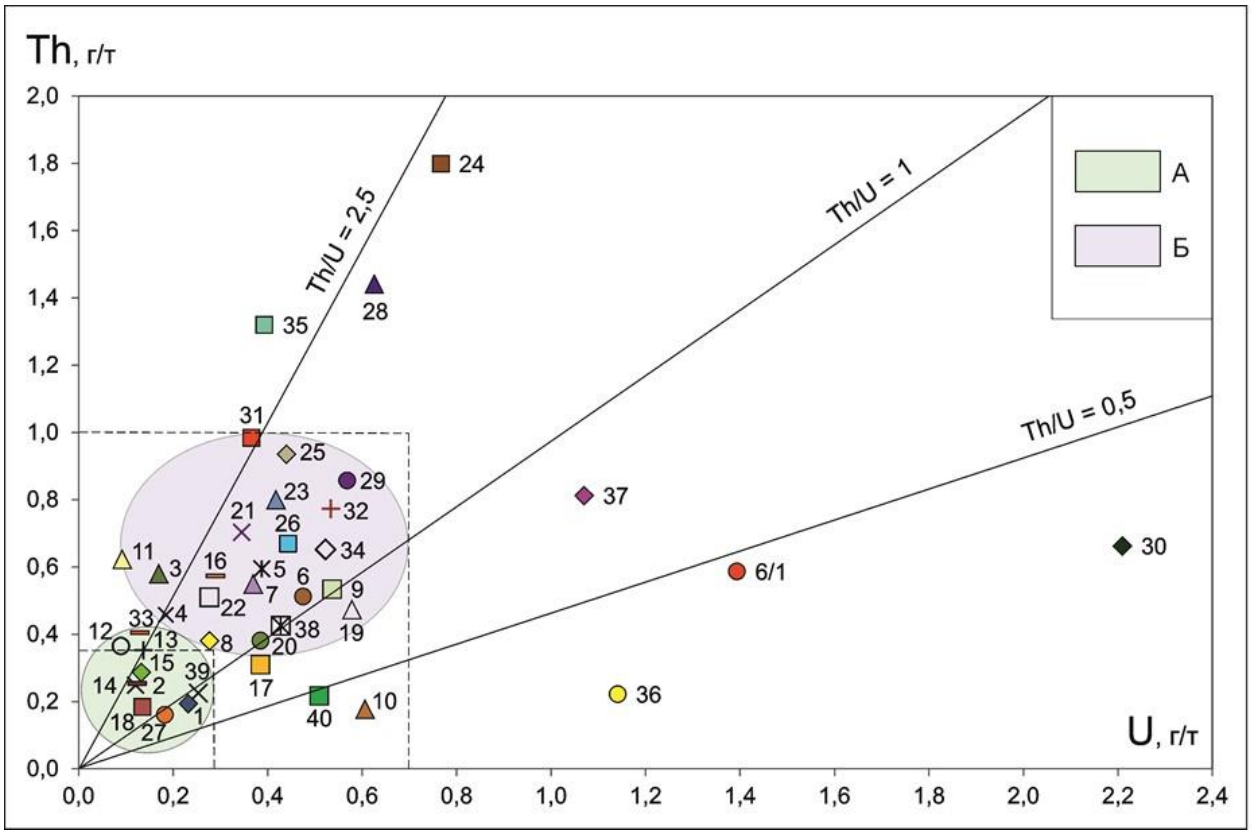


Рис. 4.24. – Радиогеохимическая типизация урбанизированных территорий юга Сибири, Дальнего Востока и Казахстана по данным изучения листьев тополя (Юсупов и др., 2019). Условные обозначения: 1 – Сургут, 2 – Нижневартовск, 3 – Тобольск, 4 – Тюмень, 5 – Омск, 6 – Новосибирск, 6/1 – НЗХК, 7 – Томск, 8 – Северск, 9 – Колпашево, 10 – Асино, 11– Барнаул, 12 – Новоалтайск, 13 – Горно-Алтайск, 14 – Республика Алтай, 15 – Кемерово, 16 – Новокузнецк, 17 – Междуреченск, 18 – Кемеровская область, 19 – Красноярск, 20 – Ачинск, 21 – Сорск, 22 – Кызыл, 23 – Ангарск, 24 – Иркутск, 25 – Шелехов, 26 – Иркутская область, 27 – Закаменск, 28 – Усть-Баргузин, 29 – Чита, 30 – Краснокаменск, 31 – Благовещенск, 32 – Хабаровск, 33 – Комсомольск-на-Амуре, 34 – Якутск, 35 – Владивосток, 36 – Экибастуз, 37 – Тараз, 38 – Павлодар, 39 – Актобе, 40 – Усть-Каменогорск. А – поле субрегиональных содержаний, Б – поле надрегиональных, но ниже аномальных содержаний радионуклидов.

По значениям этого показателя в золе листьев выделяются города с ториевой (Th/U>2,5), смешанной (Th/U 1-2,5) и урановой (Th/U<1) природой

накопления. Ториевая специализация проявлена в Тобольске, Барнауле, Новоалтайске, а также на Дальнем Востоке – в Благовещенске, Комсомольске-на-Амуре и Владивостоке. Урановая специализация, кроме обозначенных выше городов, наблюдается в Красноярске, Междуреченске и Асино (Юсупов и др., 2019) (рис. 4.20).

Рассмотрим более детально территорию городов с наибольшим уровнем как средних, так и максимальных содержаний Th и U в листьях тополя, с вероятными источниками эмиссии радиоактивных элементов в окружающую среду и параметрами их биогеохимических ореолов (Юсупов и др., 2019).

Усть-Каменогорск. Среди промышленных предприятий города в качестве основных загрязнителей выделяются: ТОО «Казцинк», АО «УМЗ», ТОО «УК ТЭЦ», АО «УК ТМК». Первые три предприятия расположены в единой промышленной зоне. По ранее проведенным работам (Ялатдинова, 2015) установлена геохимическая специализация листьев тополя на территории Усть-Каменогорска: Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La.

Среднее содержание Th в золе листьев тополя (101 проба) находится в субрегиональном поле значений и составляет 0,22 мг/кг, среднее содержание U близко к региональному минимально-аномальному значению и составляет 0,51 мг/кг. Среднее содержание в выборке (мг/кг): Th – 0,18, U – 0,38. Максимальные содержания достигают (мг/кг): Th – 0,66, U – 2,59. Th/U отношение колеблется от 0,1 до 0,6, в среднем равно 0,5. Значимая корреляция отсутствует (r=0,01).

Максимальные содержания U в листьях тополя отмечаются в северной промышленной зоне города, вблизи Ульбинского металлургического завода (УМЗ), выпускающего топливо для АЭС (топливные таблетки из слабообогащенной по изотопу ^{235}U двукиси урана). Th/U отношение здесь снижается до 0,1. На поверхности листьев тополя, произраставшего в непосредственной близости от УМЗ, методом f-радиографии установлено обилие так называемых «звезд» и увеличение плотности распределения треков, образовавшихся из осколков вынужденного деления радионуклидов.

С помощью электронного микроскопа в составе пыли с данной территории обнаружены частицы размерностью до 5 мкм, с содержанием U ≈ 40 масс. % (Ялалтдинова и др., 2015).

Тараз. Средние содержания в выборке (44 пробы) составляет (мг/кг): Th – 0,81±0,06, U – 1,07±0,14. Минимально-аномальные содержания находятся на уровне (мг/кг): Th – 1,4; U – 1,9. Максимальные содержания достигают (мг/кг): Th – 1,5; U – 4,7. Значение коэффициента парной корреляции незначимо (r=0,28), оно ниже критического значения ($r_{кр}$=0,30). Торий-урановое отношение меньше 1, что указывает на урановую специализацию территории. Аномальные содержания U в золе листьев тополя приурочены к району Джамбульского суперфосфатного завода, где ведется интенсивная переработка фосфоритовых руд, содержащих высокие концентрации (n×10 г/т) U (Юсупов и др., 2019).

Экибастуз. Среднее содержание в выборке (42 пробы) составляет (мг/кг): Th – 0,22±0,02, U – 1,14±0,14; местный фон – 0,2 и 0,8 соответственно. Минимально-аномальное содержание (мг/кг): Th – 0,3, U – 1,3; максимальное Th – 0,7, U – 3,9. Th/U колеблется в пределах 0,2-1,0. Значимая корреляционная связь между содержанием Th и U отсутствует (r=0,13) (Юсупов и др., 2019).

Источниками эмиссии U в окружающую среду Экибастуза, по-видимому, являются выбросы крупнейших теплоэлектростанций ГРЭС-1 и ГРЭС-2, вырабатывающих электроэнергию из углей Экибастузского и Майкубенского бассейнов. Первая станция потребляет угля свыше 9 млн. тонн, вторая – около 4 млн. тонн в год (Юсупов и др., 2019).

Среднее содержание U в углях Экибастузского каменноугольного бассейна составляет 1,1±0,1 г/т, в золе – 3,1 г/т. Среднее содержание U в углях Майкубенского угольного бассейна значительно выше и составляет 5,0±2,0 г/т, в золе – 19,7 г/т. Торий-урановое отношение в последних – 0,7. Содержание урана в майкубенских углях, сжигаемых на ГРЭС-1, превышает кларковый уровень для углей в 2,1 раза (Арбузов и др., 2016). Сжигание углей с вышекларковыми содержаниями U представляют реальную опасность.

Иркутск. Среднее содержание Th в золе листьев тополя (29 проб) составляет 1,80±0,27 мг/кг, U – 0,77±0,10 мг/кг. Максимальные содержания радионуклидов образуют конформные ореолы вдоль левого берега реки Ангара и ее притока – реки Иркут (рис. 4.25).

Содержание Th в листьях тополя на территории Иркутска тесно коррелирует с U (r = 0,74), а также согласуется по локализации с высокими содержаниями Th и U в аллювиальных почвах, развитых на левобережье реки Ангары (Китаев, Гребенщикова, 2014), что свидетельствует о преимущественно природном генезисе этих аномалий (Юсупов и др., 2019).

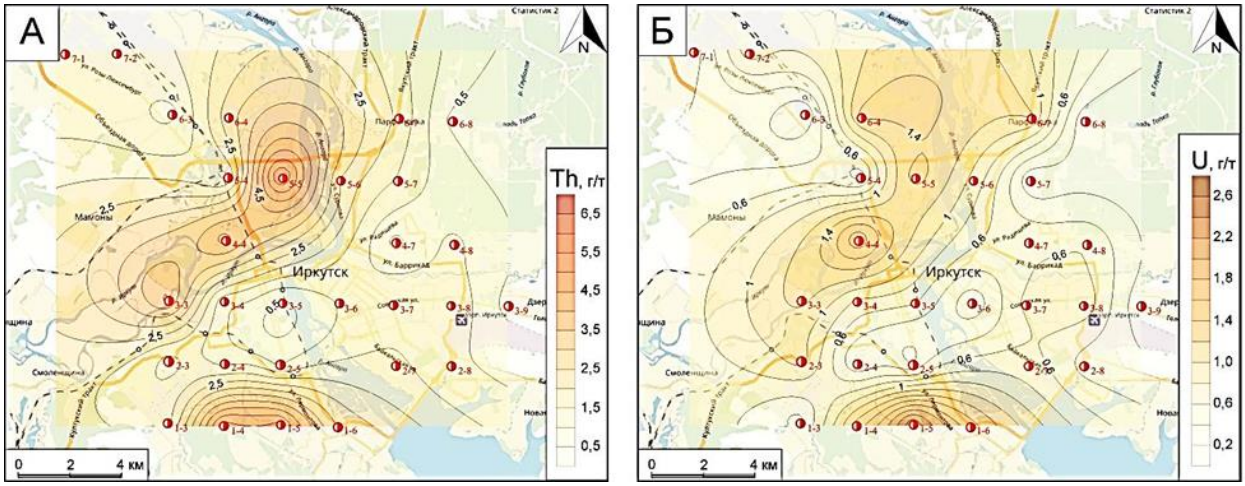


Рис. 4.25. – Ореолы рассеяния тория (А) и урана (Б) на территории Иркутска по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2019).

4.6.1. Индикатор воздействия горнодобывающих предприятий (U)

Стрельцовский рудный узел, вмещающий около двух десятков месторождений, находится в пределах Аргунского срединного массива, отличается уникальными запасами урана и высоким качеством руд (Шатков, 2015). Горнопромышленный комплекс ППГХО включает в себя ряд объектов основного и вспомогательного производства: рудники, гидрометаллургический, сернокислый и цементный заводы, хвостохранилища, площадки кучного выщелачивания, угольный разрез «Уртуйский» и другие производства, оказывающие техногенное воздействие на компоненты

окружающей среды. За период эксплуатаций месторождений содержание U в почвах рудного поля увеличилось в 6 раз – с 8 до 48 г/т (Величкин, Чуднявцева, 2009) (рис. 4.26).

Район исследования характеризуется максимальным (12,2 мг/кг) и наибольшим средним (2,21±0,47 мг/кг) содержанием U в золе листьев тополя среди всех изученных городов, что превышает региональный фон 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). Структура аномального поля U показана (Юсупов и др., 2019) на рис. 4.27.

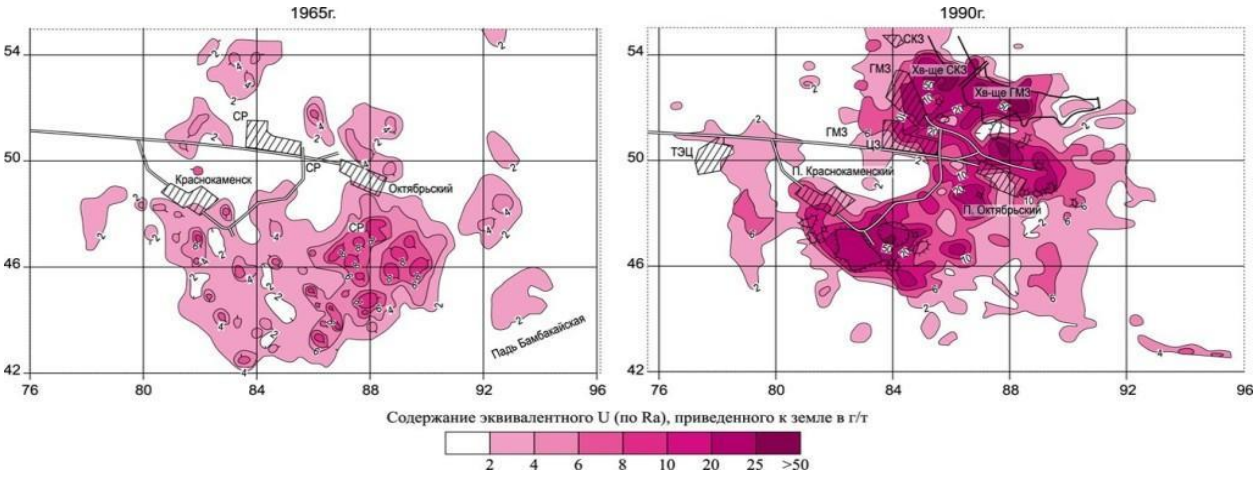


Рис. 4.26. – Содержание урана в почвах Стрельцовского рудного поля в 1965 и 1990 гг. (Величкин, Чуднявцева, 2009).

Выделяются две основные зоны – селитебная и промышленная. Селитебная зона охватывает урбанизированную часть Краснокаменска и прилегающие поселки. Промышленная зона представлена крупным горнопромышленным комплексом Приаргунского производственного горно-химического объединения (ППГХО), разрабатывающего с 1968 г. U месторождения Стрельцовского рудного узла (Юсупов и др., 2016). Следует отметить, что листья тополя, отобранные в селитебной зоне Краснокаменска, характеризуются меньшими значениями распределения урана (рис. 4.28).

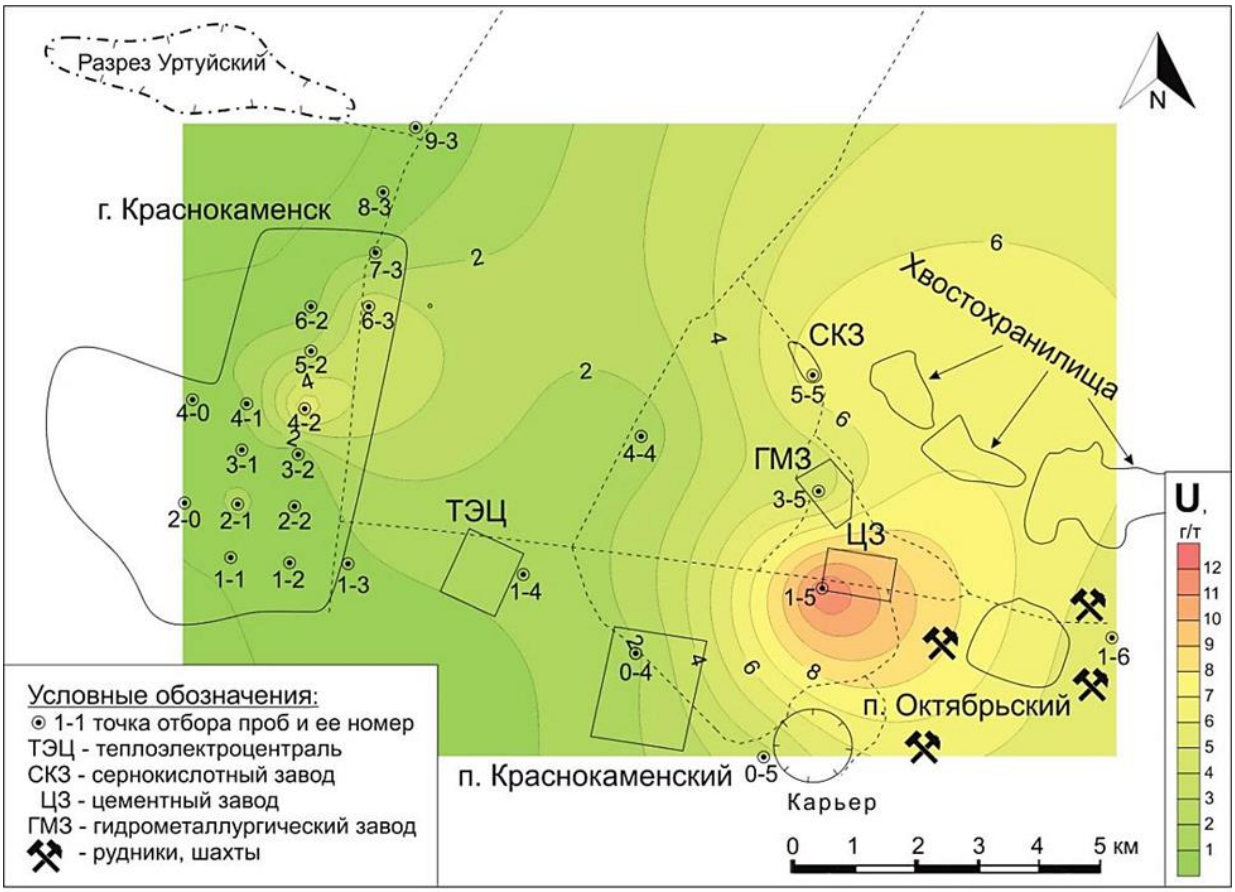


Рис. 4.27. – Биогеохимический ореол рассеяния урана в зоне влияния горнопромышленного комплекса ППГХО на территории Стрельцовского рудного узла по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2019).

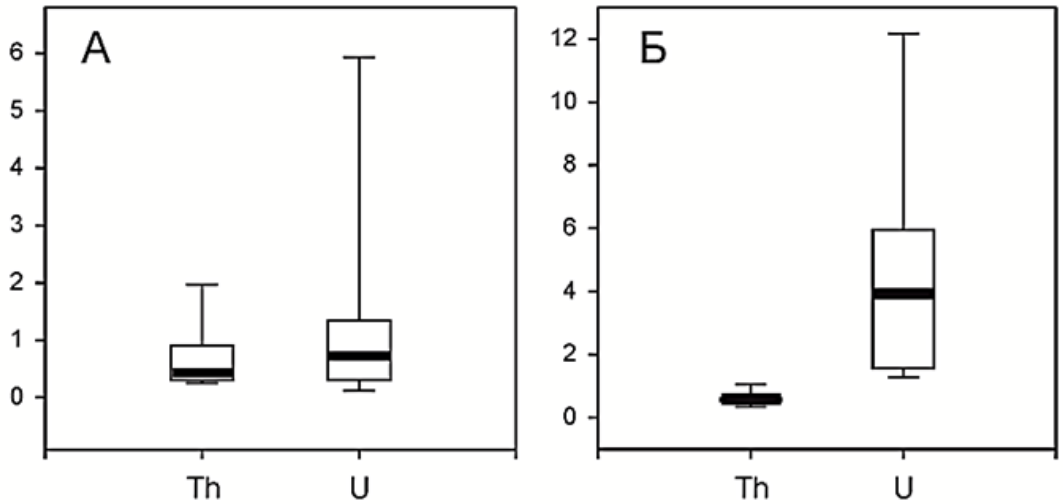


Рис. 4.28. – Распределение содержания Th и U (в г/т) в золе листьев тополя в районе Краснокаменска (Юсупов и др., 2019): А – селитебная зона, Б – промышленная зона (медиана, минимум, максимум, 25-75% квартили).

Это свидетельствует о довольно удачном выборе места для города, однако в его черте отмечаются единичные точки с повышенным содержанием радионуклидов.

Следовательно, в районе Краснокаменска листья тополя отражают уникальный природный фактор геологической среды, который кратно усилен техногенным фактором, связанным с деятельностью крупнейшего уранодобывающего предприятия (Юсупов и др., 2019).

4.6.2. Индикатор воздействия объектов ЯТЦ (U)

Новосибирск. Новосибирск входит в число городов с радиационно-дестабилизированной обстановкой окружающей среды, обусловленной техногенными (Артамонова, 2020) и природными факторами (Злобина, 2019). Правобережный сектор мегаполиса представляет собой сложно организованную урбанизированную территорию, на которой сочетаются ряд функциональных зон (рекреационная, промышленная, жилая многоэтажная и малоэтажная, общественно-делового использования).

В результате исследований, проведенных в 1991-1997 гг. «ГГП Березовгеология», в северной части города выделены несколько участков с аномально высоким гамма-полем, вызванным радиоактивным загрязнением, связанным с объектами производственной деятельности крупного предприятия ядерно-топливного цикла, а также в районах размещения карьеров в пределах массивов верхнепалеозойских гранитов с повышенными концентрациями естественных радионуклидов (А.А. Анцырев, 1997ф). Одним из результатов этих работ стала оценка природных источников радиации и техногенного радиоактивного загрязнения территории неаварийного характера (рис. 4.29).

Биогеохимические исследования проведены на территории Новосибирска в 2014 и 2017 гг. Всего отобраны и проанализированы 32 пробы по регулярной сети 4×4 км в 2014 г. и 40 проб – на детальном участке по сети 1×1 км на территории правобережья в 2017 г.

Статистические параметры содержания U и Th в золе листьев тополя представлены в табл. 4.4. Среднее содержание Th и U в золе листьев тополя во всей выборке (32 пробы) 2014 г. составляет 0,51±0,06 мг/кг (Th/U=0,9), максимальное – 0,9 и 2,7 г/т. Коэффициент парной корреляции между U и Th (r = 0,21) в выборке 2014 г. ниже критического значения ($r_{кр}$=0,35), значимой связи между содержанием элементов нет (Юсупов и др., 2019). Аналогичная картина наблюдается в выборке 2017 г. – (r=0,14) ниже ($r_{кр}$≈0,30).

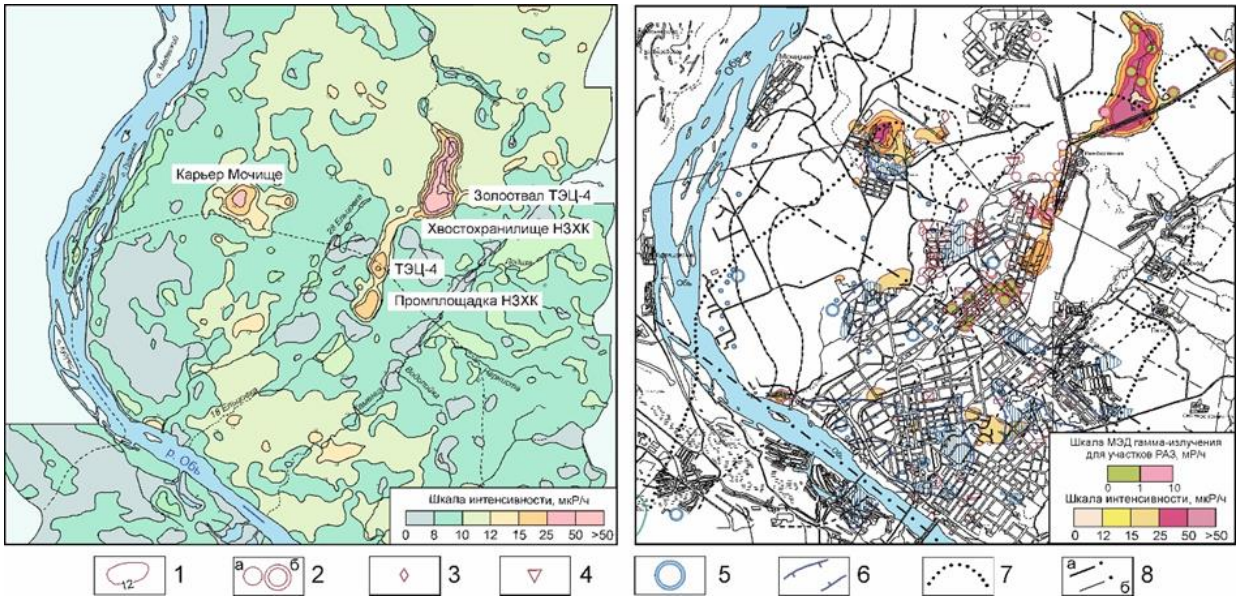


Рис. 4.29. – Картосхемы аэрогамма поля (слева) и радиационной обстановки (справа) территории Новосибирска (А.А. Анцырев, 1997ф).

Условные обозначения: 1 – участки с повышенной мощностью экспозиционной дозы (МЭД) внешнего гамма-излучения по данным аэросъемки; 2 – участки радиоактивного загрязнения дезактивированные (а), недезактивированные (б); 3 – повышенные концентрации естественных радионуклидов в стройматериалах; 4 – отходы ядерного производства; 5 – месторождения радоновых вод; 6 – радоноопасные зоны; 7 – контур палеозойских гранитов с повышенным содержанием естественных радионуклидов; 8 – тектонические (разломы) крупные (а), прочие (б).

Средние содержания радиоактивных элементов в золе листьев тополя на территории Новосибирска превышают средние региональные: U – 4 раза, Th – 1,4-3 раза.

Таблица 4.4 – Содержание урана, тория (мг/кг) и их соотношение в золе листьев тополя на территории правобережья Новосибирска

Химический элемент	2014 г.		2017 г.	
	Содержание (среднее/min-max)	Коэффициент вариации, %	Содержание (среднее/min-max)	Коэффициент вариации, %
Th	$\frac{0{,}51 \pm 0{,}06}{(0{,}23 - 0{,}94)}$	44	$\frac{1{,}11 \pm 0{,}07}{(0{,}22 - 1{,}88)}$	42
U	$\frac{0{,}59 \pm 0{,}15}{(0{,}05 - 2{,}69)}$	106	$\frac{0{,}58 \pm 0{,}26}{(0{,}05 - 10{,}2)}$	281
Th/U	0,9		1,9	

Коэффициент вариации U соответствует крайне неоднородной выборке, Th – однородной. Область повышенных содержаний Th простирается широкой полосой, пересекающей весь город в субмеридиональном направлении и достигающей наибольшего контраста в его северной части (рис. 4.30 А). Биогеохимический ореол Th, вероятно, проявление фактора «петрофонда», и совпадает с контуром палеозойских гранитов с повышенным содержанием естественных радионуклидов. Монацит-(Ce) с Th и Th-U, содержащие фазы минералов, обнаружены под электронным микроскопом в образцах лейкогранита и агрегате роговой обманки биотит-роговообманкового гранита из Мочищенского карьера (рис. 3.14 и 3.15).

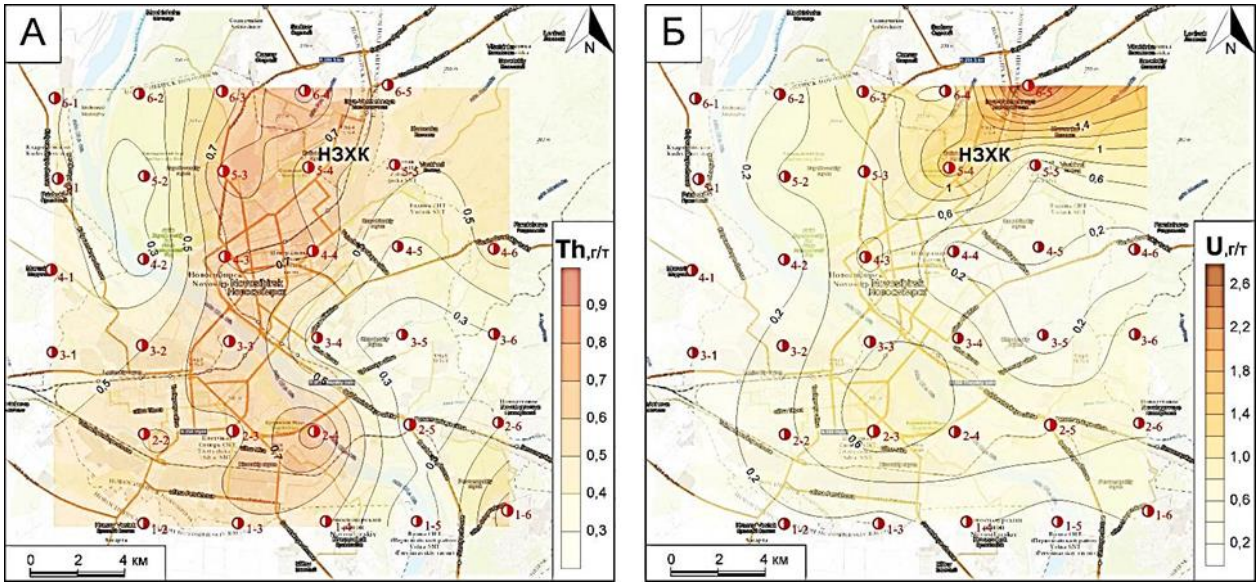


Рис. 4.30. – Биогеохимические ореолы Th (А) и U (Б) на территории Новосибирска по данным опробования листьев тополя (Юсупов и др., 2019).

Биогеохимический ореол с максимальными концентрациями U (2,7 и 10,2 мг/кг) в золе листьев тополя локализован в северо-восточной части на окраине города, в промышленных зонах НЗХК и его хвостохранилища, ТЭЦ-4 и золоотвала (рис. 4.31).

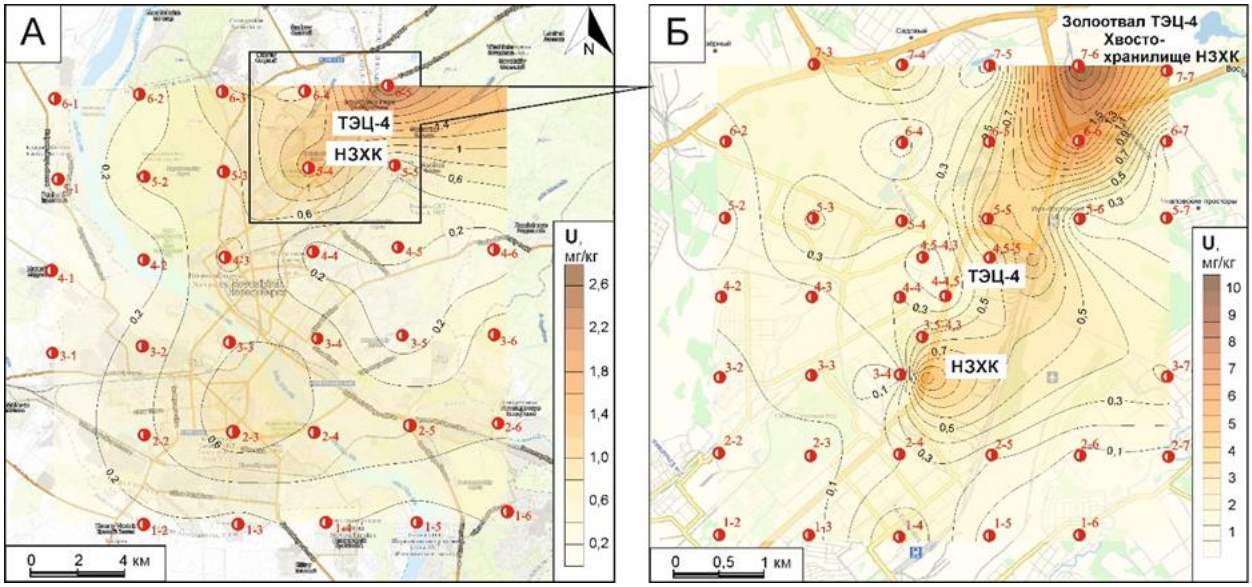


Рис. 4.31. – Биогеохимические ореолы U на территории правобережья Новосибирска по данным опробования листьев тополя в 2014 г. (А) и 2017 г. (Б).

НЗХК – мировой производитель тепловыделяющих сборок (ТВС) с ядерным топливом для АЭС и исследовательских реакторов. Технологический цикл изготовления ТВС включает изготовление порошка диоксида урана и топливных таблеток, тепловыделяющих элементов (твэлов).

Данные о вариациях отношения $^{238}U/^{235}U$ (табл. 4.5.) получены по 6 пробам листьев тополя, две их них (1/1 и 1/4) отобраны за пределами ореола U и служили условным фоном. Пробы 5/4 и 6/5 отобраны в 2014 г., 6/6 и 6/7 – в 2017 г. в эпицентрах биогеохимического ореола U (рис. 4.31).

В случае техногенного поступления U оно подтверждается значимым отличием отношения $^{238}U/^{235}U$ от 21,7 (137,88) в природных объектах (Steiger, Jaeger, 1977). Пониженное отношение активности $^{238}U/^{235}U$ в пробе 5/4,

отобранной вблизи промышленной площадки НЗХК, свидетельствует о техногенном источнике поступления U в листья.

Таблица 4.5 – Удельная активность изотопов урана (^{238}U, ^{234}U, ^{235}U) и их соотношение в золе листьев тополя в северо-восточной части Новосибирска

№ пробы	Год	Альфа-активность, Бк/кг			Соотношение		
		^{238}U	^{235}U	^{234}U	$^{238}U/^{235}U$	$^{235}U/^{238}U^{*}$	$^{234}U/^{238}U$
1/2	2017	7,92	0,38	5,89	20,85	136,92	0,74
1/4	2017	9,80	0,48	8,10	20,60	135,28	0,83
5/4	2014	12,44	1,46	34,69	8,51	55,89	2,79
6/5	2014	25,20	1,21	25,05	20,89	137,18	0,99
6/6	2017	31,53	1,52	37,82	20,75	136,27	1,20
7/6	2017	34,75	1,71	43,31	20,30	133,31	1,25

По данным снеговой сьемки, в этом районе наблюдается наибольшая плотность выпадения U с пониженным (ниже природного уровня) отношением изотопов $^{238}U/^{235}U$ (Артамонова, 2016; 2020).

В районе хвостохранилища НЗХК изучены биогенные факторы формирования техногенных геохимических аномалий U в загрязненных пластовых водах (Сафонов и др., 2019). Остаточное содержание U в отходах переработки нейтрализуют раствором известкового молока и перекачивают в хвостохранилище. В восстановительных условиях уранил-ион либо уранил-карбонатные комплексы нейтрализуются до малорастворимого уранинита, который осаждается за счет механизмов адсорбции и кристаллизации. Содержание U в твердой фазе может достигать 0,1 мас.% (Ковалев и др., 1996).

4.6.3. Численный анализ рассеяния урана

Численный анализ процессов атмосферного выноса U из хвостохранилищ горнопромышленного комплекса ППГХО. Для численной интерпретации полученной экспериментальной информации используются соотношения, описывающие процессы переноса примесей в атмосфере от точечных и площадных источников. Для расчета полей концентраций примеси

обычно используется в разных модификациях следующее уравнение (Бызова и др., 1991) с дополнительными граничными и начальными условиями:

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u\frac{\partial q}{\partial x} + v\frac{\partial q}{\partial y} + w\frac{\partial q}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x}k_x\frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y}k_y\frac{\partial q}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial z}k_z\frac{\partial q}{\partial z} + \alpha q = F(t,\vec{x}), \quad (1)$$

где оси x и y направлены по горизонтали, ось z – по вертикали; t – временная переменная; u, v, w – составляющие скорости ветра вдоль осей x, y, z ; k_x, k_y, k_z – коэффициенты турбулентного обмена; α определяет трансформацию примеси за счет превращений; F – функция, описывающая пространственно-временную структуру источников в области Ω. Базовой формулой для расчета длительного загрязнения является соотношение (Рапута, 2007):

$$\bar{q}_{\bar{\tau}} = \int_0^\infty q\rho_{\tau,\bar{\tau}}(q)\,dq\,, \quad (2)$$

устанавливающее связь между концентрацией $\bar{q}_{\bar{\tau}}$ за длительный период времени $\bar{\tau}$ и q – разовыми концентрациями за интервал времени $\tau \ll \bar{\tau}$; $\rho_{\tau,\bar{\tau}}$ – плотность вероятности распределения разовых концентраций. Значение q определяется из решения уравнения турбулентной диффузии (1).

В случае легкой примеси, с учетом (1) – (2), следует:

$$\bar{q}(r,\varphi) = \frac{\theta_1 P(\varphi+180°)}{r^2} \cdot e^{\frac{-\theta_2}{r}}\,, \quad (3)$$

где r, φ – полярные координаты расчетной точки. Агрегированные комплексы параметров θ_1, θ_2 оцениваются по данным наблюдений с использованием метода наименьших квадратов. В частном случае по измерениям в двух точках их можно определить из решения соответствующей системы уравнений. На значительных удалениях от источника (порядка 10 км) изменение концентрации с расстоянием r приближается к следующей зависимости (4):

$$\bar{q}(r,\varphi) = \frac{\theta \cdot P(\varphi+180°)}{r}, \quad (4)$$

где оценка неизвестного параметра θ проводится по экспериментальным данным.

В табл. 4.6 представлены содержания урана в листьях тополя, полученные в ходе биогеохимических исследований на территории Краснокаменска и

прилегающей к нему промышленной зоны. Расположение точек отбора проб лиственного материала приведено на рис. 4.27 а.

Таблица 4.6 – Содержание урана (мг/кг) в золе листьев тополя в точках отбора на территории Краснокаменска и его окрестностей

№ точки	U	№ точки	U	№ точки	U	№ точки	U	№ точки	U
0/4	1,84	1/4	1,27	3/1	0,46	4-1	0,84	6/2	0,44
0/5	3,70	1/5	12,16	3/2	0,17	4-2	5,93	6/3	3,64
1/1	0,12	1/6	5,01	3/5	4,20	4-4	1,28	7/3	0,76
1/2	0,42	2/0	0,16	4/0	0,99	5/2	2,12	8/3	0,31
1/3	0,82	2/1	1,35	4/1	0,84	5-5	6,89	9/3	0,20

Предварительное рассмотрение данных табл. 4.4 позволило выявить определенную динамику уменьшения содержания урана в листьях с удалением от хвостохранилища (рис. 4.27) в западном и северо-западном направлениях. Западное направление включает точки отбора проб: (1-5), (0-4), (1-4), (1-3), (1-2), (1-1). Северо-западное направление содержит точки: (3-5), (4-4), (8-3), (6-2), (9-3).

Обнаруженные закономерности дали основание для более углубленного численного анализа данных биомониторинга в указанных выше направлениях. На рис. 4.32 приведены результаты численного восстановления концентраций урана с использованием модели (3).

Предположения о малой высоте подъема примесей позволило внести дополнительное упрощение в модель (3).

В этом случае множитель $e^{\frac{-\theta_2}{r}}$ близок к единице на сравнительно небольших расстояниях от источника и при оценивании можно ограничиться одной точкой наблюдения. Анализ рис. 4.27 показывает удовлетворительное согласие результатов моделирования данным измерений.

Численный анализ процессов атмосферного выноса урана с территории хвостохранилища Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) и золоотвала ТЭЦ-4.

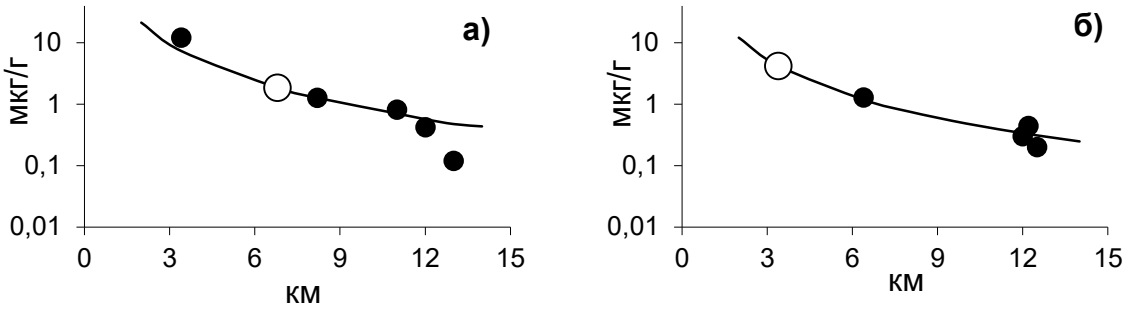


Рис. 4.32. – Измеренные и численно восстановленные содержания U в западном (а) и в северо-западном направлении от хвостохранилища ПГХК (б). Условные обозначения: светлые и тёмные кружки - опорные и контрольные точки измерений соответственно.

Для численного анализа данных содержания U в листьях использовали модель реконструкции поля концентрации, основанную на соотношениях баланса массы легкой примеси в приземном слое атмосферы:

$$q(r,\theta,S) = \frac{\theta}{r^2} e^{-\frac{S}{r}}, \tag{5}$$

где $q(r,\theta,S)$ – концентрация примеси; r – расстояние от источника; $\theta,\ S$ – агрегированные параметры, зависящие от величины эмиссии и высоты источника, характеристик скорости ветра и турбулентного обмена в приземном слое атмосферы (Рапута и др., 2021).

Величина параметра θ пропорциональна эмиссии источника, значение S непосредственно зависит от высоты источника, и на значительных удалениях от него влияние данного параметра на концентрацию примеси существенно снижается. В этом случае для низких источников и сравнительно больших значений r из соотношения (5) следует приближенная формула:

$$q(r,\theta) = \frac{\theta}{r^2}. \tag{6}$$

Если положение источника необходимо уточнить, то соотношение (6) преобразуется к следующему виду (Рапута и др., 2021):

$$q(r,\theta,R) = \frac{\theta}{(r-R)^2}, \tag{7}$$

где величина R указывает положение источника на оси r.

Оценки неизвестных параметров θ и R могут быть получены с использованием данных измерений концентраций, – например, методом наименьших квадратов.

Анализ данных биогеохимического мониторинга показал наличие области повышенных концентраций U в зоне вероятного сочетанного влияния хвостохранилища НЗХК и золоотвала ТЭЦ-4. По мере удаления к югу от объектов наблюдается монотонное снижение концентраций U в листьях, что дает основание к использованию для численного анализа модели реконструкции в виде соотношения (3) (Рапута и др., 2021).

Численное восстановление концентраций U проведено для двух направлений (рис. 4.31 Б). Первое направление включало точки (7-7), (6-6), (5-5), (4-4), (3-3), второе – точки (7-6), (6-5), (5-4), (4-3), (3-2). Применительно к первому направлению получены следующие оценки параметров модели (3): θ_1=6,528, R_1=0,8 км (Рапута и др., 2021).

Для проведения оценивания использованы результаты измерений в точках (7-7) и (6-6) (опорные точки). Для второго направления оценивание проводилось также по двум опорным точкам: (7-6) и (6-5). В этом случае получены следующие оценки: θ_2=3,569, R_2=1,31 км. Из сравнения оценок параметров следует, что вынос U в направлении 2 в 1,8 раза ниже, чем в направлении 1. Точка пересечения линий направлений 1 и 2 соответствует положению источника эмиссии U, вытекающему из оценок R_1 и R_2.

Результаты численного восстановления распределений концентраций U в направлениях 1 и 2 представлены на рис. 4.33. Анализ графиков показывает удовлетворительное согласие измеренных и вычисленных концентраций U в контрольных точках наблюдений и вполне соответствует динамике распространения легкой примеси от низкого источника. Предложенную модель реконструкции можно применять для оперативного контроля атмосферных поступлений U от наземных источников с использованием небольшого числа опорных точек биогеохимического мониторинга.

В табл. 4.7 приведено сравнение результатов оценивания по модели (3) с данными измерений концентраций U на двух маршрутах наблюдений.

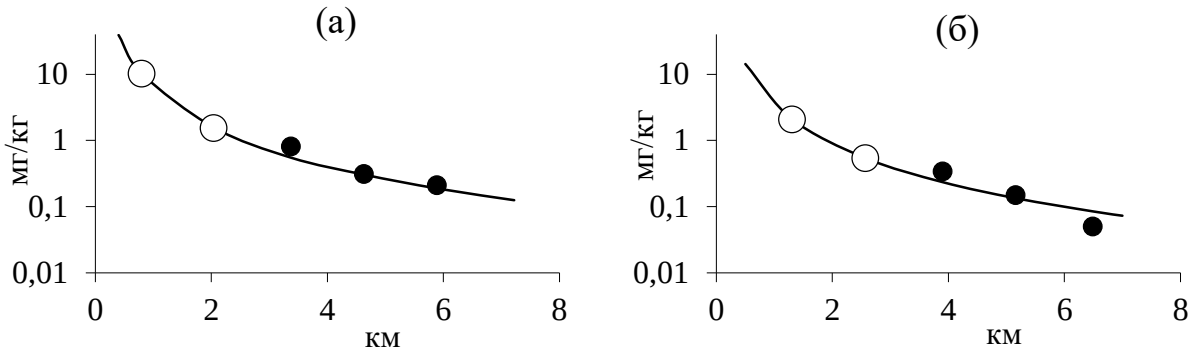


Рис. 4.33. – Измеренные и численно восстановленные содержания U в листьях тополя в направлении 1 (а) и направлении 2 (б) (Рапута и др., 2021). Условные обозначения: ○, ● – опорные и контрольные точки измерений.

При этом также использовалось предположение о малой высоте источника. Но в отличие от предыдущего примера проводились оценки, связанные с локализацией положения источника выносов U. В этом случае были использованы дополнительные опорные точки наблюдений.

Таблица 4.7 – Измеренные и рассчитанные концентрации U (мг/кг) в юго-западных направлениях выноса от хвостохранилища НЗХК

Номер точки	Расстояние от источника, км	Измерение / расчёт	Номер точки	Расстояние от источника, км	Измерение / расчёт
(7-7) *	0,8	10,2 / 10,2	(7-6) *	1,31	2,08 / 2,08
(6-6) *	2,04	1,54 / 1,54	(6-5) *	2,57	0,54 / 0,54
(5-5)	3,37	0,81 / 0,55	(5-4)	3,90	0,34 / 0,24
(4-4)	4,63	0,31 / 0,31	(4-3)	5,16	0,15 / 0,13
(3-3)	5,89	0,21 / 0,19	(3-2)	6,49	0,05 / 0,09

Примечание: точки, помеченные значком - *, являются опорными.

Анализ табл. 4.7 показывает достаточно высокий уровень согласия расчетов с данными биогеохимического мониторинга в контрольных точках наблюдений. Определенные расхождения могут быть связаны с несовпадением положения источника с маршрутом отбора проб.

Резюмируя выше рассмотренные данные, можно сделать следующие выводы.

Выводы по главе 4

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

2. 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. Отношение La/Ce>1,0 в золе листьев тополя может использоваться в качестве биогеохимического индикатора воздействия нефтеперерабатывающих заводов на компоненты окружающей среды.

4. Максимальный средний уровень содержаний 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 изотопное отношение $^{238}U/^{235}U$ в листьях тополя подтверждает техногенный источник поступления U в зоне влияния предприятия ЯТЦ.

5. Совместный анализ результатов биогеохимических исследований и данных численного моделирования рассеяния Hg и U позволяет оценить геохимическую и радиоэкологическую ситуацию на территориях горнопромышленных объектов и размещения предприятий ЯТЦ, выявлять и контролировать источники выносов Hg и U. Это создает возможности для разработки и корректировки планов размещения объектов капитального строительства и проведения санитарно-гигиенических мероприятий, а также для разработки соответствующих геонформационных систем. С целью дальнейшего развития эффективных моделей оценивания атмосферного загрязнения от наземных источников необходимо создавать информативные сети биогеохимического мониторинга.

ГЛАВА 5. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ТЕХНОГЕНЕЗА

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 атмотехногенного загрязнения на промышленно-урбанизированных территориях, с учетом их специализации.

В атмосферной миграции участвуют массы твердых минеральных и органических частиц, выдуваемых с поверхности почв, а также образующихся в результате техногенной эмиссии и переносимых ветром. На урбанизированных территориях, особенно в промышленных агломерациях, количество пыли увеличивается в 4-15 раз. Влияние техногенеза определяется на расстоянии 10-15 км от них. Наибольшее количество пыли осаждается вблизи автомагистралей. На расстоянии 10 м от дороги за зимний период осаждается до 100 г/м^2 пыли (Глазовская, 1988).

Химический состав пыли можно оценить с помощью коэффициента аэрозольной концентрации элемента ($K_{эа}$) (отношение содержания элемента в пыли к кларку литосферы) (Глазовская, 1988). В промышленных районах $K_{эа}$ всех микроэлементов в 1,5-2 раза выше, чем на фоновых территориях; из макроэлементов существенно увеличено содержание железа. Значительная часть пылевых частиц осаждается на кронах деревьев, листва (Юсупов и др., 2016) и хвоя (Тентюков и др., 2021) которых может служить пассивным планшетом – депонирующим биосубстратом в приземном слое.

«Потоки вещества, переносимого пылью, настолько велики, а химический состав пыли настолько информативен, что эта часть круговорота вещества заслуживает самого тщательного изучения» (Глазовская, 1988).

5.1. Индикаторы воздействия уранодобывающего предприятия

Проведены электронно-микроскопические исследования минеральных частиц на поверхности листьев тополя, отобранных в зоне влияния самого крупного специализированного предприятия уранодобывающего комплекса – Приаргунского горно-химического комбината (ПГХК) в Краснокаменске.

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. 5.1). По данным рентгеноспектрального анализа содержание (масс., %): U – 72, O – 19, другие элементы входят в состав матрицы листа тополя.

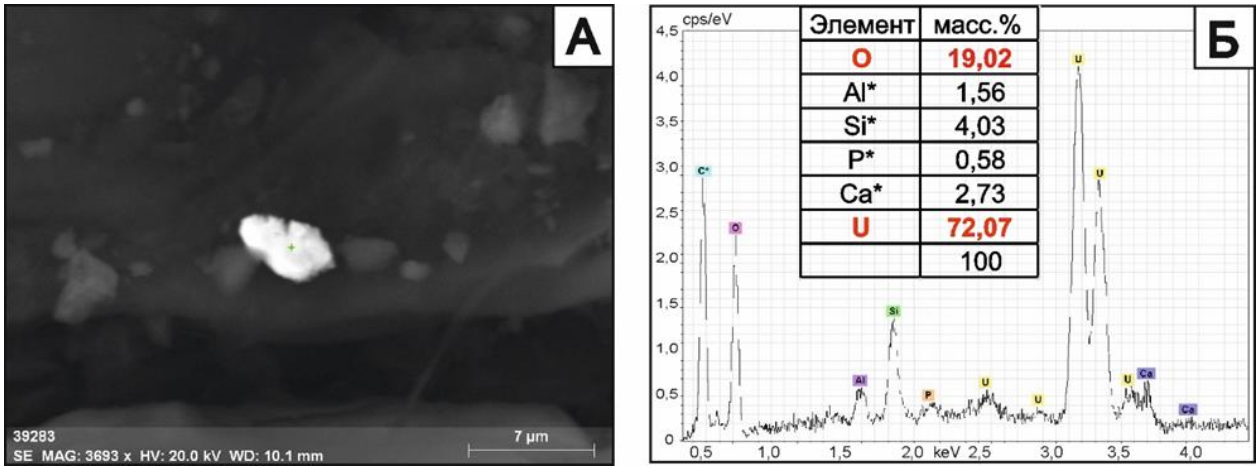


Рис. 5.1. – Микрочастица оксида урана на поверхности листа тополя (т. 1-5) в промышленной зоне ПГХО. А – изображение в режиме BSE; Б – энерго-дисперсионный спектр (Al, Si, P, Ca – матричные элементы).

Методом авторадиографии листьев проб с максимальным содержанием U по данным ИНАА установлено распределение предположительно радиоактивных микрочастиц на их поверхности (табл. 5.1). Средняя плотность распределения частиц в пределах площади листьев составила от 10 до 30% – это выше, чем плотность распределения частиц на участках фона (рис. 5.2). Характерный рисунок треков не совпадает с анатомическими частями листа и имеет спонтанный характер, что подтверждает гипотезу о преобладающем механизме поступления урана с аэрозольными частицами.

Таблица 5.1 – Плотность распределения микрочастиц с люминесцентным откликом на поверхности листьев тополя в промышленной зоне ПГХК

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

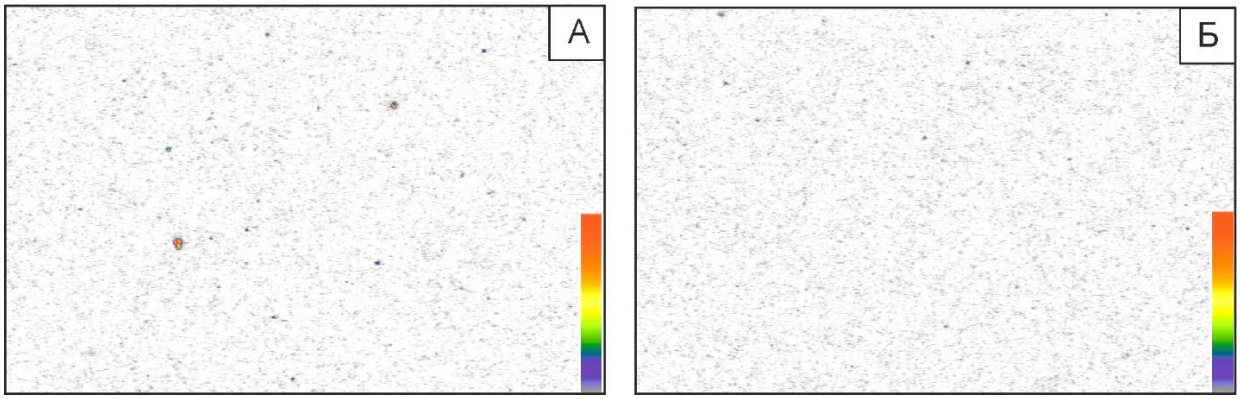


Рис. 5.2. – Формы нахождения радиоактивных частиц на поверхности листа тополя (1-5) в промышленной зоне ПГХО (А) и фон (Б).

Использование методов f-радиографии и авторадиографии позволили И.Г. Берзиной с соавт. (1993) определить характерное локальное пространственное распределение радионуклидов на поверхности и внутри листьев тополя вблизи уранодобывающего предприятия (рис. 5.3).

В результате исследований идентифицированы пути проникновения и формы проявления делящихся элементов. Делящиеся элементы, поступившие в листьях через корневую систему в ближней зоне влияния отвалов забалансовых урановых руд, проявляются в макроструктуре листа – в распределении U в зеленой массе листьев, с повышенными концентрациями в прожилках и выделениях ассимилянта.

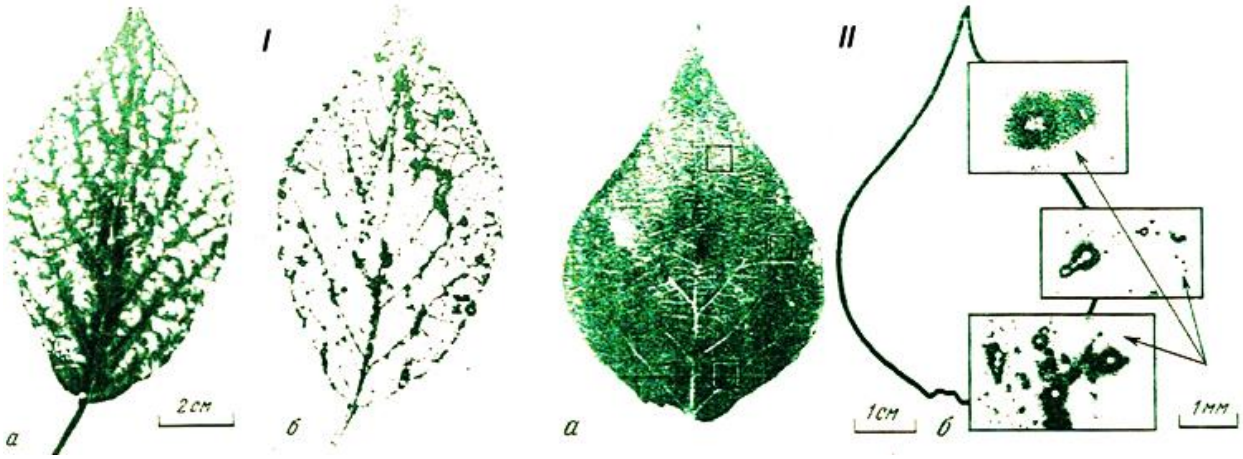


Рис. 5.3. – Распределение U в листе тополя, произрастающего вблизи отвалов (I) и в 20 км от уранового месторождения (II): а – лист тополя, б – детектор (Берзина и др., 1993).

Кроме этого, на поверхности листьев проявляются внешние, осевшие из приземного слоя атмосферы урансодержащие пылевидные включения. Радиоактивные пылевидные частицы, осажденные на поверхности листа в дальней зоне воздействия складированных отходов, отображаются на детекторе в виде хаотично расположенных частиц на листовой пластине, что характерного для пылевого загрязнения. Отмечено, что в растениях, произрастающих вблизи урановых месторождений, из делящихся элементов обнаруживается только уран (Берзина и др., 1993).

5.2. Индикаторы воздействия предприятий ЯТЦ

Новосибирск. В северо-восточной части Новосибирска, вблизи хвостохранилища НЗХК, в эпицентре биогеохимического ореола U на листьях тополя (точка 7-7) под электронным микроскопом с РСМА обнаружены микрочастицы оксидов урана размером от 0,5 до 5 мкм (рис. 5.4).

Методом авторадиографии листьев проб с максимальным содержанием U по данным ИНАА установлено распределение предположительно радиоактивных микрочастиц на их поверхности (табл. 5.2).

По данным ранее проведенных минералого-геохимических исследований твердого осадка снежного покрова на территории правобережья Новосибирска выявлено техногенное поступление U и Th в составе аэрозольных частиц (Артамонова, 2016; 2020).

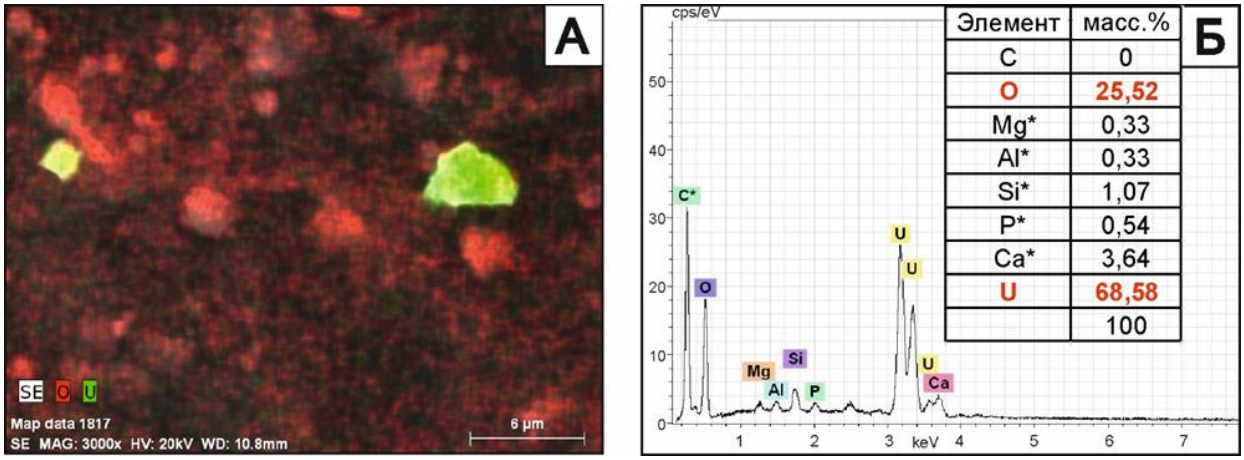


Рис. 5.4. – Микрочастицы оксида урана на поверхности листьев тополя в зоне влияния хвостохранилища НЗХК. А – распределение U и O в режиме картирования; Б – энергодисперсионный спектр одной из частиц с данными рентгеноспектрального анализа (Mg, Al, Si, P, Ca – матричные элементы).

Таблица 5.2 – Плотность распределения микрочастиц с люминесцентным откликом на поверхности листьев тополя на территории Новосибирска

Точка отбора пробы	Количество листьев (измерений)	Описание	
		Количество точек	DLU/mm^2 в час
5-5	4	1 3-4 5-10 10-50	2000 ~1000-1200 ~200-500 ~10-20
7-6	3	1 2-3 5-7 10-15 10-20	7000 ~1000-2000 ~500-900 ~100-400 >50
7-7	3 (6)*	-‖-	аналогично т. 7-6 с максимумом 4000
Фон	10 для каждой серии экспериментов	1-2 10-20 10-20	~400-500 ~40-50 ~10-15

* – измерения проводились с двух сторон листа.

Источниками радиоактивного аэрозольного загрязнения обозначены НЗХК и ТЭЦ. Аэрозоли НЗХК содержат смесь изотопов $^{238}U/^{235}U$ с соотношением 116,9 вместо природного 137,9 и аномально низкое Th/U отношение, равное 1,6-1,9. Установлено, что в 10-километровой зоне от НЗХК около 1 г/т U сформировано за счет выбросов предприятия (Артамонова, 2016; 2020).

В ходе экспериментов существенной разницы между абаксиальной и адаксиальной сторонами не обнаружено. Погрешность измерений площади фона – 10%. Характерный рисунок треков не совпадает с анатомическими частями листа и носит спонтанный характер (рис. 5.5), что свидетельсвует о преобладающем механизме поступления U с аэрозольными частицами.

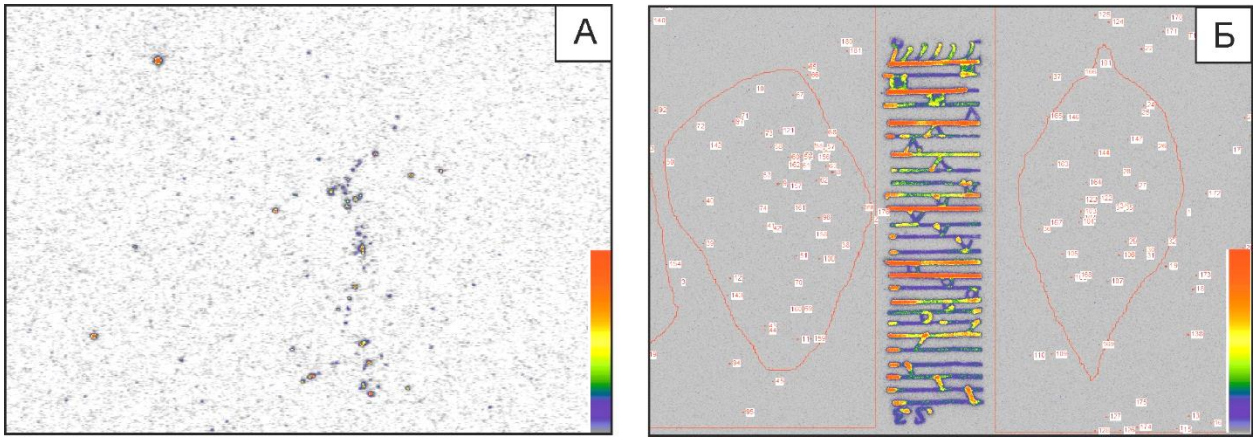


Рис. 5.5. – Предположительно радиоактивные частицы на поверхности листьев тополя на северо-врсточной окраине Новосибирска. А – Результат авторадиографии листьев (точка / проба 7-6); Б – вид пластины с выделенными участками, на которых лежали листья и контрольный образец. Красные точки – идентифицированные участки с люминесценцией >1000 DLU.

Северск. Сибирский химический комбинат (СХК) расположен на территории ЗАТО г. Северска, в 12 км к северо-западу от Томска. СХК – крупнейшее в мире предприятие по производству делящихся материалов с замкнутой цепочкой ЯТЦ. В комплекс СХК входят четыре завода по обращению с ядерными материалами. Основным видом продукции комбината является гексафторид U (UF_6), обогащенный изотопом ^{235}U до 5%. Он

используется в производстве топлива для АЭС. Гексафторид U образует твердые кристаллы, переходит в газообразное состояние при 56,4°С, высокотоксичен.

В процессе производственной деятельности комбината, кроме жидких и твердых отходов, образуются газообразные, содержащие радиоактивные вещества. В штатном режиме источниками выхода радионуклидов из технологической цепочки СХК являются аэрозольные выбросы в атмосферу, сбросы в речную сеть, подземная закачка отходов (Торопов, 2010).

В промышленной зоне СХК на поверхности листьев тополя (точка 5-1) зафиксированы минеральные фазы фторида урана 3 мкм в длину (рис. 5.6).

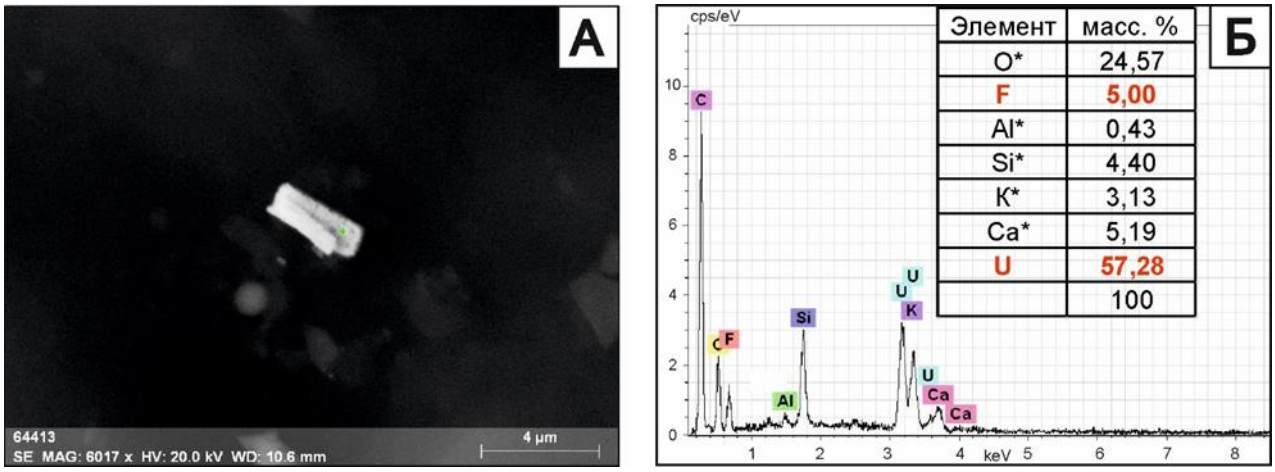


Рис. 5.6. – Микрочастица фторида U на поверхности листа тополя (проба Сев-5/1) в зоне влияния СХК. А – общий вид частицы; Б – ее энергодисперсионный спектр с результатами РСМА (O, Al, Si, K, Ca – матричные элементы).

Таким образом, минералогическими индикаторами воздействия предприятий ЯТЦ на окружающую среду являются микрочастицы оксидов и фторидов урана в составе пылевых и аэрозольных выбросов в атмосферу.

5.3. Индикаторы воздействия алюминиевых заводов

В России в алюминиевой промышленности доминирует производство Al с самообжигающимися анодами (анодами Содерберга), на которых производится до 70% алюминия в стране. Электролизеры Содерберга имеют преимущество – низкую себестоимость производства алюминия, но при этом

характеризуются большим объемом твердых и газообразных выделений токсичных соединений фтора и серы (Янченко, 2012).

Твердые фториды образуются в процессе выделения из электролизных ванн паров электролита и уносятся с отходящими анодными газами. Другим источником образования твердых фторидов является механический унос загружаемых солей. Криолит (Na_3AlF_6) – однин из главных составляющих электролизного расплава (83-85%), необходимого для получения первичного алюминия (Янченко, 2012).

Фторид кальция применяется в качестве добавки в криолитно-глиноземный расплав для снижения температуры плавления и потери алюминия. Отработанная футеровка, подача глинозема в электролизер, открытые створки укрытий электролизеров, обработка электролизеров, транспортировка сгоревших анодов – все это приводит к выбросам фторидов. При эксплуатации электролизеров с поверхности анода происходит выделение газообразных сернистых соединений (Янченко, 2012).

Образование газообразных фтористых соединений определяется летучестью электролита и его компонентов. HF образуется в результате реакций взаимодействия продуктов гидролиза структурной и поверхностной воды, находящихся в глиноземе, влаги воздуха в контакте с поверхностью ванны, а также реакций взаимодействия криолита и фтористого алюминия.

Под электронным микроскопом с РСМА исследованы минеральные образования на поверхности листьев тополя, отобранных в зонах влияния Новокузнецкого (НкАЗ), Братского (БрАЗ), Иркутского (ИркАЗ), Саяногорского (САЗ) и Красноярского (КрАЗ) алюминиевых заводов. Некоторые данные представлены на рис. 5.7.

В результате РСМА па поверхности листьев тополя обнаружены минеральные фазы, отражающие специфику технологии производства: КрАЗ (1-4), БрАЗ (4-8), ИркАЗ (9-12) и НкАЗ (13-16). К ним относятся фторид кальция; Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту; F-Al-содержащие частицы; фторид кальция в устьицах, по составу близкий к флюориту.

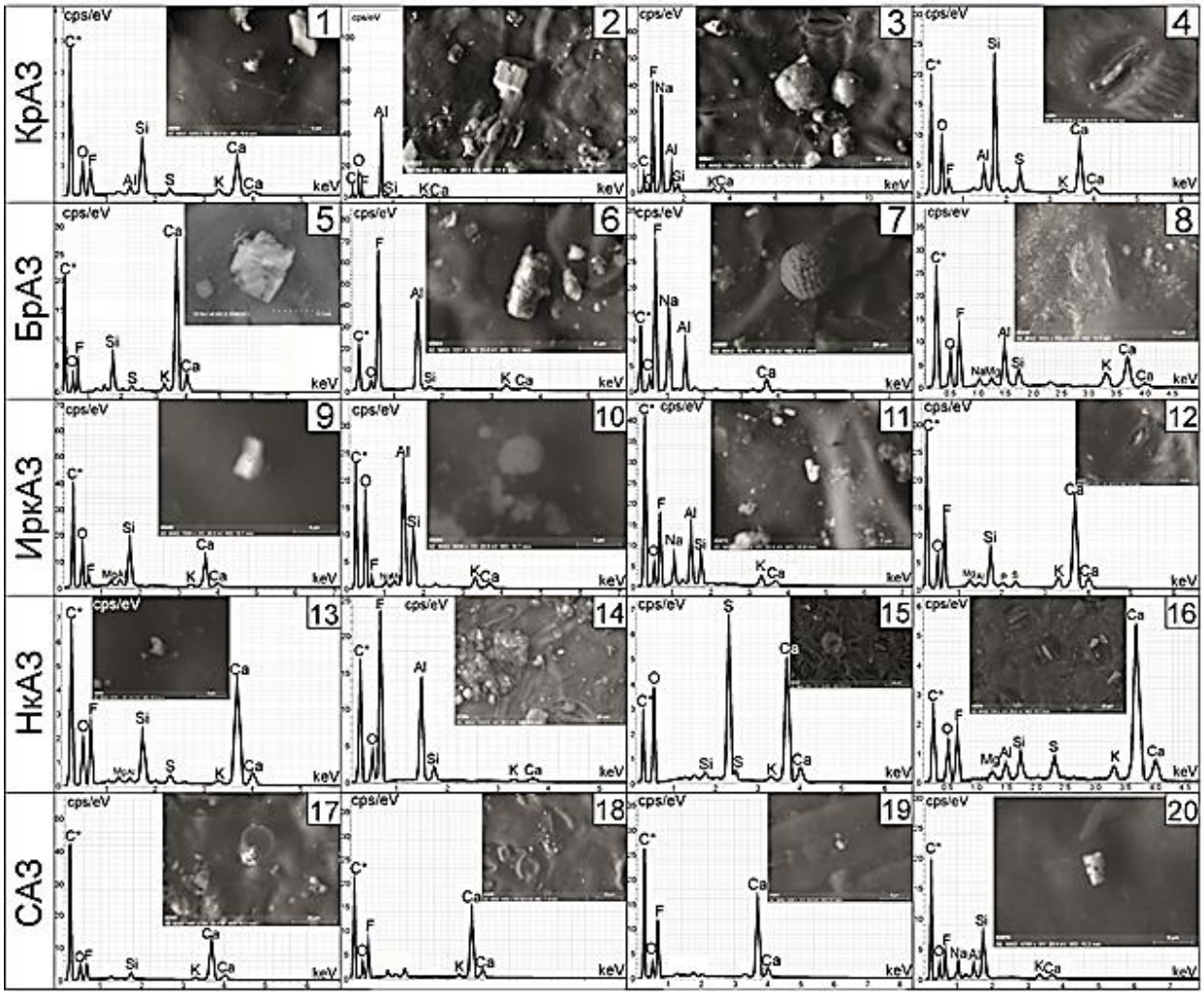


Рис. 5.7. – Минеральные фазы на поверхности листьев тополя в зонах влияния КрАЗ – Красноярского, БрАЗ – Братского, ИркАЗ – Иркутского, НкАЗ – Новокузнецкого, САЗ – Саяногорского алюминиевых заводов. Номера: 1, 5, 9, 13, 17, 18, 19 – минеральные фазы фторида кальция; 2, 6, 10, 14 – минеральные фазы фторида алюминия; 3, 7, 11, 20 – Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкая к криолиту; 4, 8, 12, 16 – устьице с фторидом кальция, по составу близкий к флюориту; 15 – устьице, замещенное сернистым ангидридом (гипсом).

Новокузнецк. В устьицах листьев тополя, отобранных в радиусе 2 км от НкАЗ, обнаружены минеральные фазы фторида кальция, по составу близкие к флюориту – CaF_2 (рис. 5.8), и сульфата кальция, по составу близкие к гипсу – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 5.9). Фаза фторида кальция в устьичной щели листа тополя, по данным рентгеноспектрального анализа, имеет следующий состав (масс., %): Ca – 26,3 ± 0,7; F – 24,6 ± 3,8.

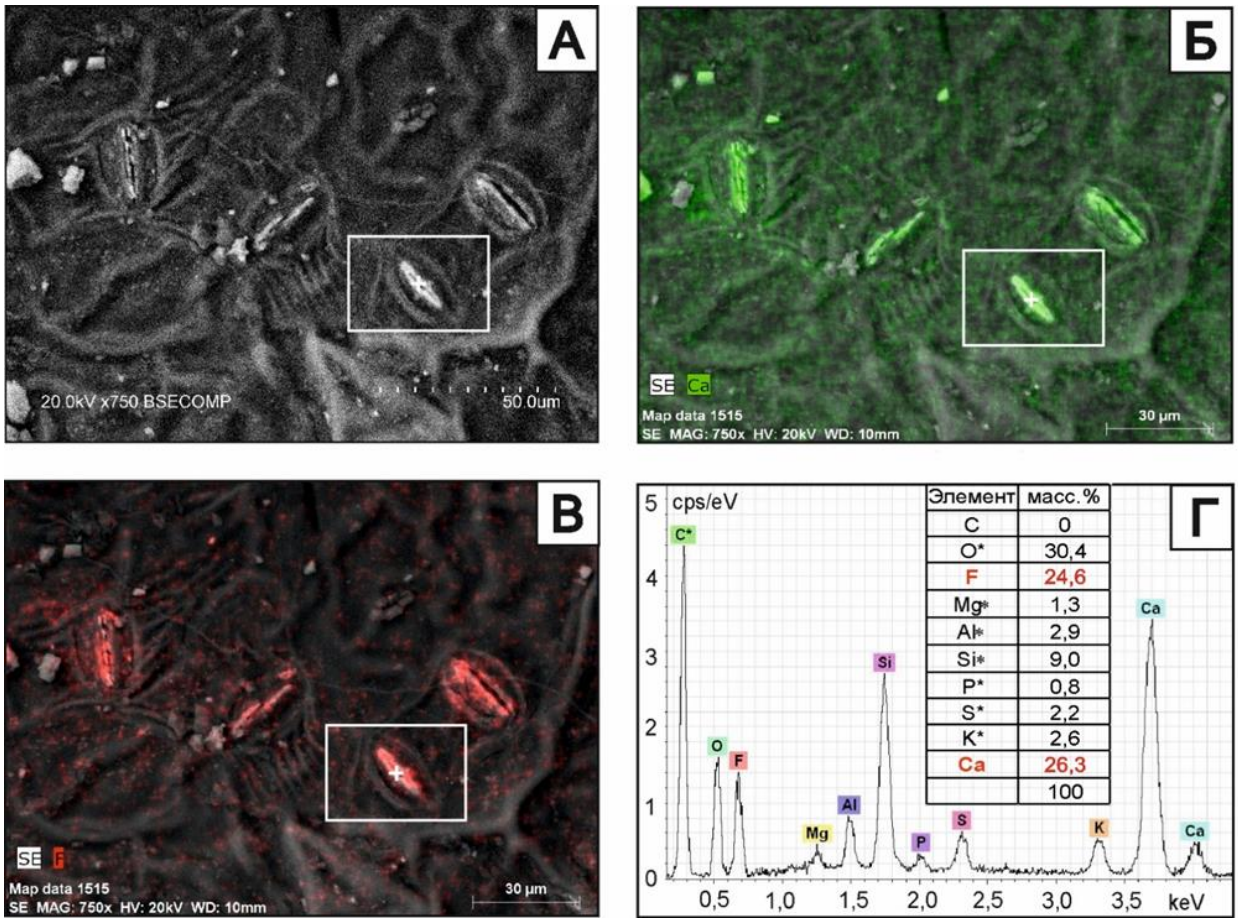


Рис. 5.8. – Фторид кальция в устьицах листа тополя (проба Нк-3/6) в зоне влияния Новокузнецкого алюминиевого завода (Yusupov et al., 2021). Изображение поверхности листа в режиме BSE (А), в режиме картирования Ca-F (Б-В); энерго-дисперсный спектр фторида кальция, O, Si, Mg, Al, P, K – матричные элементы (Г).

Об образовании флюорита в водных растениях под действием высоких концентраций F сообщали (Levy and Strauss, 1973; Weinstein and Davison, 2003), но без указания места его локализации.

Помимо фаз фторида и сульфата кальция, в проводящих тканях этих листьев обнаружено большое количество фитолитов кальцита (рис. 5.10). Фитолиты представляют собой монокристаллы ромбоэдрической формы с размером граней 12 мкм. Форма и их состав характерны для кальцита. Кристаллы кальцита в проводящей системе листа тополя бальзамического, по данным рентгеноспектрального анализа, имеют следующий элементный состав (масс.,%): Ca – 36,06 ± 0,96; O – 62,58 ± 7,48. Эти кристаллы заполняют просвет сетчато-трубчатых элементов проводящих сосудов листа.

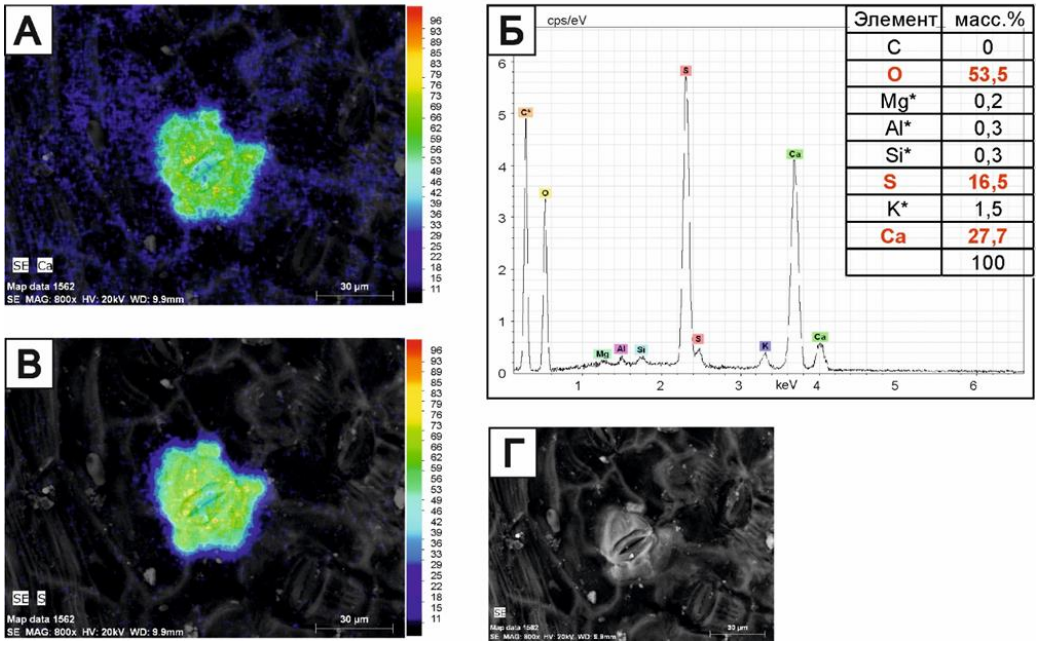


Рис. 5.9. – Пример устьица листа тополя, замещенного сульфатом кальция (гипсом) в зоне влияния НкАЗ (проба Нк-3/6). Изображение устьица в режиме картирования Ca-S (А, В); энерго-дисперсный спектр (ЭДС) с РМСА, Mg, Al, Si, K – матричные элементы (Б); изображение в режиме BSE (Г).

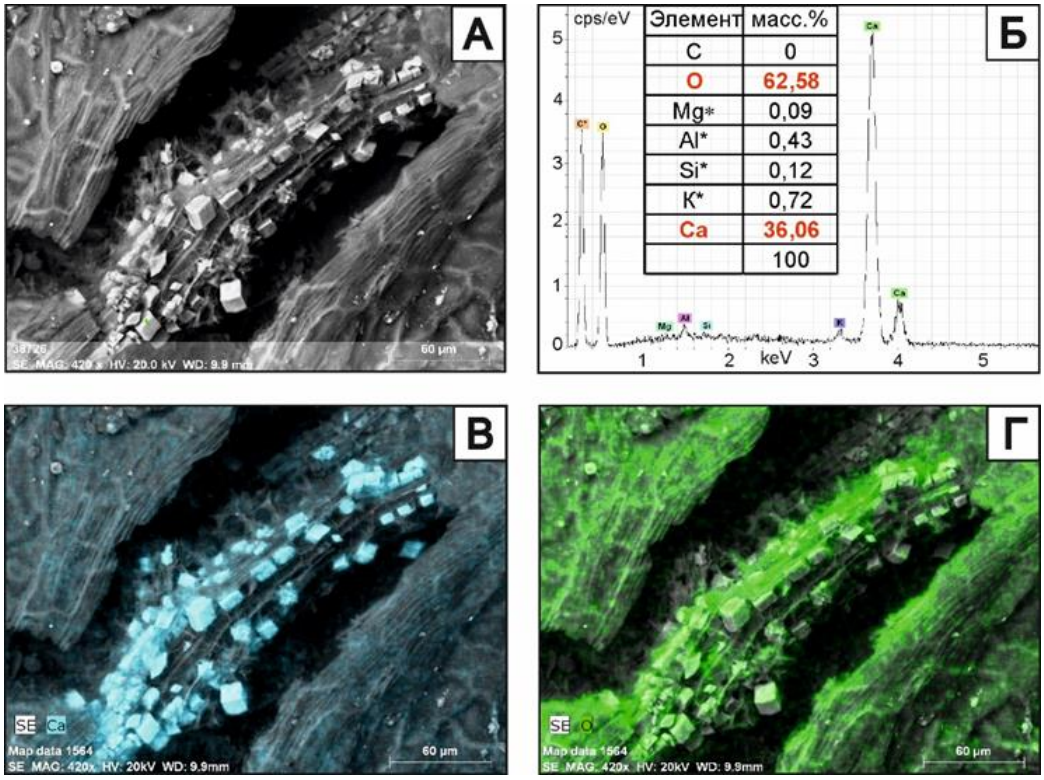


Рис. 5.10. – Кристаллы кальцита в проводящих тканях листа тополя (проба Нк-3/6) из зоны влияния НкАЗ. Изображения в режиме BSE (А), ЭДС фазы кальцита, Mg, Al, Si, K – матричные элементы (Б); в режиме картирования Ca-O (В-Г).

Флюорит в устьицах образовался, вероятно, в результате взаимодействия фтористоводородной кислоты с катионами кальция, в избытке содержащимися в транспирационной влаге листа (Глазовская, 1988). Этот процесс можно показать на примере реакций диссоциации фтористоводородной кислоты (1) и химического соединения (2):

$$HF\ (раствор) = F^- + H^+ \quad (1)$$

$$Ca^{2+} + 2F^- = CaF_2\downarrow \quad (2)$$

Для реакции (5) образования флюорита проведен расчет термодинамических параметров (ΔH_T^0, $\Delta S_T^0, \Delta G_T^0$) в интервале температур T = 0 – 50°C, с шагом 10°C:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^{T} \Delta C_p dT = \Delta H_{298.15}^0 + \Delta C_{p,298.15}(T - 298.15), \quad (3)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298.15}^0 + T\Delta C_{p,298.15} ln \frac{T}{298.15}, \quad (4)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (5)$$

$$\Delta H_{298.15}^0 = \Delta H_{f,298.15}^0[CaF_2] - \left(2 * \Delta H_{f,298.15}^0[F^-] + \Delta H_{f,298.15}^0[Ca^{2+}]\right), \quad (6)$$

$$\Delta S_{298.15}^0 = S_{298.15}^0[CaF_2] - \left(2 * S_{298.15}^0[F^-] + S_{298.15}^0[Ca^{2+}]\right), \quad (7)$$

где справочные значения $S_{298.15}^0$, $\Delta H_{f,298.15}^0$, $C_{p,298.15}$ продуктов и исходных веществ реакции представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3 – Термодинамические величины (изменение энтальпии, энтропии, мольная теплоемкость) для соединений и ионов Ca^{2+}, F^- в водных растворах.

Вещество	$\Delta H_{f,298.15}^0$, кДж/моль. *	$S_{298.15}^0$, Дж/моль·К. *	$C_{p,298.15}$ Дж/моль·К. **
Ca^{2+} (aq. ion)	-543.0 ± 1.0	-56.2 ± 1	26.28
F^- (aq. ion)	-335.4 ± 0.7	-13.8 ± 0.8	20.79
CaF_2 (s)	-1228.0 ± 2.0	68.9 ± 0.3	67.03

* (Robie and Hemingway, 1995); ** (Краткий справочник ..., 1974).

Расчет константы равновесия реакции образования фторида кальция (K_p):

$$\Delta G_T^0 = -RTlnK_p, \quad (8)$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}, \quad (9)$$

где R = 8.31446 Дж/моль·К

Расчет минимально необходимого содержания химических элементов в растворе:

$$K_{\text{р}} = \frac{1}{K_{st}} = \frac{[CaF_2]}{[Ca^{2+}][F^-]^2} = \frac{1}{s(2s)^2} = \frac{1}{4s^3}, \quad (10)$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1}{4K_{\text{р}}}}, \quad (11)$$

где $[Ca^{2+}] = s$, $[F^-] = 2s$, $[CaF_2] = 1$.

Результаты расчетов приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты расчетов термодинамических параметров образования флюорита в интервале температур T = 0 – 50°C, с шагом 10°C

T, °C	0	10	20	25	30	40	50
ΔH_T^0, кДж/моль	-14.18	-14.19	-14.20	-14.20	-14.20	-14.21	-14.22
ΔS_T^0, Дж/моль·К	152.77	152.74	152.71	152.70	152.69	152.66	152.63
ΔG_T^0, кДж/моль·К	-55.91	-57.44	-58.96	-59.73	-60.49	-62.02	-63.54
K_p	$4.91 \cdot 10^{10}$	$3.94 \cdot 10^{10}$	$3.21 \cdot 10^{10}$	$2.91 \cdot 10^{10}$	$2.65 \cdot 10^{10}$	$2.21 \cdot 10^{10}$	$1.87 \cdot 10^{10}$
$lg(K_p)$	*10.69*	*10.60*	*10.51*	*10.46*	*10.42*	*10.34*	*10.27*
$[Ca^{2+}]$, моль/л	0.00017	0.00019	0.00020	0.00020	0.00021	0.00022	0.00024
$[F^-]$, моль/л	0.00034	0.00037	0.00040	0.00041	0.00042	0.00045	0.00047
$lg[Ca^{2+}]$	*-3.76*	*-3.73*	*-3.70*	*-3.69*	*-3.67*	*-3.65*	*-3.62*
$lg[F^-]$	*-3.46*	*-3.43*	*-3.40*	*-3.39*	*-3.37*	*-3.35*	*-3.32*

Согласно результатам термодинамического расчета, реакция образования флюорита может протекать самопроизвольно в интервале температур от 0 до 50 °C.

В работе (Garrec et. al., 1983) говорится об увеличении содержания кальция в местах образования некрозов на листьях под действием F, – по-видимому, за счет его миграции из других частей растения.

Рентгеноструктурный анализ золы листьев тополя, подверженных влиянию выбросов алюминиевой промышленности, показал наличие следующих минералов и неорганических соединений: кальцита ($CaCO_3$) – 56,2%, арканита (K_2SO_4) – 19,0%, сульфата калия и кальция ($K_2Ca_2(SO_4)_3$) – 12,1%, ангидрит ($CaSO_4$) – 10,6%, неизвестная фаза – 2,0% (рис. 5.11).

Механизм образования флюорита и гипса в устьицах листа тополя может быть следующий. 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 отходящих газов электролизного производства алюминиевого завода (Янченко, 2014), которые попадают в атмосферу из-за неполной их очистки.

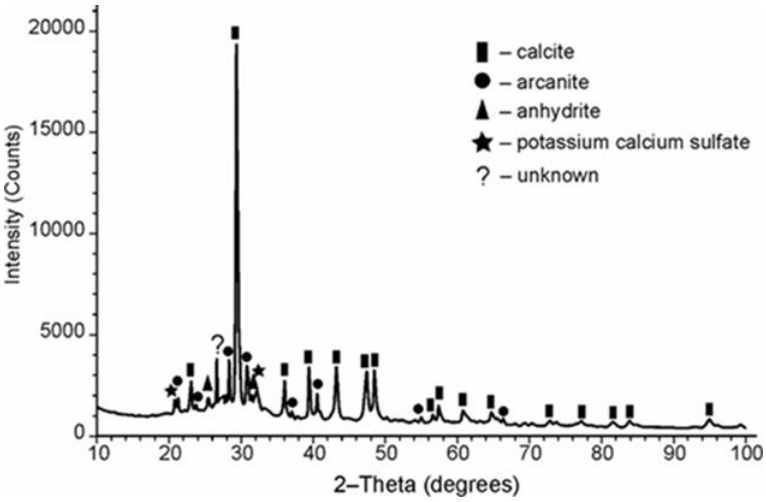


Рис. 5.11. – Рентгеновская дифрактограмма золы листьев тополя (точка 3-6) из зоны влияния НкАЗ (Yusupov et al., 2021). Нижний предел обнаружения содержания минералов составил 1 масс.%.

Результатом такого взаимодействия 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 (рис. 5.12 и 5.13).

Впервые то, что активный кальций, связываясь с фтором, может его инактивировать, было продемонстрировано (Levy, Strauss, 1973) в эксперименте на водоросли *Chara fragilis* Desvaux (топняк) с воздействием растворимых солей фтора. Методом рентгеноструктурного анализа в растении обнаружены кристаллы CaF_2. Было отмечено, что количество кристаллов возрастало с увеличением концентрации F. Авторы предположили, что Ca оказывает защитный эффект за счет взаимодействия Ca – F в клетках растений.

Кальций имеет важное физиологическое значение для сосудистых растений, он поддерживает равновесие ионного состава среды, активирует ферменты, участвует в открытии-закрытии устьиц (Inoue et al., 2010; Chen et al., 2013).

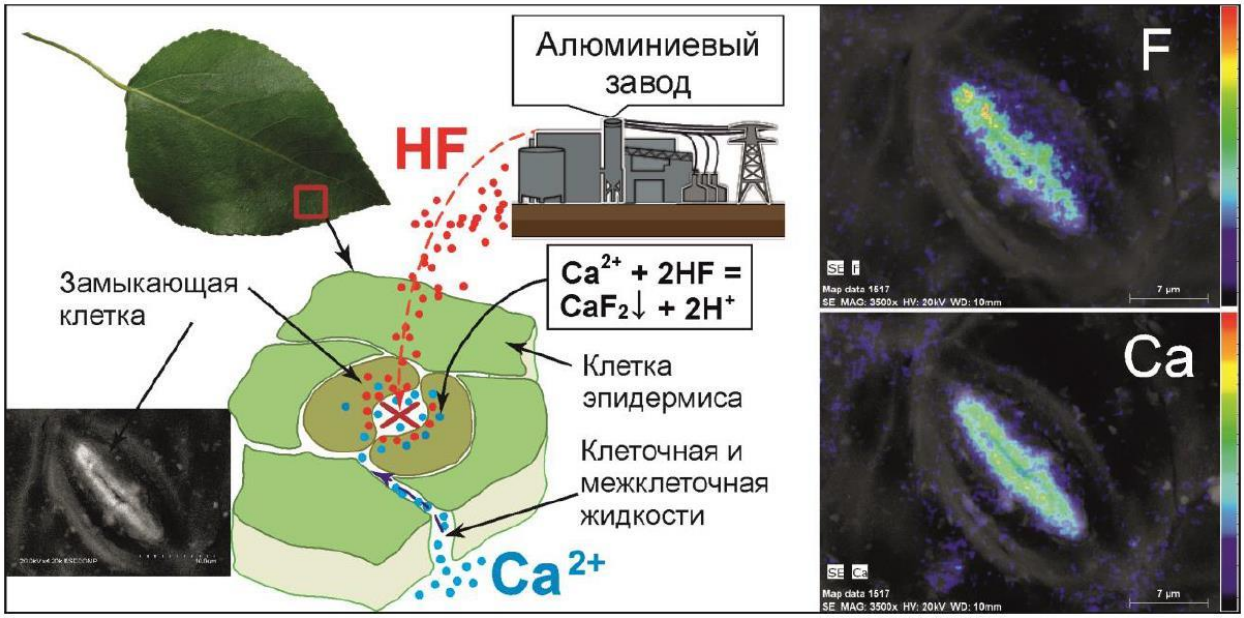


Рис. 5.12. – Схема образования фторида кальция в листьях тополя под воздействием выбросов фтористого водорода.

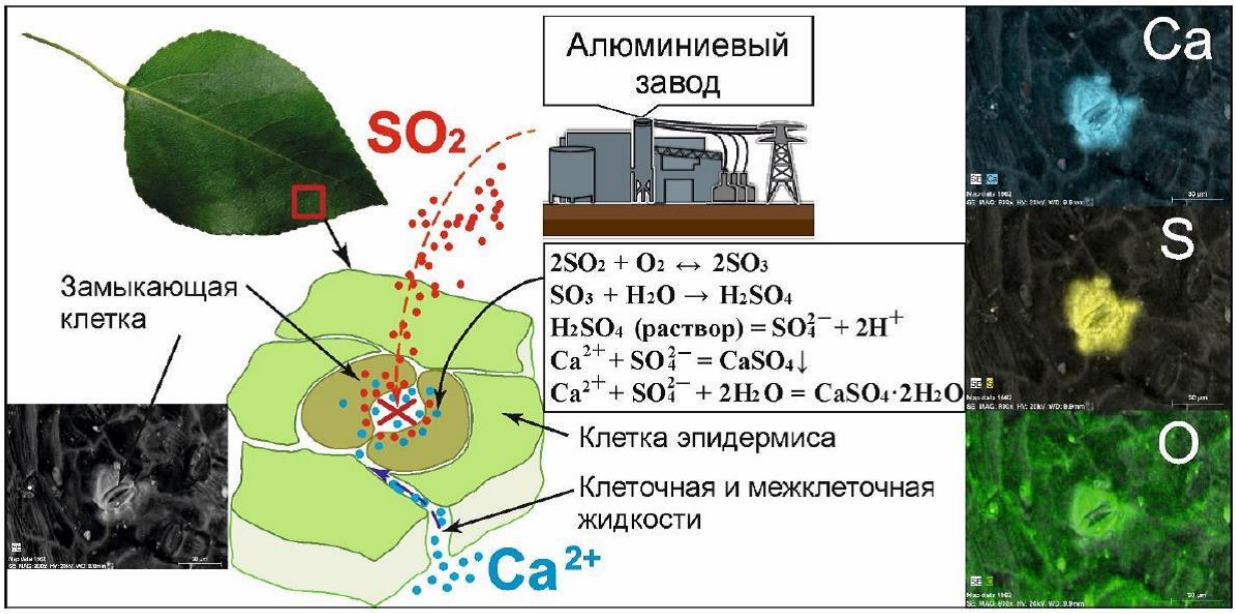


Рис. 5.13. – Схема образования сульфата кальция в устьицах листьев тополя под воздействием выбросов сернистого ангидрида.

Кальций поступает в клетки растений из почвы через корневые волокна в виде ионов – Ca^{2+} и далее транспортируется проводящей системой в надземные органы. В клеточном соке (энхилеме) растений Ca находится в виде гидрокарбоната кальция (12), который может кристаллизоваться в кальцит (13) при нарушении водного и температурного баланса клетки:

$$Ca(HCO_3)_2 = 2HCO_3^- + Ca^{2+}, \quad (12)$$

$$2HCO_3^- + Ca^{2+} = CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow \quad (13)$$

Ниже приведены расчеты термодинамических параметров, доказывающих возможность образования фитогенного кальцита.

Расчет минимально необходимого содержания химических элементов в растворе:

$$K_p = \frac{1}{K_{st}} = \frac{[CaCO_3][H_2O][CO_2]}{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2} = \frac{1}{s(2s)^2} = \frac{1}{4s^3} \quad (14)$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1}{4K_p}}, \quad (15)$$

где $[Ca^{2+}] = s$, $[HCO_3^-] = 2s$, $[CaCO_3] = 1$, $[H_2O] = 1$, $[CO_2] = 1$.

Результаты расчетов приведены в табл. 5.5 и 5.6.

Таблица 5.5 – Термодинамические величины (энтальпия, энтропия, мольная теплоемкость) для соединений и ионов Ca^{2+}, HCO_3^- в водных растворах

Вещество	$\Delta H^0_{f,298.15}$, кДж/моль. *	$S^0_{298.15}$, Дж/моль·К. *	$C_{p,298.15}$ Дж/моль·К.**
Ca^{2+} (aq. ion)	-543 ± 1	-56.2 ± 1	26.28
HCO_3^- (aq. ion)	-689.9 ± 0.2	98.4 ± 0.5	67.37
H_2O (liquid)	-285.8 ± 0.1	70 ± 0.1	75.31
CO_2 (ideal gas)	-393.5 ± 0.1	213.8 ± 0	37.13
$CaCO_3$ (s)	-1207.4 ± 1.3	91.7 ± 0.2	83.47

* (Robie and Hemingway, 1995); ** (Краткий справочник ..., 1974).

Повышение температуры вызывает снижение растворимости CO_2, и интенсивное испарение воды из растения может вызвать обильное поступление кальция в надземные органы растений (White, 2000). Апопластный транспорт кальция оказывает существенное влияние на транспирацию. В случае нарушения карбонатного равновесия растворенный $Ca(HCO_3)_2$ переходит во вторичный фитогенный кальцит (Глазовская, 1988).

Таблица 5.6 – Результаты расчетов термодинамических параметров образования кальцита в интервале температур T = 0 – 50°C, с шагом 10°C

T, °C	0	10	20	25	30	40	50
ΔH_T^0, кДж/моль	35.23	35.58	35.93	36.10	36.27	36.62	36.97
ΔS_T^0, Дж/моль·К	231.84	233.10	234.31	234.90	235.48	236.61	237.71
ΔG_T^0, кДж/моль·К	-28.10	-30.43	-32.76	-33.94	-35.11	-37.47	-39.84
K_p	$2.36 \cdot 10^5$	$4.10 \cdot 10^5$	$6.88 \cdot 10^5$	$8.82 \cdot 10^5$	$1.12 \cdot 10^6$	$1.78 \cdot 10^6$	$2.76 \cdot 10^6$
$lg(K_p)$	5.37	5.61	5.84	5.95	6.05	6.25	6.44
$[Ca^{2+}]$, моль/л	0.01019	0.00848	0.00714	0.00657	0.00606	0.00519	0.00449
$[CO_3^{2-}]$, моль/л	0.02038	0.01696	0.01427	0.01314	0.01213	0.01039	0.00899
$lg[Ca^{2+}]$	-1.99	-2.07	-2.15	-2.18	-2.22	-2.28	-2.35
$lg([HCO_3^-])$	-1.69	-1.77	-1.85	-1.88	-1.92	-1.98	-2.05

Очевидно, что одновременное нахождение минеральных фаз в листьях тополя (флюорита и гипса – в устьицах и кальцита – в клетках ситовидных трубок флоэмы) не случайно, взаимосвязано. Одним из механизмов, обеспечивающих устойчивость растений к токсическим веществам, является иммобилизация токсикантов в труднорастворимые неорганические соединения, не участвующие в физиологических процессах. Поэтому образование кристаллов фторида и сульфата кальция может быть фактором устойчивости тополя к воздействию газообразных соединений фтора и серы.

Поскольку ионы кальция изнутри взаимодействуют с фтористым водородом, а сернистым ангидридом снаружи растения, в устьичном аппарате фитохимический кальциевый барьер нейтрализует эти соединения. Условием функционирования кальциевого барьера в листьях является высокая концентрация кальция. В листьях деревьев, произрастающих вблизи алюминиевых заводов, обнаружено значительное повышение концентрации Ca (121-186% по сравнению с контрольными значениями) (Павлов, 2014).

Нейтрализация и минерализация газообразных соединений (HF, SO_2) в листьях предупреждает их миграцию по растению. А в процессе сезонного опада листьев растение освобождается от избытка токсичных соединений. Возможно, этот механизм сформировался растением вынужденно – для уменьшения токсичного эффекта, вызванного воздействием HF, SO_2.

5.4. Индикаторы воздействия металлургических заводов

Красноярск. ООО «Красноярский металлургический завод» (КраМЗ) – одно из крупных предприятий цветной металлургии России. Он осуществляет переработку алюминия и алюминиевых сплавов, обеспечивает выпуск слитков, прессованных профилей, прутков и труб, штамповок из различных алюминиевых сплавов. Основные производства – плавильное, прессовое и кузнечное. Завод расположен в одной промышленной зоне с поставщиком сырья АО «Красноярский алюминиевый завод» (КрАЗ).

В производственный процесс данного предприятия внедрена технология диспергирования Pb при выплавке автоматных алюминиевых сплавов определенных марок. Алюминиевые сплавы систем Al-Si-Cu, Al-Si-Cu-Mg и др. дополнительно легируют легкоплавким Pb с целью улучить обрабатываемость данных сплавов резкой на станках-автоматах (Чеглаков, 2019). Сплав Al-Pb обладает также высокими антифрикционными свойствами, используется в изготовлении подшипников, работающих в режимах трения и скольжения при высоких температурах (Столярова, 2016).

В плавильном цехе КраМЗ функционирует промышленная установка электромагнитного перемешивания расплава жидких лигатур Al-Pb в транспортном ковше для легирования сплавов в плавильно-литейных агрегатах, где производится отливка цилиндрических слитков с размером частиц Pb в их структуре 5-15 мкм. Для приготовления автоматных сплавов используется брикетированная лигатура Al-Pb, состоящая из измельченной алюминиевой стружки и гранул из свинца диаметром 2-3 мм в соотношении: Al – 80% и Pb – 20%, Al – 50% и Pb – 50% (Чеглаков, 2019).

В пробах листьев тополя, отобранных в 2017 г. в зоне влияния КраМЗ, на поверхности листовых пластин под электронным микроскопом обнаружено большое количество субмикроскопических свинецсодержащих частиц, по составу близких к галениту. Наблюдаются отдельные кристаллы кубической формы размером 3 мкм (рис. 5.14), в виде сростков кристаллов до 5 мкм (рис. 5.15), а также – удлиненных призм размером до 8 мкм (рис. 5.16).

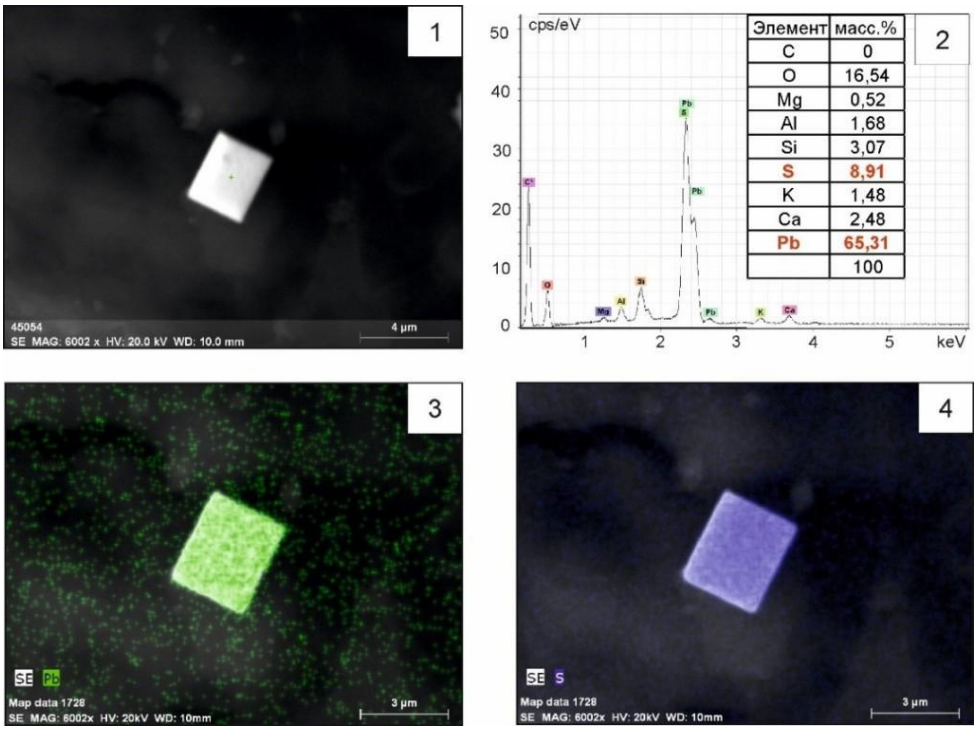


Рис. 5.14. – Кубические кристаллы галенита (проба Кр-7/7) на поверхности листьев тополя в зоне влияния КраМЗ. Общий вид частицы (1); ЭДС элементов, O, Mg, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); в режиме картирования: Pb (3), S (4).

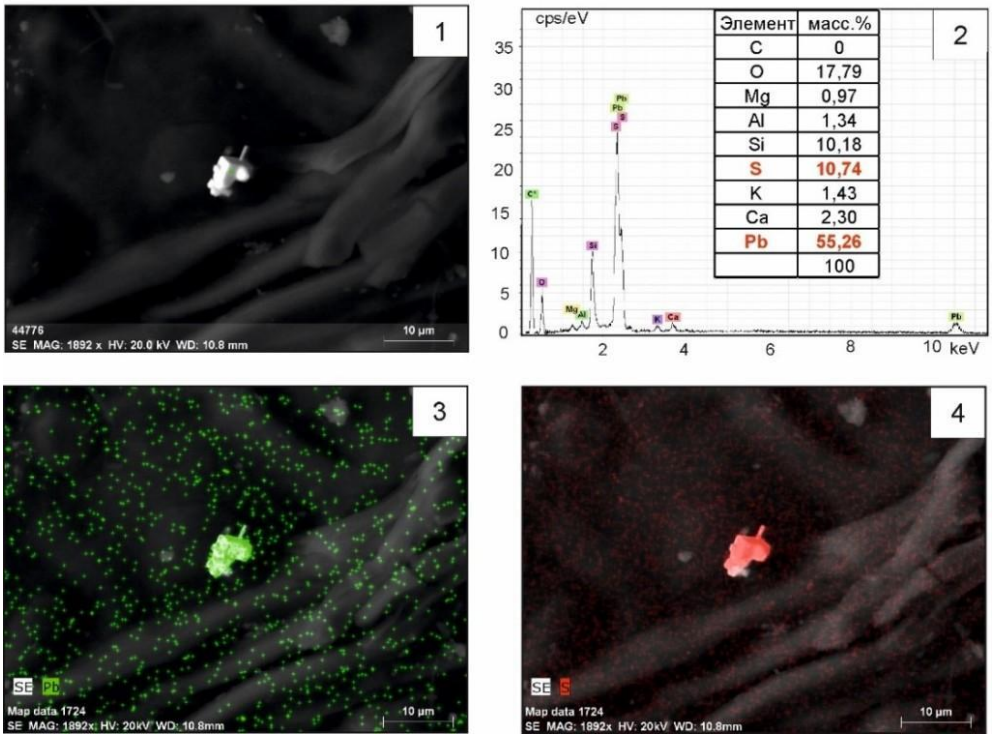


Рис. 5.15. – Сросток кристаллов галенита (проба Кр-7/7) на поверхности листьев тополя в зоне влияния КраМЗ. Общий вид частицы (1); ЭДС элементов, O, Mg, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); в режиме картирования: Pb (3), S (4).

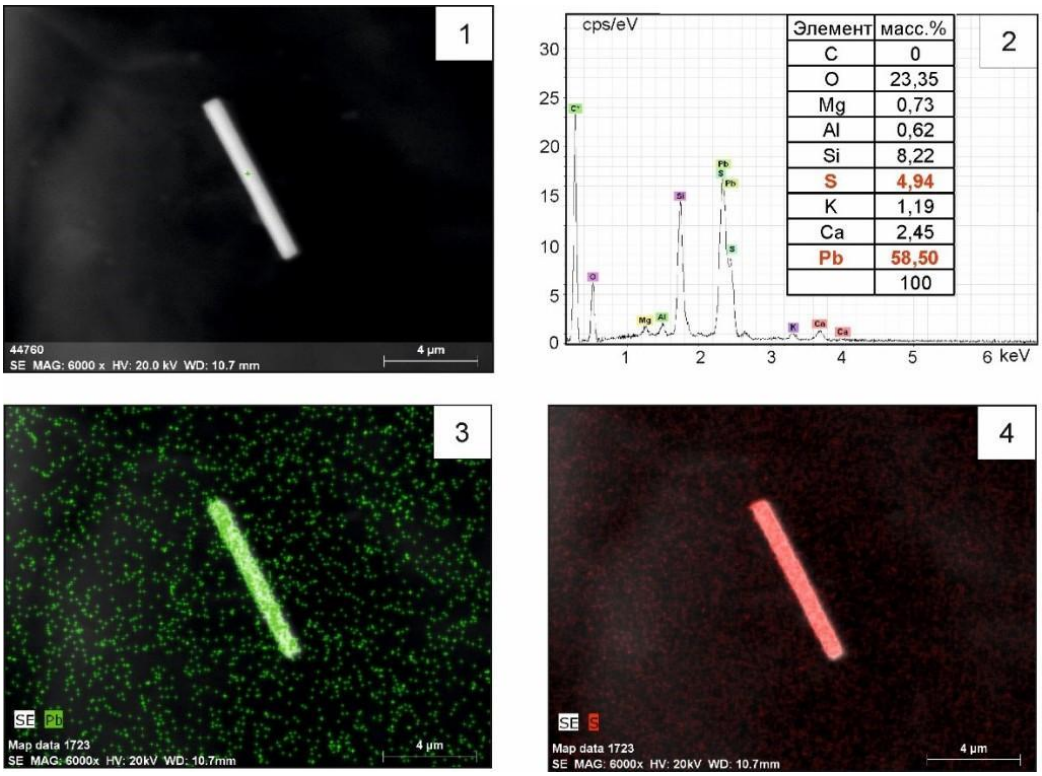


Рис. 5.16. – Призматические кристаллы галенита (проба Кр-7/7) на поверхности листьев тополя в зоне влияния КраМЗ. Общий вид частицы (1); ЭДС фазы, O, Mg, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); в режиме картирования: Pb (3), S (4).

Предположительно, потери Pb происходят в процессе изготовления гранульной и брикетированной лигатуры. Система аспирации пространства над ковшом с металлом обеспечивает удаление пыли и газов, в том числе образующихся при возгонах твердых аэрозолей Pb, за пределы производственного цеха. Соотношение дисперсного состава частиц пыли, выделяющейся в воздушную среду приведено в диссертационной работе (Шушкевич, 2007) на примере свинцового производства АО «Казцинк» (Усть-Каменогорск). Содержание Pb в аэрозолях, выделяемых из рафинировочных котлов, составляло 28 %, у шихтосмесителя – 45 %.

Таким образом, твердые фазы Pb субмикронного размера, обнаруженные на поверхности листьев тополя, являются прямыми минералогическими индикаторами воздействия металлургического предприятия соответствующего профиля на окружающую среду, а также позволяют косвенно установить применяемую технологию производства.

5.5. Индикаторы воздействия золошлакоотвалов теплоэлектростанций

В энергетике РФ базовым стратегическим топливом в топливном балансе является уголь. На долю тепловых электростанций (ТЭС) в настоящее время приходится 69,7 % всей генерируемой электроэнергии в стране, в объединенной энергосистеме Сибири – 50,9%, в объединенной энергосистеме Востока – 62%. Значительная доля генерирующих мощностей ТЭС ожидает масштабной модернизации.

ТЭС, включая теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) и государственные районные электростанции (ГРЭС), вырабатывают электрическую и тепловую энергию путем сжигания угля в котлах, они оказывают первостепенное воздействие на воздушную среду. Основные из показателей следующие.

1. Выброс в атмосферу через дымовые трубы ТЭС продуктов сжигания органического топлива: золы, сажи, несгоревших частиц угля, газов, ПАУ, паров HCl, HF, металлов и их оксидов (Филимоненко и др., 2012). При сжигании улей в атмосферу поступает до 10% – Al, Mn, Fe, Co; 30% – V, Cr, Ni, Cu; 100% – As, Se, Br, Sb, Hg (Кизильштейн, 2002); до 23% – Th; 55% – U (Арбузов и др., 1996) от содержащихся в них соответствующих элементов.

2. Снижение видимости от попадания в атмосферу взвешенных веществ (частицы размером менее 5 мкм активно рассеивают свет, частицы более 5 мкм улавливаются при газоочистке от пылевзвесей) (Пугач, 2003).

3. Пыление с открытых площадей хранения топлива, золы и шлаков. Большое количество золошлаковых отходов (ЗШО), собираемых в отвалы, содержит повышенные концентрации элементов-примесей, а также радионуклиды (Кизильштейн и др., 1995; Юдович, Кетрис, 2006).

Транспорт ЗШО на отвал осуществляется гидравлическим способом по пульпопроводам. Водный баланс системы гидрозолоудаления должен быть нулевым. Для борьбы с пылением золошлакоотвалов применяют смачивание намытых поверхностей (золовых пляжей) путем рассредоточенного выпуска пульпы по всему фронту ограждающих дамб или смачивания пляжей разбрызгиванием осветленной воды (Пугач, 2003).

Однако из-за неполного соблюдения нормативных требований золошлакоотвалы ТЭЦ продолжают оказывать существенное негативное влияние на окружающую среду урбанизированных территорий за счет выноса в атмосферу значительного количества пылевых частиц в результате ветровой эрозии, пыления и последующего их осаждения на рельеф (почвенно-растительный покров, водные поверхности и др.).

Хабаровск. Техногенное воздействие золошлакоотвала на компоненты природной середы рассмотрено на примере Хабаровской ТЭЦ-3. Хабаровская ТЭЦ-3 – самая крупная электростанция г. Хабаровска и вторая по мощности тепловая электростанция на Дальнем Востоке, имеет четыре энергоблока по 180 МВт. В качестве основного топлива она использует каменный уголь Нерюнгринского, Кузнецкого угольных бассейнов и др. Ежегодно образуются ЗШО в среднем 300 тыс. тонн (Черенцова, 2013). Санитарно-защитная зона ТЭЦ-3 составляет 1000 м, золоотвала – 500 м.

Золошлакоотвал ТЭЦ-3 площадью около 58 га размещен на пойменной террасе реки Амур, между протокой Хохлатская и р. Березовой, на расстоянии 5 км севернее площадки электростанции (рис. 5.17).

В зоне воздействия золошлакоотвала формируется неблагоприятная экологическая ситуация из-за пылеобразования. Расчет текущего пылевого выноса и рассеивания пылевых частиц в атмосфере от золошлакоотвала Хабаровской ТЭЦ-3 показал, что с намытых поверхностей происходит вынос пылевых частиц (минеральная пыль 70-20 % SiO_2) в количестве 1140,5 г/с. Удельная сдуваемость частиц составляет 0,113 г/м^2 в секунду. Приземные концентрации пыли на расстоянии 200 м от золошлакоотвала определены в 23,1 мг/м^3, на расстоянии 1000 м – 0,16 мг/м^3. При скорости ветра более 2 м/с вынос пыли увеличивается в 2,6 раза (Черенцова, 2013).

В ЗШО хабаровских ТЭЦ определены повышенные содержания Au, Pt, РЗЭ (Sc, Y, La, Ce, Nd, Yb). Промышленную ценность представляет Yb. Минералами-носителями РЗЭ в ЗШО являются монацит, ксенотим и др. (Черепанов, 2008; Черепанов, Кардаш, 2009).

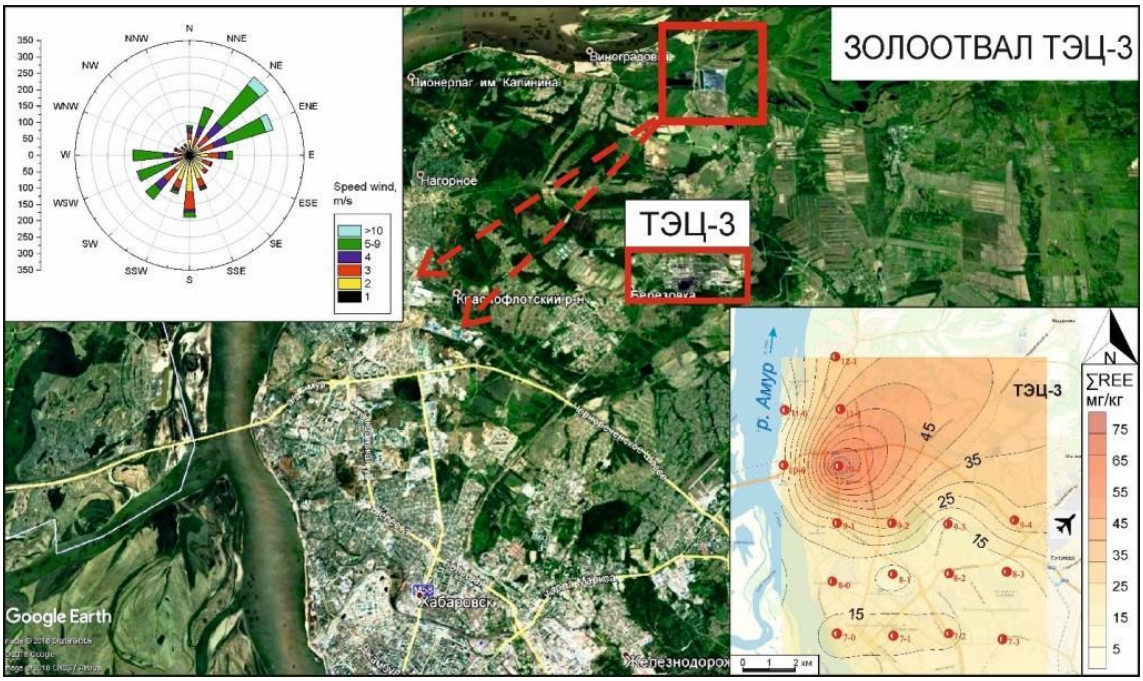


Рис. 5.17. – Картосхема расположения Хабаровской ТЭЦ-3 и ее золошлакоотвала. Врезки: атмо- техногенный биогеохимический ореол РЗЭ (внизу справа); летняя роза ветров за период 1.06.2015-14.08.2015 (вверху слева).

Удельная активность (УК) естественных радионуклидов (ЕРН) в ЗШО Хабаровской ТЭЦ-3 изменяется в следующих пределах (Бк/кг): ^{40}К – от 124,7 до 403,5; ^{226}Ra – от 21,8 до 81,8; ^{232}Th – от 25,7 до 105,1. Удельная эффективная активность ($А_{эфф}$) ЕРН в материале ЗШО составляет 66,0-253,7 Бк/кг, что не превышает требований и нормативов НРБ-99/2009 для строительных материалов. Эквивалентная доза суммарного излучения от ЕРН, содержащихся в ЗШО золошлакоотвала ТЭЦ-3, составляет 0,016 мЗв/год, что не превышает нормативов. Наибольший вклад в облучение дает ^{232}Th. На границе СЗЗ золошлакоотвала в листьях полыни и бодяка (*Artemisia vulgaris* L. и *Cirsium setosum* Willd.) УК ^{232}Th в 2,7 раза выше, чем в многолетних травах сельхозугодий (Черенцова, 2013).

По данным электронной микроскопии, на поверхности листьев тополя в пределах ореола РЗЭ установлено значительное количество минеральных фаз РЗЭ. В эпицентре ореола, на расстоянии 10 км с подветренной стороны от золошлакоотвала ТЭЦ-3, обнаружены частицы фосфата РЗЭ с Th (рис. 5.18).

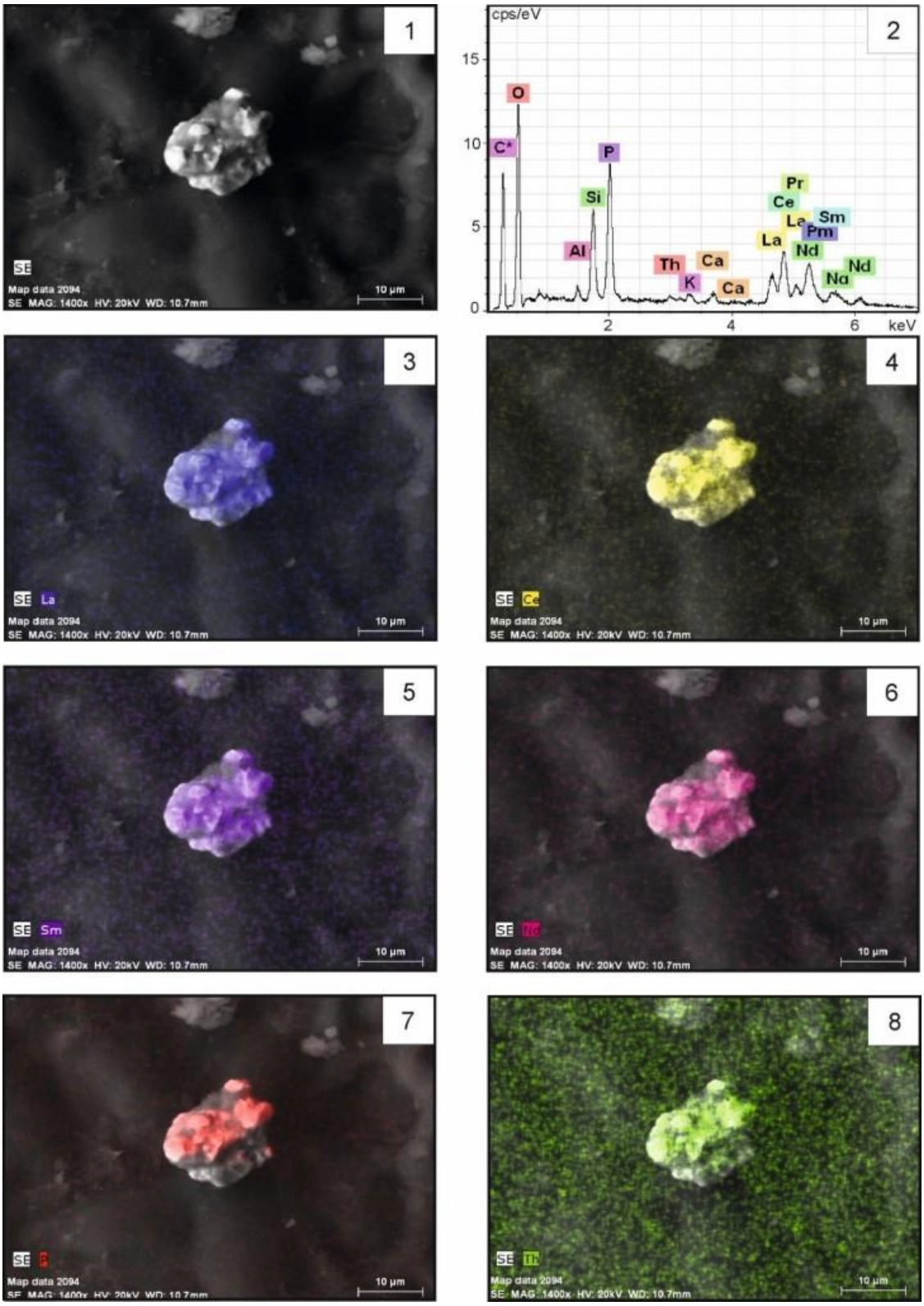


Рис. 5.18. – Элементный состав частицы фосфата РЗЭ на поверхности листа тополя (проба Хб-9/4) в зоне влияния золошлакоотвала Хабаровской ТЭЦ-3 (Yusupov et al., 2020). Общий вид частицы (1); ЭДС фаз, Al, Si, K, Ca – матричные элементы (2); в режиме картирования: La (3), Ce (4), Sm (5), Nd (6), P (7), Th (8).

Содержание La, Ce, Sm, Nd, P и Th показано на рис. 5.18, при этом распределение элементов на поверхности листа аналогично. Частица 17 × 18 мкм имеет неправильную, неокатанную форму. По морфологии агрегат похож на техногенную частицу золы (шлака), спекшуюся из кусков при высокой температуре.

Резюмируя результаты проведенного анализа, можно сделать следующие выводы.

Выводы по главе 5

1. Минералогическими индикаторами воздействия уранодобывающих предприятий и ЯТЦ на окружающую среду являются микрочастицы оксидов и фторидов урана в составе аэрозольных выбросов в атмосферу. Методом авторадиографии листьев проб с максимальным содержанием U подтвержден преобладающий механизм поступления U с аэрозольными частицами диаметром менее 10 мкм.

2. В районах размещения алюминиевых заводов происходят выбросы твердых и газообразных токсичных соединений F и S. Минералогическими индикаторами воздействия предприятий алюминиевого производства на окружающую среду являются субмикронного размера твердые фазы фторида кальция, фторида алюминия, криолита на поверхности листьев. Минералогическими индикаторами газообразных выбросов HF и SO_2 предприятий алюминиевого производства на окружающую среду, воздействия на приземный атмосферный воздух и подстилающую поверхность являются фазы флюорита и гипса, обнаруженные в устьицах листьев тополя. Листья тополя можно использовать как биоремедиатор загрязнения воздуха твердыми и газообразными соединениями F и S.

3. Связывание и нейтрализация газообразных гидрофторида и диоксида серы в листьях происходит за счет реакции их взаимодействия с ионами Ca. В устьицах листьев кальций блокирует проникновение HF и SO_2, в результате образуются соответственно фторид и сульфат кальция. Эти реакции протекают на кальциевом фитохимическом барьере в устьицах листа.

Фактором, поддерживающим этот барьер, является высокое содержание Ca в энхилеме проводящих тканей листьев. В сосудах флоэмы листьев тополя образуется большое количество кристаллов фитогенного кальцита.

3. Минералогическими индикаторами воздействия на окружающую среду металлургического предприятия, осуществляющего выплавку автоматных алюминиевых сплавов системы Al-Pb по технологии диспергирования Pb, являются твердые свинецсодержащие фазы субмикронного размера, обнаруживающиеся на поверхности листьев тополя.

4. На урбанизированных территориях размещения крупных ТЭЦ и ГРЭС, работающих на твердом топливе, на которых образуются и складируются в золошлакоотвалы ежегодно сотни тысяч тонн ЗШО, при несоблюдении нормативных требований их эксплуатации и при неблагоприятных климатических условиях (направление и скорость ветра), из золовых пляжей в атмосферу выносятся и рассеиваются на значительные расстояния (более 10 км) пылевые частицы. Минералогическими индикаторами воздействия золошлокотвалов ТЭЦ и ГРЭС являются техногенные частицы субмикронного размера, содержащие редкоземельные и радиоактивные элементы, обнаруживаемые на поверхности листьев тополя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. На основе системного подхода разработана и обоснована методология биогеохимической индикации геоэкологического состояния урбанизированных и горнопромышленных 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 Объ-Иртышского междуречья, Южного Кузбасса, Алтая, Прибайкалья, Среднего и Нижнего Приамурья, Южного Приморья; радиоактивных элементов – на территории Южного Прибайкалья и Забайкалья. Техногенная эмиссия 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 численности и плотности населения в городах. Максимальный уровень концентрации данного спектра элементов наблюдается в городах с численностью населения >1 млн. человек и плотностью >15-20 тыс. чел./км^2.

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 геологических факторов (минерагении, «петрофонда», дефляции, эоловых процессов) на урбанизированных территориях.

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 и связано 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 лучшей 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, 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 содержаний Hg выявлен в районе пос. Акташ (Республика Алтай) и в Новосибирске, в северо-восточной части города; U – в районе 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 SO_2 с образованием минералов фторида (флюорита) и сульфата кальция (гипса) в устьицах листьев тополя и биогеохимическая барьерообразующая роль кальция в нем.

Из проведенного исследования следуют практические рекомендации:

биогеохимические исследования на урбанизированных территориях со сложной техногенной нагрузкой необходимо проводить на первых этапах эколого-геохимического мониторинга;

биогеохимические исследования целесообразно комплексировать с лито-, атмо-, гидрогеохимическими и геофизическими методами, увязывать с данными исследования других природных депонирующих сред;

в биогеохимических исследованиях 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 атмогеннных химических элементов целесообразно использовать

методы численного анализа, основанные на моделях атмосферного переноса, выпадения и миграции загрязняющих веществ;

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

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектрофотометрия

АВ – антропогенное воздействие

АГМП – Акташское горно-металлургическое предприятие

АГП – аномальное геохимическое поле

АСО – Алтае-Саянская область

АО – Акционерное общество

АЭС – атомная электростанция

БРЗ – Байкальская рифтовая зона

БГХ – биогеохимический

БГХИ – биогеохимическая индикация

БГХМ – биогеохимический мониторинг

БГХП – биогеохимическая провинция

БГХЭ – биогеохимическая экспертиза

БВО – Байкало-Витимская область

БРОИС – буферный раствор, поддерживающий общую ионную силу

ВАК – Высшая аттестационная комиссия

ВИМС – Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского

ВКО – Восточно-Казахстанская область

ГГП – Государственное геологическое предприятие

ГН – гигиенические нормативы

ГЕОХИ – Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского

ГИС – геоинформационные системы

ГОСТ – Госстандарт России (Государственный стандарт)

ГСО – Государственный стандартный образец

ГРЭС – Государственная районная электростанция

ГУЗ – Государственное учреждение здравоохранения

ДВ – Дальний Восток

ДВГИ – Дальневосточный геологический институт

ДВО – Дальневосточное отделение

ДФО – Дальневосточный Федеральный округ

ЕРН – естественные радионуклиды

ЕС – Европейский союз

ЖКХ – жилищно-коммунальное хозяйство

ЗАТО – закрытое административно-территориальное образование

ЗВ – загрязняющие вещества

ЗИФ – золотоизвлекательная фабрика

ЗСП – Западно-Сибирская плита

ЗШО – золошлаковые отходы

ИАВ – индекс интенсивности антропогенного воздействия

ИВМиМГ – Институт вычислительной математики и математической геофизики

ИВЭП – Институт водных и экологических проблем

ИГиП – Институт геологии и природопользования

ИЗ – изоморфная форма нахождения

ИМКЭС – Институт мониторинга климатических и экологических систем

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ

ИПА – Институт почвоведения и агрохимии

ИСО – Международная организация по стандартизации

ИРТ-Т – исследовательский реактор тепловой-Томский

КБП – коэффициент биологического поглощения

КН – критическая нагрузка

КНР – Китайская Народная Республика

КТСЗ – Колывань-Томская складчатая зона

МАВ – индекс масштаба антропогенного воздействия

МГК – метод главных компонент

МГУ – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

МДУ – максимально допустимые уровни концентрации

МИНОЦ – Международный инновационный научно-образовательный центр

МОО – Монголо-Охотская область

МПР – Министерство природных ресурсов

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

НСАМ – Научный совет по аналитическим методам

НЗХК – Новосибирский завод химических концентратов

НИ ТПУ – Национальный исследовательский Томский политехнический университет

ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ

НкАЗ – Новокузнецкий алюминиевый завод

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ОДК – ориентировочно допустимые концентрации

ОЖЦ – оценка жизненного цикла (метод)

ООН – Организация Объединенных Наций

ОСТ – стандарт отрасли

ПАО – Публичное акционерное общество

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПНДФ – природоохранный нормативный документ федерального уровня

ППГХО – Приаргунское производственное горно-химическое объединение

РА – Республика Алтай

РАН – Российская Академия наук

РВК – растительно-водный коэффициент

РГК – растительно-газовый коэффициент

РЗЭ – редкоземельные элементы

РНФ – Российский научный фонд

РПК – растительно-почвенный коэффициент

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РСО – ртутьсодержащие отходы

РФ – Российская Федерация

СВ – свободная форма нахождения

СЗЗ – санитарно-защитная зона

СИП – Семипалатинский испытательный полигон

СО – Сибирское отделение

СП – Свод правил

СССР – Союз Советских Социалистических Республик

СФО – Сибирский федеральный округ

СЦК – Свинцово-цинковый комбинат

СПК – Сибирская плита (кратон)

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ТВС – тепловыделяющая сборка

ТКО – твердые коммунальные отходы

ТПУ – Томский политехнический университет

ТТС – трансрегиональная тектоническая структура

ТЭЦ – теплоэлектростанция

УК – удельная активность

УМЗ – Ульбинский металлургический завод

ФЗ – Федеральный закон

ФН – формы нахождения

ФС – физически связанная форма нахождения

ХС – химически связанная форма нахождения

ХЭ – химические элементы

ШОУ – шлихообогатительная установка

ЦКП – центр коллективного пользования

ЭПГ – элементы платиновой группы

ЯТЦ – ядерно-топливный цикл

TROICA – Transcontinental Observations Into the Chemistry of the Atmosphere (трансконтинентальные данные наблюдений химии атмосферы)

USEtox – The UNEP-SETAC Environmental toxicity model (United Nations Environment Program (UNEP)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Опубликованная литература

1. Авессаломова, И. А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов: учеб.-метод. пособие / И. А. Авессаломова. – Москва: Изд-во Московского ун-та, 1987. – 108 с.

2. Агафонов, Б. П. Ветровой литопоток из озера Байкал / Б. П. Агафонов // Доклады академии наук. – 2002. – Т. 382. – №5. – С. 688–691.

3. Аккумуляция металлов в растениях урбоэкосистем / П. В. Масленников, В. П. Дедков, М. В. Куркина [и др.] // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Естественные и медицинские науки. – 2015. – № 7. – С. 57–69.

4. Аккумуляция химических элементов почвенно-растительным покровом Северо-Кавказской геохимической провинции / В. А. Алексеенко, Н. В. Швыдкая, Дж. Бек [и др.] // Записки Горного института. – 2021. – Т. 247. – С. 141–153.

5. Аксёнова, Ю. Э. Оценка класса опасности листового опада тополя на урбанизированных территориях / Ю. Э. Аксёнова; науч. рук. Н. А. Осипова, Д. В. Юсупов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Межд. симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 2-7 апреля 2018 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – Т. 1. – С. 727–729.

6. Алексеенко, В. А. Геохимия ландшафта и окружающая среда / В. А. Алексеенко. – Москва: Недра, 1990. – 142 с.

7. Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия: учебник / В. А. Алексеенко. – Москва: Логос, 2000. – 627 с.

8. Алексеенко, В. А. Геохимические барьеры: учебное пособие / В. А. Алексеенко, Л. П. Алексеенко. – Москва: Логос, 2003. – 144 с.

9. Алексеенко, В. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник / В. А. Алексеенко. – [2-е изд.] – Москва: Логос, 2005. – 354 с.

10. Алексеенко, В. А. Эколого-геохимические изменения в биосфере. Развитие, оценка / В. А. Алексеенко. – Москва: Логос, 2006. – 518 с.

11. Алексеенко, В. А. Геоботанические исследования для решения ряда экологических задач и поисков месторождений полезных ископаемых: учебное пособие / В. А. Алексеенко. – Москва: Логос, 2011. – 244 с.

12. Алексеенко, В. А. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов: монография / В. А. Алексеенко, А. В. Алексеенко. – Ростов на Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2013. – 288 с.

13. Аналитические подходы к количественному определению содержаний химических элементов в углях и углистых породах с использованием методов ИСП-МС и ИНАА / Н. В. Зарубина, М. Г. Блохин, Д. С. Остапенко [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 99–112.

14. Аникина, JI. В. Селен. Экология, патология, коррекция / JI. В. Аникина, Л. П. Никитина. – Чита: ИИЦ ЧГМА, 2002. – 400 с.

15. Арбузов, С. И. Геохимия редких элементов в углях Центральной Сибири: дисс. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Арбузов Сергей Иванович; Томский политехнический ун-т. – Томск, 2005. – 499 с.

16. Арбузов, С. И. Геохимия редких элементов в углях Сибири / С. И. Арбузов, В. В. Ершов. – Томск: Изд. Дом Д-Принт, 2007. – 468 с.

17. Арбузов, С. И. Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие / С. И. Арбузов, Л. П. Рихванов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 300 с.

18. Арбузов, С. И. Радиоактивные элементы в каустобиолитах северной Азии / С. И. Арбузов, В. С. Машенькин // Материалы V Международной конференции: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. – Томск: Изд-во STT, 2016. – С. 67–74.

19. Арбузов, С. И. Редкоземельные элементы (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (Сибирь, Российский Дальний Восток, Северный Китай,

Монголия, Казахстан) / С. И. Арбузов, И. Ю. Чекрыжов, Ю. Сунь и др. // Геосферные исследования. – 2017. – № 4. – С. 6–27.

20. Арбузова, Т. П. Микроэлементы-галогены и их соединения как загрязнители окружающей среды. Риск для здоровья населения (обзор литературы) / Т. П. Арбузова, О. М. Пастухова, В. А. Демаков // Здоровье семьи – 21 век. – 2013. – № 4 (4). – С. 1–20.

21. Артамонов, Л. П. Временные рекомендации по использованию декоративных растений при озеленении. – Москва: Прима-М, 1986. – 48 с.

22. Артамонова, С. Ю. Уран и торий в техногенных аэрозолях в районе г. Новосибирска / С. Ю. Артамонова // Материалы V Международной конференции: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. – Томск: Изд-во STT, 2016. – С.74–79.

23. Артамонова, С. Ю. Уран и торий в аэрозольных выпадениях г. Новосибирска и его окрестностей (Западная Сибирь) / С. Ю. Артамонова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 7. – С. 212–223.

24. Асылбекова, Г. Е. Оценка экологического состояния урбоэкосистемы г. Павлодара с использованием растительных объектов: автореф. дис. … канд. биол. наук: 03.02.08 / Гулмира Ермукановна Асылбекова; Новосиб. гос. аграр. ун-т. – Новосибирск, 2010. – 23 с.

25. Атлас «Окружающая среда и здоровье населения России». – Москва: ПАИМС, 1995. – 488 с.

26. Бакулин, В. Т. Использование тополя в озеленении промышленных городов Сибири: краткий анализ проблемы / В. Т. Бакулин // Сибирский экологический журнал. – 2005. – № 4. – С. 563-571.

27. Балашов, Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов / Ю. А. Балашов. – Москва: Наука, 1976. – 267 с.

28. Барановская, Н. В. Уран и торий в органах и тканях человека / Н.В. Барановская, Т. Н. Игнатова, Л. П. Рихванов // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 339. – С. 182–188.

29. Барановская, Н. В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: дис. … д-ра биол. наук: 03.02.08 / Барановская Наталья Владимировна; Томск. гос. ун-т. – Томск, 2011. – 373 с.

30. Барановская, Н. В. Редкоземельные и радиоактивные (Th, U) элементы в компонентах природной среды на территории Томской области / Н.В. Барановская, Е. В. Агеева, Б. Р. Соктоев [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 2. – С. 17–28.

31. Баргальи, Р. Биогеохимия наземных растений / Р. Баргальи; пер. с англ. И. Н. Михайловой. – Москва: ГЕОС, 2005. – 457 с.

32. Бариева, Р. Н. Анализ химического состава листвы и листового опада в комплексе мероприятий по мониторингу атмосферы Нижнекамской промышленной зоны: дис. … канд. химич. наук: 03.02.08 / Бариева Райхан Назифовна; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань, 2014. – 190 с.

33. Башкин, В. Н. Биогеохимия / В. Н. Башкин, Н. С. Касимов; МГУ им. Ломоносова. – Москва: Научный мир, 2004. – 582 с.

34. Башкин, В. Н. Показатели критических нагрузок вместо ПДК / В. Н. Башкин, А. А. Курбатов, И. В. Припутина // Экология и промышленность России. – 2005. – № 8. – С. 25–29.

35. Башкин, В. Н. Нормирование воздействия поллютантов на экосистемы урбанизированных территорий / В. Н. Башкин, И. В. Припутина, В. В. Дмитриев // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2006. – № 5. – С. 64.

36. Башкин, В. Н. Биогеохимический анализ экологических рисков / В. Н. Башкин, И. В. Припутина // Проблемы анализа риска. – 2011. – Т. 8. – № 4. – С. 8–21.

37. Башкин, В. Н. Техносфера: пересечение техногенных, природных и социальных рисков / В. Н. Башкин // Проблемы анализа риска. – 2021. – Т. 18. – № 1. – С. 8–9.

38. Белан, Л. Н. Геоэкологические основы природно-техногенных экосистем горнорудных районов Башкортостана: автореферат дис. … д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Белан Лариса Николаевна; Всерос. науч.-исслед. ин-т минерального сырья им. Н.М. Федоровского. – Москва, 2007. – 50 с.

39. Беляева, Л. А. Уровень и качество жизни. Проблемы измерения и интерпретации / Л. А. Беляева // Социологические исследования. – 2009. – № 1. – С. 33–42.

40. Беляновская, А. И. Элементный состав организма млекопитающих природнотехногенных территорий и их ранжирование с использованием модели USEtox: дис. … канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Беляновская Александра Игоревна; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. – Томск; Бордо, 2019. – 157 с.

41. Березина, Е. В. Приземные концентрации и потоки радона-222 на территории России, и оценки биогенных эмиссий углекислого газа, метана и сухого осаждения озона: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 25.00.29 / Березина Елена Викторовна; Ин-т физики атмосферы им. А. М. Обухова РАН. – Москва, 2014. – 136 с.

42. Беус, А. А. Геохимические методы поисков и разведки месторождений полезных ископаемых / А. А. Беус, С. В. Григорян. – Москва: Недра, 1975. – 280 с.

43. Бигалиев, А. Б. Городская растительность в качестве биоиндикаторов техногенной нагрузки / А. Б. Бигалиев, Б. Х. Шаймарданова // Вестник КазНУ. – 2005. – № 1 (16). – С. 20-25.

44. 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.

45. Биогенные факторы формирования геохимических урановых аномалий в районе шламохранилища Новосибирского завода химконцентратов / А. В. Сафонов, А. Е. Богуславский, К. А. Болдырев, Л. В. Зайцева // Геохимия. – 2019. – Т. 64. – № 6. – С. 644–650.

46. Биогеохимическая индикация: реакции растений на экстремальные природно-техногенные факторы среды / В. В. Ермаков, С. Ф. Тютиков, В. Н. Данилова [и др.] // Современные тенденции развития биогеохимии: труды биогеохимической лаборатории. – 2016. – Т. 25. – С. 480–492.

47. Биогеохимические основы экологического нормирования / В. Н. Башкин, Е. В. Евстафьева, В. В. Снакин [и др.]. – Москва: Наука, 1993. – 304 с.

48. Биогеохимические провинции и их эволюция / В. В. Ермаков, А.П. Дегтярев, Е.В. Кречетова [и др.] // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 2009. – № 1 (9). – С. 3–21.

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

50. Биогеохимия кальция и стронция в ландшафтах Восточного Забайкалья / В. В. Ермаков, У. А. Гуляева, С. Ф. Тютиков [и др.] // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1115–1127.

51. Битюкова, В. Р. Экологический портрет российских городов / В. Р. Битюкова, Н. С. Касимов, Д. В. Власов // Экология и промышленность России. – 2011. – № 4. – С. 6–18.

52. Большунова, Т. С. Элементный состав лишайников как индикатор загрязнения атмосферы / Т. С. Большунова, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская // Экология и промышленность России. – 2014. – № 11. – С. 26–31.

53. Бортникова, С. Б. Геохимия техногенных систем / С. Б. Бортникова, О. Л. Гаськова, Е. П. Бессонова; отв. ред. Г. Н. Аношин. – Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 2006. – 169 с.

54. 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.

55. Брыкин, А. В. Анализ рынка редкоземельных элементов (РЗЭ) и РЗЭ-катализаторов / А. В. Брыкин, А. В. Артемов, К. А. Колегов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 4. – С. 7–15.

56. Буркат, В. С. Снижение выбросов в атмосферу при производстве алюминия / В. С. Буркат, В. А. Друкарев. – Санкт-Петербург: ООО Любавич, 2005. – 275 с.

57. Бухарина, И. Л. Эколого-биологические особенности древесных растений в урбанизированной среде: монография / И.Л. Бухарина, Т. М. Поварницина, К. Е. Ведерников. – Ижевск: ФГОУ ВПО Ижевская ГСХА, 2007. – 216 с.

58. Бызова, Н. Л. Экспериментальные исследования атмосферной диффузии и расчеты рассеяния примеси / Н. Л. Бызова, Е. К. Гаргер, В. Н. Иванов. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1991. – 279 с.

59. Васильева, К. А. Эколого-биологические особенности клена остролистного (*Acer Platanoides* L.) в условиях техногенного загрязнения: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Васильева Ксения Анатольевна; Ин-т биологии Уфим. науч. центра РАН. – Уфа, 2011. – 22 с.

60. Величкин, В. И. Ландшафтно-геохимические исследования при оценке радиоэкологического состояния окружающей среды в зоне влияния урандобывающего и перерабатывающего комплекса (на примере Стрельцовского Mo-U рудного поля) / В. И. Величкин, И. И. Чуднявцева // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – №2. – С. 99–14.

61. Вернадский, В. И. Биогеохимические очерки (1922-1932 гг.) / В. И. Вернадский. – Москва: Изд-во АН СССР, 1940. – 250 с.

62. Вернадский, В. И. Несколько слов о ноосфере / В. И. Вернадский // Успехи современной биологии, 1944. – № 18. – Вып. 2. – С. 113–120.

63. Виноградов, А. П. Геохимические исследования в области распространения уровской эндемии / А. П. Виноградов // Доклады АН СССР. – 1939. – Т. 23. – № 1. – С. 64–67.

64. Виноградов, А. П. О причинах происхождения уровской эндемии (геохимические исследования) / А. П. Виноградов // Труды Биогеохимической лаборатории. – Москва: Издательство АН СССР, 1949. – Т. 9. – С. 5–29.

65. Виноградов, А. П. Поиски рудных месторождений по растениям и почвам / А. П. Виноградов // Труды Биогеохимической лаборатории. – Москва: Издательство АН СССР, 1954. – № 10. – С. 3–27.

66. Виноградов, А. П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции / А. П. Виноградов // Геохимия. – 1963. – № 3. – С. 199–213.

67. Винокуров, Ю. И. Территориальный анализ связи заболеваемости злокачественными новообразованиями населения Алтайского края с факторами окружающей среды / Ю. И. Винокуров. – Новосибирск: Академическое издательство Гео, 2013. – 144 с.

68. Власов, Д. В. Геохимия тяжелых металлов и металлоидов в ландшафтах Восточного округа Москвы: дис. … канд. геогр. наук: 25.00.23 / Власов Дмитрий Валентинович; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2015. – 160 с.

69. Власов, Д. В. Геохимия дорожной пыли (Восточный округ Москвы) / Д. В. Власов, Н. С. Касимов, Н. Е. Кошелева // Вестник Московского университета. Серия 5: География. – 2015. – № 1. – С. 23–33.

70. Волкодаева, М. В. О развитии системы экологического мониторинга качества атмосферного воздуха / М. В. Волкодаева, А. В. Киселев // Записки Горного Института. – 2017. – Т. 227. – С. 589–596.

71. Волков, С. Н. Геохимия кадмия в урбанизированной среде и проблемы изменения состояния металлов при урбанизации: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Волков Сергей Николаевич; Ин-т минерал., геохимии и кристаллохимии редких элементов. – Москва, 2001. – 380 с.

72. Волох, А. А. Изучение физико-химических свойств атмосферного аэрозоля / А. А. Волох, Б. А. Ревич, А. В. Горбунов // Разведка и охрана недр. – 1990. – № 3. – С. 33–36.

73. Волох, А. А. Опыт контроля за загрязнением атмосферного воздуха металлами и летучими органическими соединениями на городских и фоновых территориях / А. А. Волох // Геохимические исследования городских агломераций (сборник научных статей). – Москва: ИМГРЭ, 1998. – С. 40–58.

74. Восстановление поля концентраций аэрозоля, выпавшего на снег за зимний период в окрестностях ТЭЦ-2 г. Барнаула / Н. Н. Безуглова, В. И. Букатый, Ю. А. Суковатов [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – № 7. – С. 622–626.

75. Выявление радиоактивного загрязнения окружающей среды методом радиографии / И. Г. Березина, Г. П. Герцен, С. В. Столяров, В. В. Токаревский // Геохимия. – 1993. – № 3. – С. 449–456.

76. Гаврилова, И. П. Практикум по геохимии ландшафта: учеб. пособие / И. П. Гаврилова, Н. С. Касимов. – Москва: Изд-во МГУ, 1989. – 73 с.

77. Галицкая, И. В. Геохимическая опасность и риск на урбанизированных территориях: анализ, прогноз, управление: автореф. дис. … д-ра геол.-минер. наук: 25.00.36 / Галицкая Ирина Васильевна; Ин-т геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН. – Москва, 2010. – 55 с.

78. Геодинамика, магматизм и металлогения Колывань-Томской складчатой зоны / В. И. Сотников, Г. С. Федосеев, Л. В. Кунгурцев [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1999. – 227 с.

79. Геология СССР. Т. XIV. Западная Сибирь (Кемеровская, Новосибирская, Омская, Томская области, Алтайский край). Полезные ископаемые. Кн. 2 / под ред. В. И. Бгатова [и др.]. – Москва: Недра, 1982. – 196 с.

80. Геохимическая активность разломов Байкальской рифтовой зоны (ртуть, радон и торон) / П. В. Коваль, Ю. Н. Удодов, В. А. [и др.] // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 409. – № 3. – С. 389–393.

81. Геохимическая карта России – принципы составления и металлогенические следствия / О. В. Петров, А. Ф. Морозов, Г. М. Беляев [и др.] // Региональная геология и металлогения. – 2013. – № 55. – С. 55–66.

82. Геохимические особенности распределения ртути в листьях и годовых кольцах тополя / 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.

83. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, А. Р. Ялалтдинова // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 327. – № 6. – С. 25–36.

84. Геохимия ландшафтов и география почв. 100 лет со дня рождения М. А. Глазовской / под. ред. Н. С. Касимова, М. И. Герасимовой. – Москва: АПР, 2012. – 600 с.

85. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин [и др.]. – Москва: Недра, 1990. – 335 с.

86. Геохимия окружающей среды Прибайкалья / В. И. Гребенщикова, Э. Е. Лустенберг, Н. А. Китаев, И. С. Ломоносов. – Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 2008. – 232 с.

87. Геохимия сейсмоактивных региональных разломов (Байкальская рифтовая зона, Восточная Сибирь) / Н. В. Вилор, Л. Д. Адрулайтис, О. В. Зарубина, Б. С. Данилов // Геохимия. – 2015. – № 1. – С. 64–82.

88. Гидрохимия и геохимическая типизация соленых озер степной части Алтайского края / М. Н. Колпакова, С. В. Борзенко, В. П. Исупов [и др.] // Вода: химия и экология. – 2015. – № 1. – С. 11–16.

89. Годовые кольца сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) – индикатор геохимической обстановки и хронологического изменения химического элементного состава окружающей среды / А. С. Миронова, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, А. Ф. Судыко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 1. – С. 106–116.

90. Гичев, Ю. П. Загрязнение окружающей среды и здоровье человека / Ю. П. Гичев. – Новосибирск: СО РАМН, 2002. – 230 с.

91. Глазовская, М. А. Геохимические барьеры в почвах равнин, их типология, функциональные особенности и экологическое значение / М. А. Глазовская // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2012. – № 1. – С. 8–14.

92. Глазовская, М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – Москва: Высшая школа, 1988. – 328 с.

93. Глазовский, Н. Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере / Н. Ф. Глазовский // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем: сборник статей. – Москва: Наука, 1982. – С. 7–28.

94. Голенецкий, С. И. Сейсмичность района тункинских впадин на юго-западном фланге Байкальского рифта в свете инструментальных наблюдений второй половины XX века / С. И. Голенецкий // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 260–270.

95. Головкова, Т. В. Определение валового фтора в почве с помощью ионселективного электрода / Т. В. Головкова, Н. М. Краснова // Бюллетень Почвенного института им. Докучаева. – 1988. – № 42. – С. 19–22.

96. Голохваст, К. С. Нано- и микроразмерные частицы атмосферных взвесей и их экологический эффект (на примере городов юга Дальнего Востока): дис. … д-ра биол. наук: 03.02.08 / Голохваст Кирилл Сергеевич; Национальный исследовательский Томский государственный ун-т. – Владивосток, 2014. – 310 с.

97. Горбатюк, Е. А. Особенности элементного состава *Filipendula Ulmaria* (l.) *Maxim* (*Rosacea*) на территории Ново-Урского хвостохранилища в Кемеровской области / Е. А. Горбатюк, Н. В. Барановская, В. А. Жданов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 6. – С. 116–125.

98. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист М-50 – Борзя. Объяснительная записка. – Санкт-Петербург: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2010. – 553 с.

99. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – Москва: Минприроды России; НИА-Природа. – 2017. – 760 с.

100. Гранулометрический состав осевшего аэрозольного вещества и соотношение фенольных соединений в хвое разного возраста / М. П. Тентюков, В. И. Михайлов, Д. А. Тимушев [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2021. – Т. 34. – № 2 (385). – С. 122–128.

101. Григорьев, А. М. К вопросу о возможности применения биогеохимического метода поисков золота в Бурятии / А. М. Григорьев // Материалы по геол. и полезн. ископ. БурАССР. – Вып. 8. – Улан-Удэ, 1962. – С. 92–99.

102. Гринь, А. В. Поступления тяжёлых металлов (Zu, Cd, Pb) в растениях в зависимости от их содержания в почвах / А. В. Гринь, С. К. Ли, Н. Г. Зырин // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1980. – 202 с.

103. Грицко, П. П. Распределение тория, урана и ^{137}Cs в почвах городов Иркутск и Ангарск (Прибайкалье): дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Грицко Полина Павловна; Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. – Иркутск, 2018. – 160 с.

104. Гуляева, Н. Г. Методические рекомендации по эколого-геохимической оценке территорий при проведении многоцелевого геохимического картирования масштабов 1:1000000 и 1:200000 / Н. Г. Гуляева. – Москва: ИМГРЭ, 2002. – 72 с.

105. Гусев, А. И. Биогеохимические индикаторы накопления тяжелых металлов растениями на горнорудных предприятиях Горного и Рудного Алтая / А. И. Гусев, О. И. Гусева // Вестник ВГУ: Геология. – 2012. – № 1. – С. 194–199.

106. Дамперов, Н. И. Карта распространения уровской болезни / Н. И. Дамперов // Уровская болезнь в Забайкалье. – Иркутск, 1934. – С. 15–23.

107. Данилова, Н. Г. Экологический мониторинг состояния окружающей среды Восточно-Казахстанской области в 1999 году / Н. Г.

Данилова, Г. В. Чапаева // Наш общий дом: материалы международной конференции. – Барнаул, 2000. – С. 27–29.

108. Девятова, А. Ю. Тяжелые металлы в депонирующих средах и прогнозная модель переноса примесей от стационарных техногенных источников: на примере г. Новосибирска: дис. … канд. геол.-минер. наук: 25.00.36 / Девятова Анна Юрьевна; Том. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Новосибирск, 2006. – 150 с.

109. Дериглазова М. А. Минералого-геохимические особенности зольного остатка организма жителей некоторых городов России как индикатор эколого-геохимической обстановки: автореф. дис. … канд. геол.-минер. наук: 25.00.36 / Дериглазова Мария Александровна; Национальный исследовательский Томский политехнический ун-т. – Томск, 2020. – 22 с.

110. Дженбаев, Б. М. Эколого-биогеохимические особенности растительности г. Бишкека / Б. М. Дженбаев, В. А. Алексеенко // Известия НАН КР. – 2014. – №3–4. – С. 11–17.

111. Длительность формирования Ангаро-Витимского батолита: результаты геохронологических U–Pb-исследований / В. П. Ковач, Е. Б. Сальникова, Е. Ю. Рыцк [и др.] // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 444. – № 2. – С. 184–189.

112. Дмитриев, В. Г. Оценка экологического риска. Аналитический обзор публикаций / В. Г. Дмитриев // Арктика и север. – 2014. – № 14. – С. 126–147.

113. Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / В.В. Добровольский. – Москва: Мысль, 1983. – 272 с.

114. Добровольский, В. В. Основы биогеохимии: учебник для студентов высших учебных заведений / В. В. Добровольский. – Москва: Издательский центр Академия, 2003. – 400 с.

115. Добровольский, В. В. Гипергенез и коры выветривания: избранные труды / В. В. Добровольский; отв. ред. Н. С. Касимов. – Москва: Научный мир, 2007. – 512 с.

116. Добровольский, В. В. Геохимия почв и ландшафтов: избранные труды / В. В. Добровольский. – Москва: Научный мир, 2009. – 752 с.

117. Добровольский, В. В. Биогеохимия мировой суши: избранные труды / В. В. Добровольский; отв. ред. В. А. Снытко. – Москва: Научный мир, 2009. – 440 с.

118. 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.

119. Еланский, Н. Ф. Газовые примеси в атмосфере российских городов по наблюдениям с передвижной лаборатории (эксперименты TROICA) / Н. Ф. Еланский, О. В. Лаврова // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 459. – № 5. – С. 629–634.

120. Еремеева, В. Г. Газоустойчивость древесных растений Западной Сибири / В. Г. Еремеева, Е. С. Денисова // Сибирский экологический журнал. – 2011. – № 2. – С. 263–271.

121. Ермаков, В. В. Биогеохимические провинции: концепция, классификация и экологическая оценка // Основные направления геохимии. – Москва: Наука, 1995. – С. 183–196.

122. Ермаков, В. В. Геохимическая экология как следствие системного изучения биосферы / В. В. Ермаков // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 1999. – Т. 23. – С. 152.

123. Ермаков, В. В. Биогеохимические аспекты изучения и экологической оценки природно-техногенных комплексов / В. В Ермаков. В сборнике: Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы. Материалы 3-й Российской биогеохимической школы. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2000. – С. 5–30.

124. Ермаков, В. В. Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза / В. В. Ермаков // Труды Биогеохимической лаборатории Института геохимии и аналитической химии РАН. – 2003. – Т. 24. – С. 5.

125. Ермаков, В. В. Концепция биогеохимических провинций А.П. Виноградова и её развитие / В. В. Ермаков // Геохимия. – 2017. – № 10. – С. 875–890.

126. Ермаков, В. В. Биогеохимическая индикация микроэлементозов: монография / В. В. Ермаков, С. Ф. Тютиков, В. А. Сафонов; отв. ред. Т. И. Моисеенко. – Москва: Российская академия наук, 2018. – 386 с.

127. Есенжолова, А. Ж. Биоиндикационная способность листьев древесных и кустарниковых насаждений для оценки загрязнения среды тяжелыми металлами в зоне действия металлургического комплекса / А. Ж. Есенжолова, М. С. Панин // Экология и промышленность России. – 2013. – №7. – С. 49–53.

128. Есенжолова, А. Ж. Биоиндикационный потенциал листьев древесных и кустарниковых растений г. Темиртау / А. Ж. Есенжолова, М. С. Панин // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2012. – № 3 (19). – С. 160–68.

129. Есенжолова, А. Ж. Листья древесных и кустарниковых растений как биоиндикаторы состояния окружающей среды городов восточного, северного и центрального Казахстана: автореф. дис. … канд. биол. наук: 03.02.08 / Есенжолова Ажар Жумановна; Новосиб. гос. аграр. ун-т. – Новосибирск, 2013. – 19 с.

130. Загрязнение воздуха и жизнь растений: пер. с англ. / М. Трешоу, В. И. Егоров, И. М. Кунин [и др.]. – Ленинград: Гидрометеоиздат, 1988. – 536 с.

131. Заворуев, В. В. Флуоресценция листьев тополей, растущих вблизи автомобильных дорог / В. В. Заворуев, Е. Н. Заворуева // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – № 5. – С. 437–440.

132. Здоровье населения России: влияние окружающей среды в условиях изменяющегося климата / под ред. А. И. Григорьева. – Москва: Наука, 2014. – 428 с.

133. Злобина, А. Н. Граниты с повышенным радиационным фоном и некоторые радиоэкологические проблемы в районах их распространения: автореф. дис… канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Злобина Анастасия Николаевна; Национальный исследовательский Томский политехнический ун-т. – Томск, 2019. – 22 с.

134. Зоны загрязнения снежного покрова вокруг городов на территории СССР. Каталог ореолов для городов с населением более 50 тыс. человек / В. Г. Прокачева, Н. П. Чмутова, В.П. Абакуменко, В. Ф Усачев. – Ленинград: ГГИ (ФОЛ ВНИГЛ), 1988. – 125 с.

135. Зорин, Ю. А. Плюмы и геодинамика Байкальской рифтовой зоны / Ю. А. Зорин, Е. Х. Турутанов // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 7. – С. 685–699.

136. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник: в 6 кн. Кн. 5: редкие d-элементы / В. В. Иванов; под ред. Э. К. Буренкова. – Москва: Экология, 1997. – 576 с.

137. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник: в 6 кн. Кн. 6: редкие f-элементы / В. В. Иванов; под ред. Э. К. Буренкова. – Москва: Экология, 1997. – 607 с.

138. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник: в 6 кн. Кн. 3: редкие p-элементы / В. В. Иванов; под ред. Э. К. Буренкова. – Москва: Недра, 1996. – 352 с.

139. Иванова, М. А. Новые медицинские технологии в исследовании болезни Кашина-Бека и ХОБЛ / М. А. Иванова, О. М. Иванова // Вестник новых медицинских технологий. – 2017. – Т. 24. – № 4. – С. 209–218.

140. Иванова, Э. В. Оценка риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих атмосферу / Э. В. Иванова, В.

В. Быкова, Н. А. Осипова // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 11. – С. 965–968.

141. Ивашов, П. В. Теоретические основы биогеохимического метода поисков рудных месторождений (применительно к территории Дальнего Востока) / П. В. Ивашов. – Новосибирск: Наука, 1976. – 272 с.

142. Ивашов, П. В. Биогеохимические исследования на рудных месторождениях Дальнего Востока / П. В. Ивашов. – Владивосток: Дальнаука, 1991. – 131 с.

143. Ивашов, П. В. Биогеохимический метод поисков руд на Дальнем Востоке / П. В. Ивашов // Вестник ДВО РАН. – 1993. – № 4–5. – С. 70–75.

144. Ивашов, П. В. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды химическими элементами / П. В. Ивашов // Тихоокеанская геология. – 1996. – Т. 15. – № 1. – С. 142–148.

145. Ивашов, П. В. Биогеохимический мониторинг / П. В. Ивашов, Л. Н. Пан // География и природные ресурсы. – 2007. – № 2. – С. 158–161.

146. Ивашов, П. В. Биогеохимический метод индикации загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами / П. В. Ивашов // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2011. – Т. 204. – № 12. – С. 17–18.

147. Изучение потерь радиоактивных элементов при озолении угля и прогнозирование их выбросов в атмосферу / С. И. Арбузов, В. В. Ершов, А. А. Поцелуев, И. С. Соболев // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 306–308.

148. 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.

149. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. – Москва: Недра, 1983. – 191 с.

150. Интерпретация геохимических данных: учеб. пособие / Е. В. Скляров Д. П. Гладкочуб, Т.В. Донская [и др.]; под ред. Е. В. Склярова. – Москва: Интермет инжиниринг, 2001. – 287 с.

151. Исаева, Е В. Групповой химический состав листьев тополя / Е. В. Исаева, Т. В. Рязанова, Л. В. Гаврилова // Химические науки. – 2016. – Т. 8. – № 8. – С.116–121.

152. Ишимова, А. Е. Зольность листьев, хвои и коры древесных растений как индикаторный признак загрязнения воздушного бассейна г. Семей / А. Е. Ишимова // Труды XVI Международного симпозиума имени акад. М. А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2012. – С. 547–549.

153. Касимов, Н. С. Технофильность химических элементов в начале XXI века / Н. С. Касимов, Д. В. Власов // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2012. – №1. – С. 17–24.

154. Касимов, Н. С. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии / Н. С. Касимов, Д. В. Власов // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2015. – №2. – С. 7–17.

155. Кац, В. Е. Распределение таллия в компонентах окружающей среды Республики Алтай / В. Е. Кац // Тезисы докладов IV Всерос. науч.-практ. конф. «Экология и охрана окружающей среды». – Рязань: Изд-во Рязан. ун-та, 1994. – С. 139–141.

156. Кизильштейн, Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях / Л. Я. Кизильштейн. – Ростов на Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.

157. Кизильштейн, Л. Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л. Я. Кизильштейн, Н. В. Дубов, А. Л. Шпицглуз [и др.]. – Москва: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.

158. Китаев, Н. А. Редкие и рудные элементы в окружающей среде Прибайкалья (коренные породы, донные отложения, почвы): монография / Н. А. Китаев, В. И. Гребенщикова. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2014. – 123 с.

159. Ковалевский, А. Л. Естественные радиоактивные элементы в растениях Сибири / А. Л. Ковалевский. – Улан-Удэ: Бурятское книжное изд-во, 1966. – 96 с.

160. Ковалевский, А. Л. Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов / А. Л. Ковалевский. – Новосибирск: Наука, 1975. – 113 с.

161. Ковалевский, А. Л. Биогеохимия растений и поиски рудных месторождений: дис. … д-ра геол.-мин. наук: 04.00.03 / Ковалевский Александр Леонидович; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Москва, 1983. – 358 с.

162. Ковалевский, А. Л. Биогеохимические методы поисков рудных месторождений / А. Л. Ковалевский. – Москва: Недра, 1984. – 172 с.

163. Ковалевский, А. Л. К выбору объектов опробования при ртутно-биогеохимических поисках месторождений полезных ископаемых / А. Л. Ковалевский // Геохимия. – 1989. – № 9. – С. 1320–1329.

164. Ковалевский, А. Л. Биогеохимия растений / А. Л. Ковалевский. – Новосибирск: Наука, 1991. – 294 с.

165. Ковалевский, А. Л. Выбор объектов опробования растений при биогеохимических поисках серебра / А. Л. Ковалевский // Отечественная геология. – 2002. – № 3. – С. 47–54.

166. Ковалевский, А. Л. Биогеохимия урановых месторождений и методические основы их поиска / А. Л. Ковалевский, О. М. Ковалевская. – Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 2010. – 362 с.

167. Ковалевский, А. Л. К выбору объектов опробования при ртутно-биогеохимических поисках месторождений полезных ископаемых / А. Л. Ковалевский // Геохимия. – 1989. – № 9. – С. 1320–1329.

168. Ковальский, В. В. Геохимическая экология: очерки / В. В. Ковальский. – Москва: Наука, 1974. – 300 с.

169. Ковальский В. В., Ладан А. И. Материалы к биогеохимическому районированию Амурской области и районов Байкало-Амурской магистрали:

Труды Биогеохимической лаборатории. – Т. 19 / Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. – Москва: Наука, 1981. – С. 86–128.

170. Ковальский, В. В. Геохимическая среда и жизнь / В. В. Ковальский. – Москва: Наука, 1982. – 78 с.

171. Комплексные геохимические исследования компонентов природной среды в эндемичных районах Забайкалья / Л. П. Рихванов, Б. Р. Соктоев, Н. В. Барановская [и др.] // Известия Томского политехнического ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 7–25.

172. Копылова, Л. В. Фолиарное поступление тяжелых металлов в древесные растения / Л. В. Копылова // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2013. – № 12. – С. 126–133.

173. Корельская, Т. А. Биогеохимическая индикация экологического состояния урбоэкосистем севера (на примере Архангельска): автореф. дис. … канд. хим. наук: 03.00.16 / Корельская Татьяна Александровна; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. – 16 с.

174. Коробова, Е. М. Генезис и закономерности пространственной организации современных биогеохимических провинций: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Коробова Елена Михайловна; Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. – Москва, 2016. – 329 с.

175. Коробова, Е. М. Комплексная оценка эколого-геохимического состояния техногенно трансформированных территорий / Е. М. Коробова // Геохимия. – 2017. – № 10. – С. 863–874.

176. Коробова, Е. М. Токсичность как биогеохимическая проблема / Е. М. Коробова // Геохимия. – 2020. – Т. 65. – № 10. – С. 949–954.

177. Кофф, Г. Л. Общие принципы оценки устойчивости городской экосистемы / Г. Л. Кофф, Л. С. Кожевина, А. Д. Жигалин // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 1997. – N4. – С. 34–63.

178. Кошелева, Н. Е. Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах / Н. Е. Кошелева, Н. С. Касимов, Д. В. Власов // Почвоведение. – 2015. – № 5. – С. 536–553.

179. Краткий справочник физико-химических величин / Сост. Н. М. Барон, Э. И. Квят, Е. А. Подгорная [и др.]; под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – [7-е изд., испр.]. – Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1974. – 200 с.

180. Кузьменко, С. П. Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200000: Серия Амуро-Зейская: Лист М-52-X1V (Благовещенск): Объяснительная записка / С. П. Кузьменко. – Москва: ВСЕГЕИ, 1983.

181. Кузьмин, М. И. Тектоника плит и мантийные плюмы – основа эндогенной тектонической активности земли последние 2 млрд. лет / М. И. Кузьмин, В. В. Ярмолюк // Геология и геофизика. – 2016. – № 1. – С. 7–26.

182. Куликов, Б. П. Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами / Б. П. Куликов, Ю. И. Сторожев. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2012. – 268 с.

183. Курбатова, А. С. Оценка воздействия на городские экосистемы с использованием биогеохимических методов / А. С. Курбатова, В. Н. Башкин // Известия Российской академии наук. Серия географическая. – 2007. – № 1. – С. 83–94.

184. К этиологии уровской (Кашина-Бека) болезни / А. В. Вощенко, В. Н. Чугаев, С. И. Вайстух, В. С. Бутко // Педиатрия: вопросы диагностики и лечения: тезисы докладов научно-практической конференции. – Чита: Издательство Читинской государственной медицинской академии, 1988. – С. 20–23.

185. Лаппо Г. М. География городов: учеб. пособие для геогр. ф-тов вузов / Г. М. Лаппо. – Москва: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 1997. – 480 с.

186. Лескова, О. А. Накопление тяжёлых металлов в *Populus balsamifera* L. (Забайкальский край) / О. А. Лескова, Л. В. Копылова, Е. П. Якимова // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2013. – № 1 (48). – С. 102–107.

187. Литусова, Е. А. Региональные особенности накопления элементов в листьях деревьев урбанизированных территорий / Е. А. Литусова; науч. рук. Н. В. Барановская // Проблемы геологии и освоения недр: труды XIII Межд. симпозиума имени акад. М. А. Усова. – Томск: ТПУ. – 2009. – С. 724–726.

188. Лунина, О. В. Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития / О. В. Лунина, А. С. Гладков, Н. Н. Неведрова. – Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 2009. – 316 с.

189. Ляпина, Е. Е. Экогеохимия ртути в природных средах Томского района: дис. … канд. геол.-минер. наук: 25.00.36 / Ляпина Елена Евгеньевна; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2012. – 154 с.

190. Малюга, Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений / Д. П. Малюга. – Москва: Изд-во АН СССР, 1963. – 264 с.

191. Махинов, А. Н. Эоловые формы рельефа в пойме реки Амур / А. Н. Махинов // Геоморфология. – 2017. – № 2. – С. 52–62.

192. Медведева, С. А. Экологический риск. Общие понятия, методы оценки / С. А. Медведева // XXI век. Техносферная безопасность. – 2016. – № 1 (1). – С. 67–81.

193. Межибор, А. М. Биогеохимическая характеристика сфагновых мхов и эпифитных лишайников в районах нефтегазодобывающего комплекса Томской области / А. М. Межибор, Т. С. Большунова // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – № 1. – С. 205–213.

194. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – Москва: ИМГРЭ, 1990. – 15 с.

195. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами / под ред. С. В. Григоряна. – Москва: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.

196. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Ин-т эксперим. метеорологии, МГУ им. М. В. Ломоносова; под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. – Москва: Гидрометеоиздат, 1981. – 110 с.

197. Методические указания к выполнению цикла лабораторных работ с элементами научных исследований по курсу «Математические методы в

геохимических исследованиях» для студентов специальности 08.01.04 (специализация – геология и разведка месторождений радиоактивных и редких элементов). – Томск: Изд-во ТПУ, 1994. – 38 с.

198. Методы биохимического исследования растений / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, М. И. Смирнова-Иконникова [и др.]; под ред. А. И. Крмакова. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Ленинград: Колос, 1972. – 456 с.

199. 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 ун-та. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 184–189.

200. Микроэлементы и патология щитовидной железы в Томской области / О. А. Денисова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов [и др.]. – Томск: Изд-во STT, 2011. – 190 с.

201. Михайлова, Т. А. Фитомониторинг атмосферного загрязнения в Байкальском регионе / Т. А. Михайлова, О. В. Калугина, О. В. Шергина // Сибирский экологический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 5. – С. 725–731.

202. Михальчук, А. А. Многомерный статистический анализ эколого-геохимических измерений: учебное пособие. Часть 2. Компьютерный практикум / А. А. Михальчук, Е. Г. Язиков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 102 с.

203. Моисеенко, Т. И. Эволюционные процессы в техногенных биогеохимических провинциях / Т. И. Моисеенко // Геохимия. – 2018. – № 10. – С. 945–955.

204. Москаленко, Н. Н. Биогеохимические особенности зеленых насаждений урбанизированных территорий: (на примере г. Москвы): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 04.00.13 / Москаленко Наталья Николаевна; Ин-т минерал., геохим. и кристал. редких элементов. – Москва, 1991. – 24 с.

205. Небера, Т. С. Эволюция гранитоидного магматизма Колывань-Томской складчатой зоны (по данным исследования состава Mg–Fe-слюд) / Т. С. Небера, Н. Н. Борозновская, С. И. Коноваленко // Доклады академии наук. – 2012. – Т. 442. – № 6. – С. 810–813.

206. Небера, Т. С. Типоморфизм породообразующих минералов как показатель эволюции расплава и физико-химических условий образования гранитоидов Колывань-Томской складчатой зоны: автореф. дис. … канд. геол.-минер. наук: 25.00.05 / Небера Татьяна Степановна; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2010. – 23 с.

207. Недра России: монография в 2 т. Т. 2: Экология геологической среды / под ред. Н. В. Межеловского, А. А. Смыслова. – Санкт-Петербург, Москва: Межрегиональный центр по геологической картографии, 2002. – 662 с.

208. Нестерова, А. А., Определение листовой площади тополя и ущерба, наносимого городу при обрезке тополей / А. А. Нестерова, И. А. Нестеров // Известия Омского государственного историко-краеведческого музея. – 2002. – № 9. – С. 327–329.

209. Никифорова, Е. М. Многолетняя динамика антропогенной солонцеватости почв ВАО Москвы при использовании противогололедных реагентов / Е. М. Никифорова, Н. С. Касимов, Н. Е. Кошелева // Почвоведение. – 2017. – № 1. – С. 93–104.

210. Нифонтова, М. Г. Лихено- и бриоиндикация радиоактивного загрязнения среды: автореф. дис. … д-ра биол. наук: 03.00.16 / Нифонтова Майя Гедальевна; Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2003. – 50 с.

211. Новикова, О. В. Эколого-геохимическая оценка древесной растительности городских ландшафтов (на примере гг. Москвы и Кито): автореф. дис. … канд. геогр. наук: 25.00.36 / Новикова Ольга Васильевна; Моск. гос. обл. ун-т. – Москва, 2005. – 20 с.

212. О проявленности природно-техногенных факторов по соотношению содержания тория и урана в листьях тополя на урбанизированных территориях / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская [и др.] / Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во STT, 2016. – С. 729–733.

213. Оболенский, А. А. Природные источники ртути в России / А. А. Оболенский, Н. А. Озерова, В. И. Васильев // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3. – № 1-2. – С. 11–22.

214. Одум, Ю. Экология: в 2-х т. Т.2. пер. с англ. / Ю. Одум. – Москва: Мир, 1986. – 376 с.

215. Озеленение населенных мест: справочник / В. И. Ерохина, Г. П. Жеребцова, Т. И. Вольфтруб [и др.]; под ред. В. И. Ерохиной. – Москва: Стройнздат, 1987. – 480 с.

216. Озерова, Н. А. О ртутной дегазации Земли / Н. А. Озерова // Бюллетень Московского общества испытателей природы. – 2005. – Т. 80. – Вып. 5. – С. 63.

217. Опекунова, М. Г. Биоиндикация загрязнений: учебное пособие / М. Г. Опекунова. – Санкт-Петеб́рбург: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2016. – 300 с.

218. Особенности биогеохимической миграции платины и палладия в ландшафтах южной тайги Забайкалья / А. Л. Ковалевский, О. М. Ковалевская, Э. М. Татьянкина, С. И. Прокопчук // Доклады Академии наук. – 1998. – Т. 358. – № 2. – С. 248–251.

219. Особенности распределения химических элементов в талой воде ледника Большой Актру (Горный Алтай) / Л. П. Рихванов, Ю. В. Робертус, А. В. Таловская [и др.] // Известия Томского политехнического ун-та. – 2008. – Т. 313. – № 1. – С. 97–103.

220. Особенности химического состава фитомассы некоторых дикорастущих и культивируемых древесных растений: к оценке зольного компонента / О. М. Брагина, Н. В. Власова, А. П. Кравцева [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН, 2014. – №1 (3). – С. 724 – 727.

221. Оценка методами биоиндикации техногенного воздействия на популяции *Pinus Sylvestris* L. В районе предприятия по хранению радиоактивных отходов / С. А. Гераськин, Д. В. Васильев, В. Г. Дикарев [и др.] // Экология. – 2005. – № 4. – С. 275–285.

222. Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири / М. А. Ягольницер, В. М. Соколов, А. Д. Рябцев [и др.]. // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3. – № 1-2. – С. 23–35.

223. Очерки геохимии человека: монография / Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов, Т. Н. Игнатова [и др.]. – Томск: Дельтаплан, 2015. – 377 с.

224. Павлов, И. Н. Формирование техногенных аномалий фтора в наземных экосистемах Сибири: биологическая сорбция, мониторинг, возможности снижения негативного воздействия / И. Н. Павлов // Сибирский экологический журнал. – 2014. – № 3. – С. 459–469.

225. 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.

226. Палеозойские гранитоиды южной части Вознесенского террейна (южное Приморье): возраст, вещественный состав, источники расплавов и обстановки формирования / Н. Н. Крук, В. В. Голозубов, В. И. Киселев [и др.] // Тихоокеанская геология. – 2018. – Т. 37. – № 3. – С. 32–53.

227. Панин, М. С. Листья древесных растений как биоиндикаторы загрязнения атмосферы города Семей / М. С. Панин, А. Ж. Есенжолова // Экологические системы и приборы. – 2011. – № 10. – С. 43–47.

228. Панин, М. С. Микроэлементарный состав листьев *Betula Pendula* Roth, произрастающих в горнодобывающих и урбопромышленных ландшафтах восточного Казахстана / М. С. Панин, Д. С. Жилкишинова, А. Ж. Есенжолова // Экология урбанизированных территорий. – 2012. – № 3. – С. 75–81.

229. Папина, Т. С. Влияние региональных атмосферных процессов на формирование слоев пылевого загрязнения в ледниковых отложениях г. Белуха / Т. С. Папина, Н. В. Фролова, Г. С. Зинченко // Метеорология и гидрология. – 2007. – № 3. – С. 93–99.

230. Пережогин, А. Н. Гигиеническая оценка качества окружающей среды в городе Шелехов (Иркутской области) / А. Н. Пережогин, Н. П. Сафронов // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. – 2013. – № 3 (91). – С. 109–113.

231. Перельман, А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман. – Москва: Высш. школа, 1975. – 342 с.

232. Перельман, А. И. Геохимия / А. И. Перельман. – Москва: Высш. школа, 1989. – 528 с.

233. Перельман, А. И. Взаимосвязь учения о биогеохимических провинциях и геохимии ландшафта: труды биогеохимической лаборатории. – Т. 23. Проблемы биогеохимии и геохимической экологии / А. И. Перельман. – Москва: Наука, 1999. – С. 115–133.

234. Перемитина, Т. О. Комплексный подход к оценке состояния окружающей среды / Т. О. Перемитина // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24. – № 10. – С. 920–923.

235. Перемитина, Т. О. Комплексный подход к анализу состояния окружающей среды / Т. О. Перемитина, И. Г. Ященко // Оптика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 27. – № 8. – С. 752–755.

236. Перминова, Т. А. Бром в компонентах природной среды Томской области и оценка его токсичности: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Перминова Татьяна Анатольевна; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. – Томск, 2017. – 22 с.

237. Петрунина, Н. С. Геохимическая экология растений в условиях полиметаллических биогеохимических провинций: проблемы биогеохимии и геохимической экологии / Н. С. Петрунина, В. В. Ермаков, О. В. Дегтярёва. – Москва: Наука, 1999. – С. 226–253.

238. Питулько, В. М. Вторичные ореолы рассеяния в криолитозоне / В. М. Питулько. – Ленинград: Недра, 1977. – 197 с.

239. Подходы к ликвидации накопленного экологического вреда окружающей среде в районе бывшего Акташского ртутного рудника (Республика Алтай) / Ю. В. Робертус, Р. В. Любимов, А. В. Кивацкая, В. А. Ситникова // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – № 2. – С. 34–40.

240. Поликарпочкин, В. В. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых / В. В. Поликарпочкин, Р. Т. Поликарпочкина. – Москва: Наука, 1964. – 106 с.

241. Полынов, Б. Б. О геологической роли организмов / Б. Б. Полынов // Вопросы географии. – 1953. – № 33. – С. 45–64.

242. Попова, Л. Ф. Комплексная эколого-химическая оценка и нормирование качества почвенно-растительного покрова городских экосистем (на примере Архангельска): автореф. дис. … д-ра биол. наук: 03.02.08 / Попова Людмила Федоровна; Петрозавод. гос. ун-т. – Петрозаводск, 2015. – 34 с.

243. Приваленко, В. В. Техногенная геохимия и биогеохимия городов Нижнего Дона: дис. … д-ра биол. наук: 04.00.03 / Приваленко Валерий Владимирович: МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва, 1994. – 325 с.

244. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду / В. П. Ковалев, С. В. Мельгунов, Ю. М. Пузанков, В. П. Раевский. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996. – 162 с.

245. Прокачева, В. Г. Дальневосточный федеральный округ России. Загрязненные земли по районам, городским поселениям и в речных водосборах / В. Г. Прокачева, В. Ф. Усачев. – Санкт-Петербург: Лема, 2011. – 110 с.

246. Прохоров, Б. Б. Экология человека: учебник для студ. высш. учеб. заведений / Б. Б. Прохоров. – 5-е изд. – Москва: Издательский центр Академия, 2010. – 320 с.

247. Процесс загрязнения общей ртутью кроны деревьев и оценка её сезонного накопления на условно-чистой и урбанизированной территориях / В. П. Зволинский, В. А. Андрианов, Л. И. Ермакова, Е. Г. Булаткина // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. – 2015. – № 3 (39). – С. 26–29.

248. Птицын, А. Б. Теоретическая геохимия / А. Б. Птицын; отв. ред. И. Д. Рябчиков; Ин-т природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН. – Новосибирск: Академическое изд-во Гео, 2006. – 180 с.

249. Птицын, А. Б. Геохимия биосферы: учеб. пособие / А. Б. Птицын. –Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2013. – 238 с.

250. Пугач, Л. И. Энергетика и экология: Учебник / Л. И. Пугач. – Новосибирск: Изд-во НТГУ, 2003. – 504 с.

251. Путилова, А. А. Территориальный анализ взаимосвязей заболеваемости злокачественными новообразованиями населения Алтайского края с факторами окружающей среды: автореферат дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.36 / Путилова Александра Александровна; Ин-т вод. и экол. проблем СО РАН. – Барнаул, 2007. – 23 с.

252. Радиоактивные элементы в окружающей среде / Л. П. Рихванов, С. И. Арбузов, Н. В. Барановская [и др.] // Известия Томского политехнического ун-та. – 2007. – Т. 311. – №1. – С.128– 136.

253. 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.

254. 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.

255. Радомская, В. И. Макрокомпонентный состав снежного покрова г. Благовещенска / В.И. Радомская, Д.В. Юсупов, Л.М. Павлова // Вода: химия и экология. – 2014. – № 8. – С. 95–103.

256. Рапута, В. Ф. Модели реконструкции полей длительных выпадений аэрозольных примесей / В. Ф. Рапута // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 20. – № 6. – С. 506–511.

257. Рапута, В. Ф. Экспериментальные и численные исследования загрязнения тяжёлыми металлами территории г. Новосибирска / В. Ф. Рапута, Д. В. Юсупов, Л. А. Дорохова // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2021.

258. Распределение редких земель в литосфере и космосе: пер. с англ. / Л. А. Хэскин, Ф. А. Фрей, Р. А. Шмитт, Р. Х. Смит. – Москва: Мир, 1968. – 187 с.

259. 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.

260. Регионы и города России: интегральная оценка экологического состояния / Н. С. Касимов, В. Р. Битюкова, С. М. Малхазова [и др.]; под ред. Н. С. Касимова. – Москва: ИП Филимонов М.В., 2014. – 560 с.

261. Рихванов, Л. П. Дендрорадиография как метод ретроспективной оценки радиоэкологической ситуации / Л. П. Рихванов, Т. А. Архангельская, Ю. Л. Замятина. – Томск: Дельтоплан, 2015. – 148 с.

262. Рихванов, Л. П. Изучение уровня и динамики накопления делящихся радионуклидов в годовых кольцах деревьев / Л. П. Рихванов, Т. А. Архангельская, В. Д. Несветайло // Геохимия. – 2002. – № 11. – С. 1238–1245.

263. Рихванов, Л. П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии / Л. П. Рихванов. – Томск: Изд-во ТПУ, 1997. – 384 с.

264. Робертус, Ю. В. Особенности ртутного загрязнения окружающей среды в районе Акташского горно-металлургического предприятия (Республика Алтай) / Ю. В. Робертус, А. В. Пузанов, Р. В. Любимов // География и пририрородные ресурсы. – 2015. – № 3. – С. 48–55.

265. Робертус, Ю. В. Дендрогеохимическая индикация трансграничных переносов экотоксикантов на территорию Алтая / Ю. В. Робертус, Л. П. Рихванов, Р. В. Любимов // Известия Томского политехнического ун-та. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 173–177.

266. Робертус, Ю. В. Новые данные о трансграничном переносе загрязняющих веществ на территорию Алтая / Ю. В. Робертус // Проблемы региональной экологии. – 2010. – № 5. – С. 27–31.

267. Робертус, Ю. В. О проблеме трансграничного переноса отходов предприятий Восточного Казахстана на территорию Алтая / Ю. В. Робертус, Л.

П. Рихванов, А. В. Пузанов // Мир науки, культуры, образования. – 2010. – №4 (23). – С. 287–289.

268. Рожков, А. С. Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья / А. С. Рожков, Т. А. Михайлова; отв. ред. А. С. Исаев. – Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1989. – 155 с.

269. Ртуть в листьях тополя на урбанизированных территориях юга Сибири и Дальнего Востока / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, Ю. В. Робертус [и др.] // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22. – № 12. – С. 56–62.

270. Ртуть в листьях тополя на территории Калининской промышленной зоны г. Новосибирска / Д. В. Юсупов, Е. Е. Ляпина, Е. М. Турсуналиева, В. В. Осипова // Сибирский экологический форум «Эко-ВООМ»: Национальная научно-практическая конференция с международным участием «Экологические проблемы региона и пути их решения»: сб. материалов (Омск, 13 –15 октября 2016 г.). – Омск: Литера, 2016. – С. 403–408.

271. Ртуть в окружающей среде Южного Прибайкалья / Н. А. Китаев, В. И. Гребенщикова, Э. Е. Лустенберг [и др.] // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2008. – № 6. – С. 517–530.

272. Рунова, Е. М. Влияние фтористых соединений на состояние городской растительности / Е. М. Рунова, Л. В. Аношкина, Г. А. Аверина // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – № 2(14). – С.126–129.

273. Рыбкина, И. Д. Концепция качества жизни в геоэкологическом пространстве Сибири / И. Д. Рыбкина. – Барнаул: Институт водных и экологических проблем СО РАН, 2013. – 102 с.

274. Рыбкина, И. Д. Геоэкологические оценки качества жизни населения сибирских регионов / И. Д. Рыбкина // Геополитика и экогеодинамика регионов. – 2014. – Т. 10. – № 2. – С. 753–757.

275. Сибиркина, А. Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в сосновых борах Семипалатинского Прииртышья: дис. … д-ра биол. наук: 03.02.08 / Сибиркина Альфира Равильевна; Омский гос. пед. ун-т. – Омск, 2014. – 496 с.

276. Содержание ртути в эпифитных лишайниках на территории республики Крым / А. М. Богданова, Т. С. Большунова, Н. В. Барановская, Н. А. Осипова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 7. – С. 93–103.

277. Состав атмосферы над Северной Евразией: эксперименты TROICA / Н. Ф. Еланский, И. Б. Беликов, Е. В. Березина [и др.]; под ред. Н. Ф. Еланского. – Москва: Агроспас, 2009. – 80 с.

278. Современный эоловый морфолитогенез: изученность, региональные проявления / Н. С. Евсеева, Е. Г. Язиков, З. Н. Квасникова [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 11. – С. 96–107.

279. Соколов, С. В. Структуры аномальных геохимических полей и прогноз оруденения / С. В. Соколов. – Санкт-Петербург: Наука, 1998. – 154 с.

280. Солнцева, Н. П. Техногенные потоки и ландшафтно-геохимические барьеры. Исследование окружающей среды геохимическими методами / Н. П. Солнцева, Н. С. Касимов. – Москва, 1982. – 214 с.

281. Солодухина, М. А. Биогеохимические особенности поведения мышьяка в системе технозем – тополь душистый (*Populus suaveolens* Fischer) в антропогенных ландшафтах Шерловогорского рудного района (Забайкальский край) / М. А. Солодухина // Вестник Красноярского государственного аграрного ун-та. – 2013. – № 7. – С. 195– 199.

282. Соловов, А. П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых: учебник / А. П. Соловов. – Москва: Недра, 1985. – 294 с.

283. Соловов, А. П. Геохимические методы поисков рудных месторождений / А. П. Соловов, А. А. Матвеев. – Москва: Издательство МГУ, 1985. – 232 с.

284. Сорокина, О. И. Тяжелые металлы в ландшафтах г. Улан-Батора: дис. … канд. геогр. наук: 25.00.23 / Сорокина Ольга Игоревна; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2013. – 144 с.

285. Спектральная отражательная способность снежного покрова. Каталог спектральных коэффициентов яркости снежного покрова в естественном состоянии и при искусственном запылении его поверхности / В. Ф. Усачев, Д. Олоншек, В.Г. Прокачева, Т. Гютнер. – Ленинград: ГГИ (ФОЛ ВНИГЛ), 1988. – 92 с.

286. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы / Ю. А. Ткачев, Я. Э. Юдович, Ю. Н. Приходько, В. Ф. Бушуев. – Ленинград: Наука, 1975. – 232 с.

287. Степанов, В. А. Экологические последствия складирования ртутьсодержащих отходов золотодобычи в пос. Соловьевск (Амурская область) / В. А. Степанов, Д. В. Юсупов, В. И. Радомская // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2003. – Т. 22. – № 5. – С. 540–545.

288. Столярова, О. О. Обоснование состава и структуры литейных антифрикционных алюминиевых сплавов, легированных легкоплавкими металлами: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.04, 05.16.01 / Столярова Ольга Олеговна; Нац. исслед. технол. ун-т. – Москва, 2016. – 217 с.

289. Страховенко, В. Д. Распределение ртути в компонентах окружающей среды Сибири / В. Д. Страховенко, И. Н. Маликова, Б. Л. Щербов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 1. – С. 117–123.

290. Судыко, А. Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронно-активационным методом // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции / А. Ф. Судыко. – Томск: STT, 2016. – С.620–624.

291. Сухарева, Т. А. Элементный состав листьев древесных растений в условиях техногенного загрязнения / Т. А. Сухарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – №. 3. – С. 369–376.

292. Тайсаев, Т. Т. Геохимия таежно-мерзлотных ландшафтов и поиски рудных месторождений / Т. Т. Тайсаев. – Новосибирск: Наука, 1981. – 137 с.

293. Тайсаев, Т. Т. Концентрация золота в ягеле на золоторудных полях гольцовых ландшафтов / Т. Т. Тайсаев, И. М. Константинова // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 302. – № 3. – С. 706–709.

294. Таусон, Л. В. Оценка информативности биогеохимического опробования при поисках полей концентрирования золота / Л. В. Таусон, Н. А. Китаев, Р. И. Жукова // Доклады Академии наук. – 1980. – Т. 251. – №2. – С. 460–463.

295. Таций, Ю. Г. Экогеохимия ртути в зоне действия выбросов медеплавильного комбината «Карабашмедь» / Ю. Г. Таций, В. Н. Удачин, П. Г. Аминов // Геохимия. – 2017. – № 10. – С. 942–953.

296. Таций, Ю. Г. Метод термодесорбции как способ определения твердофазных форм ртути. Реальные возможности / Ю. Г. Таций // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: материалы Международного симпозиума. – Москва: ГЕОХИ РАН, 2010. – С. 31–37.

297. Ташекова, А. Ж. Использование листьев растений как биогеохимических индикаторов состояния городской среды / А. Ж. Ташекова, А. С. Торопов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 5. – С. 114–124.

298. Тентюков, М. П. Экогеохимия районов промышленного освоения Большеземельской тундры и Ямала: дис. … д-ра геол.-минер. наук: 25.00.36 / Тентюков Михаил Пантелеймонович; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. – Сыктывкар, 2016. – 336 с.

299. Теоретические основы биогеохимической экспертизы окружающей среды / П. В. Ивашов, Ф. С. Кот, А. П. Неудачин [и др.]. – Владивосток; Хабаровск: Дальнаука, 1998. – 158 с.

300. Терехов, В. Я. Минералогия и геохимия урана: учебное пособие / В. Я. Терехов. – Москва: Изд-во МГРИ, 1978. – 80 с.

301. Территориальные особенности распределения ртути в эпифитных лишайниках Крымского полуострова / А. М. Богданова, Е. В. Евстафьева, Н. В.

Барановская [и др.] // Вестник Томского государственного ун-та. Биология. – 2020. – № 50. – С. 135–156.

302. Тимофеев, И. В. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах и древесных растениях зоны влияния Джидинского W-Mo (Россия) и Эрдэнэтского Cu-Mo (Монголия) комбинатов: дис. … канд. геогр. наук: 25.00.23 / Тимофеев Иван Вячеславович; Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2016. – 210 с.

303. Ткалич, С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений / С. М. Ткалич. – Москва: Госгеолиздат, 1953. – 22 с.

304. Ткалич, С. М. Фитогеохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых / С. М. Ткалич. – Ленинград: Недра, 1970. – 174 с.

305. Торлопова, Н. В. Химический состав хвои сосны обыкновенной в условиях аэротехногенного загрязнения Сыктывкарского лесопромышленного комплекса / Н. В. Торлопова, Е. А. Робакидзе // Сибирский экологический журнал. – 2012. – № 3. – С. 415–22.

306. Торопов, А. В. Последствия гонки ядерных вооружений для реки Томи без ширмы секретности и спекуляций: научное издание. – Томск: Дельтаплан, 2010. – 168 с.

307. Трошин, Ю. П. Условия формирования рудно-геохимической специализации современных гидротерм Байкальской рифтовой зоны / Ю. П. Трошин, И. С. Ломоносов, Н. Н. Брюханова // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – № 3. – С. 226–234.

308. Трубина, Л. К. Экологическая составляющая рейтингов городов / Л. К. Трубина, О. А. Беленко, И. И. Бочкарева // ИНТЕРЭКСПО Гео-СИБИРЬ. – 2020. – Т. 4. – № 2. – С. 3–10.

309. Тютиков, С. Ф. Биогеохимическая индикация: современное состояние и перспективы развития / С. Ф. Тютиков // Геохимия. – 2017. – № 10. – С. 907–916.

310. Тютюнник, Ю. Г. Техногенез урана / Ю. Г. Тютюнник. – Чернобыль: 1996. – 88 с.

311. 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.

312. Удачин, В. Н. Геохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала / В. Н. Удачин, П. Г. Аминов, К. А. Филиппова. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 252 с.

313. 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.

314. Уткин, А. И. Площадь поверхности лесных растений. Сущность. Параметры. Использование / А. И. Уткин, Л. С. Ермолова, И. А. Уткина. – Москва: Наука, 2008. – 292 с.

315. Уфимцева, М. Д. Оценка экологического состояния центрального района Санкт-Петербурга на основе экофитоиндикации / М. Д. Уфимцева, Н. В. Терехина // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2017. – Т. 62. – № 2. – С. 209–217.

316. Уфимцева, М. Д. Фитоиндикация экологического состояния урбогеосистем Санкт-Петербурга / М. Д. Уфимцева, Н. В. Терехина. – Санкт-Петербург: Наука, 2005. – 339 с.

317. Уфимцева, М. Д. Закономерности накопления химических элементов высшими растениями и их реакции в аномальных биогеохимических провинциях / М. Д. Уфимцева // Геохимия. – 2015. – № 5. – С. 450–465.

318. Факторы, влияющие на поступление тяжелых металлов в растения / И. А. Шильников, Л. А. Лебедева, С. Н. Лебедев [и др.] // Агрохимия. – 1994. – №10. – С. 94–101.

319. Фархутдинов, И. М. Геоэкологические факторы распространенности онкопатологии на примере Республики Башкортостан / И.

М. Фархутдинов, Л. М. Фархутдинова, Л. Н. Белан // Разведка и охрана недр. – 2019. – № 4. – С. 52–56.

320. Филимоненко, Е. А. Особенности вещественного состава пылевых атмосферных выпадений в зоне воздействия предприятий топливно-энергетического комплекса (на примере Томской ГРЭС-2) / Е. А. Филимоненко, А. В. Таловская, Е. Г. Язиков // Оптика атмосферы и океана. – 2012. – № 10. – С. 896–901.

321. Фомин, Б. И. Исследование миграции ртути и кадмия в системе атмосфера – растение – почва с использованием изотопно-трассерных экспериментов в многоотсековых экостатах / Б. И. Фомин, И. Я. Николишин, Г. Н. Вороненая // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – 1992. – Т. 14. – С. 103–118.

322. 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.

323. Формы нахождения ртути в твердом стоке и донных наносах бассейна р. Катунь / В. Л. Таусон, В. С. Зубков, Г. В. Калмычков, В. И. Меньшиков // Геология и геофизика. – 1995. – Т. 36. – № 2. – С. 115–121.

324. Форрестер, Д. Мировая динамика / Д. Форрестер. – Москва: Наука, 1978. –168 с.

325. Фракционирование редкоземельных элементов в реках Восточного и Южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий / О. В. Чудаев, Г. А. Челноков, И. В. Брагин [и др.] // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 6. – С. 34-44.

326. Фролова, Т. А. Понятие «город» в законодательстве субъектов Российской Федерации об административно-территориальном делении // Пролог: журнал о праве. – 2016. – № 3. – С. 1–5.

327. Фурсов, В. З. Загрязнение компонентов среды Москвы ртутью и другими химическими элементами / В. З. Фурсов // Разведка и охрана недр. – 2012. – № 7. – С. 13–17.

328. Халафян, А. А. Statistica 6. Статистический анализ данных: учебник / А. А. Халафян. – Москва: Изд-во Бином, 2007. – 512 с.

329. Хачумова, К. Г. Болезнь Кашина-Бека: диагностика, дифференциальный диагноз / К. Г. Хачумова, К. А. Лыткина, Е. Ю. Ильина // Вестник Российского государственного медицинского университета. – 2010. – № 6. – С. 15–19.

330. Химический состав атмосферных аэрозолей над акваторией оз. Байкал / Л. П. Голобокова, У. Г. Филиппова, И. И. Маринайте [и др.] // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – № 3. – С. 236–241.

331. Царев, А. П. Сортоведение тополя / А. П. Царев – Воронеж: ВГУ, 1986. – 152 с.

332. Чеглаков, В. В. Совершенствование технологии выплавки автоматных алюминиевых сплавов с целью получения литых заготовок с заданными структурой и свойствами: диссертация ... канд. тех. наук: 05.16.04 / Чеглаков Владимир Викторович; Сибирский федеральный университет. – Красноярск, 2019. – 123 с.

333. Черненькая, Е. В. Плутоний в некоторых типах травянистой и кустарничковой растительности юга Западной Сибири / Е. В. Черненькая, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-5. – С. 984– 991.

334. Черенцова, А. А. Оценка воздействия золоотвалов на окружающую среду: на примере Хабаровской ТЭЦ-3: автореферат дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Черенцова Анна Александровна; Дальневост. федер. ун-т. – Владивосток, 2013. – 22 с.

335. Черепанов, А. А. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ (результаты лабораторных и полупромышленных испытаний) / А.

А. Черепанов, В. Т. Кардаш // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2009. – №2. – С. 98–115.

336. Черепанов, А. А. Благородные металлы в золошлаковых отходах Дальневосточных ТЭЦ / А. А. Черепанов // Тихоокеанская геология. – 2008. – Т.27. – №2. – С. 16–28.

337. Численный анализ пространственного распределения ртути в листьях тополя г. Барнаула / В. Ф. Рапута, Д. В. Юсупов, Т. В. Ярославцева [и др.] // XII Сибирское совещание и школа молодых ученых по климатоэкологическому мониторингу: тезисы докладов российской конференции / под ред. М. В. Кабанова. – Томск, 2017. – С. 229–230.

338. Шаймарданова, Б. Х. Оценка качества урбанизированных территорий (на примере г. Павлодара) и прогнозирование экологической безопасности среды обитания: автореф. дис. … д-ра биол. наук: 03.00.16 / Шаймарданова Ботагоз Хасымовна; Институт микробиологии и вирусологии РК. – Алматы, 2010. – 42 с.

339. Шатков, Г. А. Стрельцовский тип урановых месторождений / Г. А. Шатков // Региональная геология и металлогения. – № 63. – 2015. – С. 85–96.

340. Шахова, Т. С. Влияние нефтеперерабатывающих заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий по данным изучения снегового покрова (на примере гг. Омск, Ачинск, Павлодар): дис… канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Шахова, Татьяна Сергеевна; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. – Томск, 2018. – 192 с.

341. Шахова, Т. С. Эколого-геохимические особенности снежного покрова (твердой фазы) в районах размещения нефтеперерабатывающих заводов (г. Омск, Ачинск, Павлодар) / Т. С. Шахова, А. В. Таловская, Е. Г. Язиков // Вопросы естествознания. – 2018. – № 4 (18). – С. 125–130.

342. Шестаков, Ю. Г. Математические методы в геологии: учебное пособие для студентов геологических специальностей / Ю. Г. Шестаков. – Красноярск: Красноярский государственный технический ун-т, 1988. – 208 с.

343. Шоу, Д. М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород / Д. М. Шоу / перевод с фр. В. А. Галибина; под ред. Ю. К. Буркова. – Ленинград: Недра. Ленингр. отд-ние, 1969. – 207 с.

344. Шумилова, Л. П. Оценка экологического состояния почв и воздушной среды г. Благовещенска: автореф. дис. … канд. биол. наук: 03.02.08 / Шумилова Людмила Павловна; Дальневост. федер. ун-т. – Владивосток, 2012. – 20 с.

345. Шушкевич, Н. И. Влияние свинцового производства на популяцию населения промышленного города: автореферат дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.16 / Шушкевич Нина Ивановна; Рос. ун-т дружбы народов. – Москва, 2007. – 41 с.

346. Экогеохимия ртути в природных средах и техногенных объектах района Акташского ГМП (Республика Алтай) / Ю. В. Робертус, А. В. Пузанов, Р. В. Любимов, И. А. Архипов // Мир науки, культуры, образования. – 2010. – № 2. – С. 280–282.

347. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО «Новосибирский завод химконцентратов») / А. Г. Владимиров, А. В. Бабушкин, И. М. Белозеров [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 531–542.

348. Экологические функции литосферы / В. Т. Трофимов, Д. Г. Зилинг, Т. А. Барабошкина [и др.]. – Москва: Изд-во МГУ, 2000. – 432 с.

349. Экология города / под ред. Н. С. Касимова, А. С. Курбатовой, В. Н. Башкина. – Москва: Научный мир, 2004. – 624 с.

350. Эколого-геохимическая оценка состояния древесной растительности в г. Улан-Батор (Монголия) / Н. С. Касимов, Н. Е. Кошелева, О. И. Сорокина [и др.] // Аридные экосистемы. – 2011. – Т. 17. – № 4 (49). – С. 14–31.

351. Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия: сборник научных статей / отв. ред. Э. К. Буренков, Н. Ф. Челищев. – М.: ИМГРЭ, 1990. – 162 с.

352. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л. П. Рихванов, Е. Г. Язиков, Ю. И. Сухих [и др.]. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 216 с.

353. Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска / Э. К. Буренков, Е. П. Янин, С. А. Кижапкин [и др.]. – Москва: ИМГРЭ, 1993. – 116 с.

354. Экспериментальное исследование и численный анализ распространения ртути в окрестностях Новосибирского завода химконцентратов / В. Ф. Рапута, Д. В. Юсупов, Т. В. Ярославцева [и др.] // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2018. – Т. 2. – № 4. – С. 48–58.

355. Элементный состав листвы тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем / Л. П. Рихванов, Д. В. Юсупов, Н. В. Барановская, А. Р. Ялалтдинова // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 6. – С. 58–63.

356. 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.

357. 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.

358. Юдович, Я. Э. Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: Изд-во Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. – 409 с.

359. Юдович, Я. Э. Ценные элементы-примеси в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: УРО РАН, 2006. – 538 с.

360. 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.

361. Язиков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореферат дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Язиков, Егор Григорьевич; Том. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Томск, 2006. – 47 с.

362. Язиков, Е. Г. Радиоэкологическая оценка территории на основе изучения атмосферных пылевых выпадений методом осколочной радиографии / Е. Г. Язиков, А. В. Таловская // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2013. – № 5. – С. 57–61.

363. Язиков, Е. Г. Минералогия техногенных образований: учебное пособие / Е.Г. Язиков, А. В. Таловская, Л. В. Жорняк. – Москва: Изд-во Юрайт, 2017. – 159 с.

364. Ялалтдинова, А. Р. Влияние выбросов промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска на формирование элементного состава листьев тополя / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Вестник Иркутского государственного технического ун-та. – 2014. – № 2 (85). – С. 108–113.

365. Ялалтдинова, А. Р. Элементарный состав растительности как индикатор техногенного воздействия на территории г. Усть-каменогорска : автореф. дис. … канд. геол.-минер. наук: 25.00.36 / Ялалтдинова Альбина Рашидовна; Нац. исслед. Том. политехн. ун-т. – Томск, 2015. – 21 с.

366. Янин, Е. П. Ртуть в окружающей среде промышленного города / Е. П. Янин. – Москва: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.

367. Янин, Е. П. Коррозия как источник загрязнения окружающей среды / Е. П. Янин. – Москва: Изд-во НП АРСО, 2020. – 112 с.

368. Янченко, Н. И. Распределение фтора в зоне влияния алюминиевого завода / Н. И. Янченко, А. Н. Баранов, В. Л. Макухин // Экология и промышленность России. – 2008. – № 6. – С. 22–25.

369. Янченко, Н. И. Управление экологической безопасностью промышленных производств на основе исследования распределения компонентов выбросов в атмосферных выпадениях: диссертация ... д-ра тех. наук: 03.02.08 / Янченко Наталья Ивановна; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – Иркутск, 2012. – 352 с.

370. Alagic, S. C. Bioaccumulation of arsenic and cadmium in birch and lime from the Bor region / S. C. Alagic, S. S. Serbula, S. B. Tosic, [et al.] // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. – 2013. – № 65(4). – P. 671–682.

371. Allander, E. Kashin-Beck disease. An analysis of research and public health activities based on a bibliography 1849–1992 / E. Allander // Scandinavian Journal of Rheumatology. – 1994. – V ol. 23. – P. 1–36.

372. Alotaibi, M. D. Assessing the response of five tree species to air pollution in Riyadh City, Saudi Arabia, for potential green belt application / M. D. Alotaibi, B. H. Alharbi, M. A. Al-Shamsi, [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 29156–29170.

373. Alves, C. A. Chemical profiling of PM_{10} from urban road dust / C. A. Alves, M. Evtyugina, A. M. P. Vicente, [et al.] // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 634. – P. 41–51.

374. Anicic, M. Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (Aesculus hippocastanum and Tilia spp.) / M. Anicic, T. Spasic, M. Tomasevic, [et al.] // Ecological Indicators. – 2011. – № 11. – P. 824–830.

375. Anjos, T. B. O. Sensibility of *Spondias purpurea* L. (Anacardiaceae) exposed to fluoride-simulated fog / T. B. O. Anjos, E. Louback, A. A. Azevedo, L. S. Campos // Ecological Indicators. – 2018. – Vol. 90. – P. 154–163.

376. Arbuzov, S. I. Comments on the geochemistry of Rare-Earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan) / S. I. Arbuzov, S. S. Il'enok, I. Y.

Chekryzhov [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2019. – Vol. 206. – P. 106–120.

377. Arbuzov, S. I. Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran) / S. I. Arbuzov, A. V. Volostnov, A. M. Mezhibor [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2014. – Vol. 125. – P. 22–35.

378. Arbuzov, S. I., Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia) / S. I. Arbuzov, A. V. Volostnov, L. P. Rikhvanov [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2011. – Vol. 86. – № 4. – P. 318–328.

379. Assad, M. Mercury uptake into poplar leaves / M. Assad, J. Parelle, D. Cazaux [et al.] // Chemosphere. – 2016. – Vol. 146. – P. 1–7.

380. Associations between selenium content in hair and Kashin-Beck disease / Keshan disease in children in northwestern China: a prospective cohort study / H. Liu, F. Yu, W. Shao [et al.] // Biological Trace Element Research. – 2018. – Vol. 184. – P. 16–23.

381. Baslar, S. Trace element biomonitoring by leaves of Populus nigra L. from Western Anatolia, Turkey / S. Baslar, Y. Dogan, N. Yenil, S. Karagoz, H. Bag // Journal of Environmental Biology. – 2005. – № 26. – P. 665–668.

382. Baunthiyal, M. Accumulation of fluoride by plants: potential for phytoremediation / M. Baunthiyal, S. Ranghar // Clean – Soil, Air, Water. – 2015. – Vol. 43(1). – P. 127–132.

383. Baunthiyal, M. Response of three semi-arid plant species to fluoride; consequences of chlorophyll Florescence / M. Baunthiyal, V. Sharma // International Journal of Phytoremediation. – 2014. – Vol. 16. – P. 397–414.

384. Bell, M. L. Assessment of the health impacts of particulate matter characteristics / M. L. Bell // Health Effects Institute. – 2012. – Vol. 161. – P. 5–38.

385. Bolshunova, T. Biogeochemical characteristics of epiphitic lichen *Lobaria Pulmonaria* of the Barguzin nature reserve (the Republic of Buryatia, Russia)

/ T. Bolshunova, L. Rikhvanov, A. Mezhibor [et al.] // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. – 2018. – T. 26. – № 2. – P. 120–127.

386. Bratec, T. Towards integrating toxicity characterization into environmental studies: case study of bromine in soils / T. Bratec, N. Kirchhübel, N. Baranovskaya [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – № 26. – P. 19814–19827.

387. Brooks, R. R. Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration / R. R. Brooks. – New York: Harper a Row, 1972. – 290 p.

388. Bulatov, V. I. Nuclear resource management and radioactive pollution in Russia / V. I. Bulatov // Geography and Natural Resources. – 2015. – V. 36. – № 2. – P. 116-123.

389. Carr, H. S. Mutagenicity of derivatives of the flame retardant tris (2.3-dibromopropyl) phosphate: halogenated-propanols / H. S. Carr, H. S. Rozenkranz // Mutation Research. – 1978. – Vol. 57(7). – P. 381–384.

390. Celo, V. Concentration and source origin of lanthanoids in the Canadian atmospheric particulate matter: a case study / V. Celo, E. Dabek-Zlotorzynska, J. Zhao, D. Bowman // Atmospheric Pollution Research. – 2012. – Vol. 3. – P. 3270–3278.

391. Censi, P. Rare earths and trace elements contents in leaves: a new indicator of the composition of atmospheric dust / P. Censi, F. Cibella, E. E. Falcone [et al.] // Chemosphere. – 2017. – Vol. 169. – P. 342–350.

392. Clackett, S. P. 400-Year Record of Atmospheric Mercury from Tree-Rings in Northwestern Canada / S. P. Clackett, T. J. Porter, I. Lehnherr // Environmental Science & Technology. – 2018. – Vol. 52 (17). – P. 9625–9633.

393. Chen, J. A novel calcium-dependent protein kinase gene from Populus euphratica, confers both drought and cold stress tolerance / J. Chen, B. Xue, X. Xia, W. Yin // Biochemical and Biophysical Research Communications. – 2013. – Vol. 441. – P. 630–636.

394. DIFFRACplus. v15.0: EVA, User’s manual. Bruker AXS. – Karlsruhe, Germany, 2009.

395. Dai, Q. Atmospheric signature and potential sources of rare earth elements in size-resolved particulate matter in a megacity of China / Q. Dai, L. Li, T. Li [et al.] // Aerosol and Air Quality Research. – 2016. – Vol. 16. – P. 2085–2095.

396. Death, C. Dental fluorosis and skeletal fluoride content as biomarkers of excess fluoride exposure in marsupials / C. Death, G. Coulson, U. Kierdorf [et al.] // Science of the Total Environment. – 2015. – Vol. 533. – P. 528–541.

397. Divan Junior, A. M. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum*, cv. Coloniao / A. M. Divan Junior, M. A. Oliva, C. A. Martinez, J. Cambraia // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2007. – Vol. 67. – P. 247–253.

398. Du, B. Selenium status of children in Kashin-Beck disease endemic areas in Shaanxi, China: assessment with mercury / B. Du, J. Zhou // Environmental Geochemistry and Health. – 2018. – Vol. 40. – P. 903–913.

399. Du, L. Using PM2.5 lanthanide elements and nonparametric wind regression to track petroleum refinery FCC emissions / L. Du, J. Turner // Science of the Total Environment. – 2015. – Vol. 529. – P. 65–71.

400. Duplaya, J. Geogenic versus anthropogenic geochemical influence on trace elements contents in soils from the *Milazzo Peninsula* / J. Duplaya, K. Semhi, M. Meya [et al.] // Chemie der Erde (Geochemistry). – 2014. – Vol. 74. – P. 691–704.

401. Dunn, C. E. Application of biogeochemical methods to mineral exploration in the boreal forests of central Canada / C. E. Dunn. – Saskatchewan: Geological Survey Regina, Canada, 1984. – P. 134–49.

402. Eby, N. The smelters and the tree – an environmental story / N. Eby // Geology Today. – 2020. – Vol. 36. – Is. 2. – P. 59–63.

403. Elias, M. S. Rare earth elements (REEs) as pollution indicator in sediment of Linggi River, Malaysia / M. S. Elias, S. Ibrahim, K. Samudin [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2019. – Vol. 151. – P. 116–123.

404. Fang, L. Comparative study on susceptibility to 1-brompropane in three mice strains / L. Fang, I. Sahoko, M.S. Sheik [et al.] // Toxicological Sciences. – 2009. – Vol. 112(1). – P. 100–120.

405. Fabijańczyk, P. Towards magnetometric characterization of soil pollution with rare-earth elements in industrial areas of Upper Silesian Industrial Area, Southern Poland / P. Fabijańczyk, J. Zawadzki, T. Magiera // Environmental Earth Sciences. – 2019. – Vol. 78(12). – P. 352.

406. Fantke, P. USEtox® 2.0, Documentation version 1, 2017. – P. 1–208.

407. Fen, H. Melatonin pretreatment attenuales 2-bromopropane – induced testicular toxicity in rats / H. Fen, N. Huan, X. QianQuan [et al.] // Toxicology. – 2009. – Vol. 256(1–2). – P. 75–82.

408. Fordyce, F. M. Fluorine: human health risks / F. M. Fordyce // Encyclopedia of environmental health. – 2011. – P. 776–785.

409. Fornasiero, R. B. Phytotoxic effects of fluorides / R. B. Fornasiero // Plant Science. – 2001. – Vol. 161. – P. 979–985.

410. Garrec, J. P. Fluoride absorption by the root and foliar tissues of horse bean (*Vicia faba minor*; calciole) and lupine (*Lupinus luteus*; calcifuge) / J. P. Garrec, L. Letoureneur // Fluoride, 1983. – Vol. 14. – P. 30–38.

411. Gao, Y. Assessment of background levels and pollution sources for arsenic and fluoride in the phreatic and confined groundwater of Xi'an city, Shaanxi, China / Y. Gao, H. Qian, H. Wang [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 34702–34714.

412. Gorka, M. *Populus nigra Italica* Leaves as a valuable tool for mineralogical and geochemical interpretation of inorganic atmospheric aerosols' genesis / M. Gorka, W. Bartz, A. Skuridina, A. Potysz // Atmosphere. – 2020. – Vol. 11. – P. 1126.

413. Guo, X. Selenium and Kashin-Beck disease / X. Guo, Y. Ning, X. Wang // Selenium: Chemistry, Analysis, Function and Effects (Food and Nutritional Components in Focus) / Ed. V. R. Preedy. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. – P. 552–571.

414. Gupta, S. Phytotoxicity of fluoride in the germination of paddy (*Oryza sativa)* and its effect on the physiology and biochemistry of germinated seedlings / S. Gupta, S. Banerjee, S. Mondal // Fluoride. – 2009. – Vol. 42. – P. 142–146.

415. Isupov, V. P. Uranium in the mineralized lakes of Altai krai / V. P. Isupov, S. S. Shatskaja, N. Z. Lyakhov [et al.] // Doklady Earth Sciences. – 2016. – Vol. 470 (2). – P. 1067–1070.

416. Ito, K. Fine particulate matter constituents associated with cardiovascular hospitalizations and mortality in New York City / K. Ito, R. Mathes, Z. Ross [et al.] // Environmental Health Perspectives. – 2011. – Vol. 119. – P. 467–473.

417. Jiang, N. Characterization of PM10 and PM2.5 Source Profiles of Fugitive Dust in Zhengzhou, China / N. Jiang, Z. Dong, Y. Xu [et al.] // Aerosol and Air Quality Research. – 2018. – Vol. 18. – P. 314-329.

418. Haidouti, C., Chronopoulou, A., Chronopoulos, J. Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation / C. Haidouti, A. Chronopoulou, J. Chronopoulos // Biochemical Systematics and Ecology. – 1993. – Vol. 21. – P. 195–208.

419. Hofman, J. On the temporal variation of leaf magnetic parameters: seasonal accumulation of leafdeposited and leafencapsulated particles of a roadside tree crown / J. Hofman, K. Wuyts, S. Van Wittenberghe, R. Samson // Science of the Total Environment. – 2014. – P. 766–772.

420. Inoue, S. Phototropin signaling and stomatal opening as a model case / S. Inoue, A. Takemiya, K. Shimazaki // Current Opinion in Plant Biology. – 2010. – Vol. 13. – P. 587–593.

421. Kabata-Pendias, A. Trace Elements in Soils and Plants / A. Kabata-Pendias. – BocaRaton: CRC Press, 2011. – 505 p.

422. Kasimov, N. S. Global and regional geochemical indexes of production of chemical elements / N. S. Kasimov, D. V. Vlasov // Geography, environment, sustainability. – 2014. – Vol. 7(1). – P. 52–65.

423. Ketris, M. P. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / M. P. Ketris, Ya. E. Yudovich // International Journal of Coal Geology. – 2009. – Vol. 78. – P. 135– 148.

424. Koblar, A. Effects of airborne fluoride on soil and vegetation / A. Koblar, G. Tavcar, M. Ponikvar-Svet // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – Vol. 132. – P. 755–759.

425. Kolon, K. Viscum album Versus host (*Sorbus aucuparia*) as bioindicators of urban areas with various levels of pollution / K. Kolon, A. Samecka-Cymerman, A. Klink, A. J. Kempers // Journal of Environmental Science and Health. – 2013. – Vol. 2. – № 48. – P. 205–210.

426. Kosheleva, N. E. Trace Element Composition of Poplar in Mongolian Cities / N. E. Kosheleva, I. V. Timofeev, N. S. Kasimov, T. M. Kisselyova [et al.] // Biogenic – Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems: Lecture Notes in Earth System Sciences. – Springer, 2016. – P. 165–178.

427. Kozlova, A. A. Fluoride contamination of gray forest soils from Irkutsk aluminium smelter (IrkAZ) / A. A. Kozlova, O. G. Lopatovskaya, N. I. Granina [et al.] // The Bulletin of Irkutsk State University (series Biology. Ecology). – 2011. – Vol. 4(1). – P. 87–94.

428. Kumar, K. Effects of fluoride on respiration and photosynthesis in plants: An Overview / K. Kumar, A. Giri, P. Vivek [et al.] // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2017. – Vol. 2(1). – P. 043–047.

429. Leece, D. R. Fluoride Accumulation and Toxicity in Grapevines *Vitis vinifera* L. in New South Wales / D. R. Leece, J. H. Scheltema, T. Anttonen // Environmental Pollution. – 1986. – Vol. – 40. – P. 145–172.

430. Levy, L. M. Sur l`insolubilisation de l`ion flur a` l`etat de fluorure de calcium chez *Chara fragilis* Desvaux / L. M. Levy, M. R. Strauss. C. R. Acad. Sc. – Paris (Serie D). – 1973. – Vol. 277. – P. 181–184.

431. Lezhenin, A. A. Numerical analysis of atmospheric circulation and pollution transfer in the environs of Norilsk industrial region / A. A. Lezhenin, V. F. Raputa, T. V. Yaroslavtseva // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2016. – Vol. 29 (6). – P. 565–569.

432. Liang, T. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China / T. Liang, K. Li, L. Wang // Environmental Monitoring and Assessment. – 2014. – Vol. 186. – P. 1499–1513.

433. Louback, E. Vegetation damage in the vicinity of an aluminum smelter in Brazil / E. Louback, T. A. P. Rodrigues, R. S. Ribeiro [et al.] // Ecological Indicators. – 2016. – Vol. 67. – P. 193–203.

434. Maillard, F. Dendrochemical assessment of mercury releases from a pond and dredged-sediment landfill impacted by a chlor-alkali plant / F. Maillard, O. Girardclos, M. Assad [et al.] // Environmental Research. – 2016. – Vol. 148. – P. 122–126.

435. Markert, B. Establishing of ‘reference plant’ for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting / B. Markert // Water, Air, and Soil Pollution. – 1992. – Vol. 64. – P. 533–538.

436. Mezhibor, A. M. Geochemical features of sphagnum mosses and epiphytic lichens in oil and gas exploitation areas (the case of Western Siberia, Russia) / A. M. Mezhibor, T. S. Bolshunova, L. P. Rikhvanov // Environmental Earth Sciences. – 2016. – Vol. 75. – № 18. – P. 1260.

437. Moiseenko, T. I. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: Effects of air pollution and climate change / T. I. Moiseenko, B. L. Skjelkvale, N. A. Gashkina [et al.] // Applied Geochemistry. – 2013. – Vol. 28. – P. 69-79.

438. Moreira, C. G. Ecological risk assessment of cerium for tropical agroecosystems / C. G. Moreira, T. Soares de Carvalho, C. de Oliveira [et al.] // Chemosphere. – 2018. – Vol. 221. – P. 124–131.

439. Moreno, T. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols / T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, W. Gibbons // Atmospheric Environment. – 2008. – Vol. 42. – P. 7851–7861.

440. Myagkaya, I. N. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 2: Reprecipitation on natural peat / I. N. Myagkaya, E. V. Lazareva, M. A. Gustaytis, S.M. Zhmodik // Journal of Geochemical Exploration. – 2016. – V. 165. – P. 8-22.

441. Niu, X. Response of the particulate matter capture ability to leaf age and pollution intensity / X. Niu, B. Wang, W. Wei // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 34258–34269.

442. Norouzi, S. Using plane tree leaves for biomonitoring of dust borne heavy metals: A case study from Isfahan, Central Iran / S. Norouzi, H. Khademi, A. F. Cano, J. A. Acosta // Ecological Indicators. – 2015. – V. 57. – P. 64–73. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.04.011.

443. Onishchuk, N. A. Lead and its isotopic ratios in atmospheric precipitation in the Baikal region and Primorski Krai / N. A. Onishchuk, T. V. Khodzher, E. P. Chebykin // Geography and Natural Resources. – 2009. – Vol. 30. – № 4. – P. 345–349.

444. Osipova, N. A. Geochemical approach to human health risk assessment of inhaled trace elements in the vicinity of industrial enterprises in Tomsk, Russia / N. A. Osipova, K. A. Filimonenko, A. V. Talovskaya, E. G. Yazikov // Human and Ecological Risk Assessment. – 2015. – T. 21. – № 6. – P. 1664–1685.

445. Panda, D. Fluoride toxicity stress: physiological and biochemical consequences on plants / D. Panda // International Journal of Environment and Agricultural Science. – 2015. – Vol. 1. – P. 70–84.

446. Peckham, M. A. Assessment of the Suitability of Tree Rings as Archives of Global and Regional Atmospheric Mercury Pollution / M. A. Peckham, M. S. Gustin, P. J. Weisberg // Environmental Science & Technology. – 2019. – Vol. 53 (7). – P. 3663–3671.

447. Peng, A. The role of humic substances in drinking water in Kashin-Beck disease in China / A. Peng, W.-H. Wang, C.-X. Wang // Environmental Health Perspectives. – 1999. – Vol. 107. – P. 293–296.

448. Purvis, O. W. Biogeochemical signatures in the lichen Hypogymnia physodes in the mid Urals / O. W. Purvis, J. Longden, G. Shaw [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2006. – V. 90. – P.151–162.

449. Radomskaya, V. I. Rare-Earth Elements in the Atmospheric Precipitation of the city of Blagoveshchensk / V. I. Radomskaya, D. V. Yusupov, L. M. Pavlova // Geochemistry international. – 2018. – Vol. 56. – № 2. – P. 189–198.

450. Radomskaya, V. I. Bioaccumulation of noble metals by plants / V. I. Radomskaya, S. M. Radomskii, D. V. Yusupov, V. G. Moiseenko // Doklady Earth Sciences. – 2003. – Vol. 388. – № 1. – P. 34–37.

451. Ram, A. Effect of fluoride and salicylic acid on seedling growth and biochemical parameters of watermelon (*Citrullus lanatus*) / A. Ram, P. Verma, B. R. Gadi // Fluoride. – 2014. – Vol. 47. – P. 49–55.

452. Rashid, A. Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan / A. Rashid, D.-X. Guan, A. Farooq [et al.] // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 635. – P. 203–215.

453. Reddy, M. P. Sodium fluoride induced growth and metabolic changes in *Salicornia brachiata*. Roxb / M. P. Reddy, M. Kaur // Water, Air, and Soil Pollution. – 2008. – Vol. 188. – P. 171–179.

454. Rikhvanov, L. P. Radioactive elements in the Environment / L. P. Rikhvanov, S. I. Arbuzov, N. V. Baranovskaya [et al.] // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. – 2007. –Vol. 311 (1). – P. 128–136.

455. Rikhvanov, L. P. Mercury emanations from the Baikal rift according to the study of annual tree rings (on the example of the Tunka depression) / L. P. Rikhvanov, E. E. Lyapina, D. V. Yusupov [et al.] // Doklady Earth Sciences. – 2021. – Vol. 496. – № 1. – P. 32–36.

456. Robie, R. A. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway // Geological Survey Bulletin. – 1995. – Vol. 2131. – P. 461.

457. Rodrigues, A. A. Fluoride in simulated rain affects the morphoanatomy and physiology of *Eugenia dysenterica* (Mart.) DC. / A. A. Rodrigues, S. C. Vasconcelos-Filho, G. C. Mendes [et al.] // Ecological Indicators. – 2017. – Vol. 82. – P. 189–195.

458. Rodrigues, A. A. *Sapindus saponaria* bioindicator potential concerning potassium fluoride exposure by simulated rainfall: anatomical and physiological traits / A. A. Rodrigues, S. C. V. Filho, C. Müller [et al.] // Ecological Indicators. – 2018. – Vol. 89. – P. 552–558.

459. Rodriguez, J. H. Fluoride biomonitoring around a large aluminium smelter using foliage from different tree species / J. H. Rodriguez, E. D. Wannaz, M. L. Pignata [et al.] // Clean – Soil, Air, Water. – 2012. – Vol. 40(12). – P. 1315-1319.

460. Runova, E. M. Fluoride compounds effect on the vegetation growing within city limits. / E. M. Runova, L. V. Anoshkina, G. A. Averina // Systems. Methods. Technologies. – 2012. – Vol. 2(14). – P. 126–129.

461. Rzymski, P. Pollution with trace elements and rare-earth metals in the lower course of Syr Darya River and Small Aral Sea, Kazakhstan / P. Rzymski, P. Klimaszyk, P. Niedzielski [et al.] // Chemosphere. – 2019. – Vol. 234. – P. 81–88.

462. Saini, P. Effects of fluoride on germination, early growth and antioxidant enzyme activities of legume plant species *Prosopis juliflora* / P. Saini, S. Khan, M. Baunthiyal, V. Sharma // Journal of Environmental Biology. – 2013. – Vol. 34(2). – P. 205–209.

463. Serbula, S. M. Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil / S. M. Serbula, D. D. Miljkovic, R. M. Kovacevic, A. A. Ilic // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2012. – № 76. – P. 209–214.

464. Shahrai, S. G. Development of energy-saving measures in aluminum production / S. G. Shahrai, V. V. Kondratev, A. V. Belyanin [et al.] // Journal of Siberian Federal University Engineering and Technologies. – 2016. – Vol. 9. – P. 845–853.

465. Simon, E. Air pollution assessment based on elemental concentration of leaves tissue and foliage dust along an urbanization gradient in Vienna / E. Simon, M. Braun, A. Vidic [et al.] // Environmental Pollution. – 2011. – Vol. 159. – P. 1229–1233.

466. Steiger, R. H. Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology / R. H. Steiger, E. Jaeger // Earth and Planetary Science Letters. – 1977. – Vol. 36. – P. 359–362.

467. Stone, R. A medical mystery in middle China / R. Stone // Science. – 2009. – Vol. 324. – P. 1378–1381.

468. Sudre, P. Kashin-Beck disease: From etiology to prevention or from prevention to etiology / P. Sudre, F. Mathieu // International Orthopaedics. – 2001. – Vol. 25. – P. 175–179.

469. Taylor, S. R. The continental crust: its composition and evolution / S.R. Taylor, S.M. McLennan – Carlton: Blackwell Scientific Publication, 1985. – 312 p.

470. Terekhina, N. V. Leaves of trees and shrubs as bioindicators of air pollution by particulate matter in Saint Petersburg / N. V. Terekhina, M. D. Ufimtseva // Geography, Environment, Sustainability. – 2020. – T. 13. – № 1. – P. 224–232.

471. Tomasevic, M. Heavy metals accumulation in tree leaves from urban areas / M. Tomasevic, S. Rajsic, D. Dordevic [et al.] // Environmental Chemistry Letters. – 2004. – Vol. 2. – P. 151–154.

472. TOPAS. v3, General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User’s manual: Bruker AXS Microanalysis GmbH. – Berlin. Germany, 2010.

473. Turkyilmaz, A. Use of tree rings as a bioindicator to observe atmospheric heavy metal deposition / A. Turkyilmaz, H. Sevik, K. Isinkaralar, M. Cetin // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – Vol. 26. – P. 5122–5130.

474. Vainikka, P. Review on bromine in solid fuels. Part 1: Natural occurrence / P. Vainikka, M. Hupa // Fuel. – 2012. – Vol. 95. – P. 1–14.

475. Vainikka, P. Review on bromine in solid fuels. Part 2: Anthropogenic occurrence / P. Vainikka, M. Hupa // Fuel. – 2012. – Vol. 94. – P. 34–51.

476. Valdes, A. Geochemical features of aerosols in Santiago de Chile from time series analysis / A. Valdes, M. Polve, M. Munoz, J. P. Toutain // Environmental Earth Sciences. – 2013. – Vol. 69. – P. 2073–2090.

477. Warren, H. V. Biogeochemistry in Canada / H. V. Warren. – Endeavor. – Vol. 31 (112), 1972. – P. 46–49.

478. Wang, K. Endemic Kashin-Beck disease: A food-sourced osteoarthropathy / K. Wang, J. Yu, H. Liu [et al.] // Seminars in Arthritis and Rheumatism. – 2020. – Vol. 50. – P. 366–372.

479. Wang, L. Accumulation and fractionation of rare earth elements in atmospheric particulates around a mine tailing in Baotou, China / L. Wang, T. Liang // Atmospheric Environment. – 2014. – Vol. 88. – P. 23–29.

480. Wang, L. Serious selenium deficiency in the serum of patients with Kashin-Beck disease and the effect of nano-selenium on their chondrocytes / L. Wang, J. Yin, B. Yang [et al.] // Biological Trace Element Research. – 2020. – Vol. 194. – P. 96–104.

481. Wang, X. Zinc: the other suspected environmental factor in Kashin-Beck disease in addition to selenium / X. Wang, Y. Ning, L. Yang [et al.] // Biological Trace Element Research. – 2017. – Vol. 179. – P. 178–184.

482. Weinstein, L. H. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride / L. H. Weinstein, A. Davison // Environmental Pollution. – 2003. – Vol. 125(1). – P. 3–11.

483. Weinstein, L. H. Fluoride and plant life / L. H. Weinstein // Journal of Occupational Medicine. – 1977. – Vol. 19(1). – P. 49–78.

484. Winid, B. Bromine and water quality – selected aspects and future perspectives / B. Winid // Applied Geochemistry. – 2015. – Vol. 63. – P. 413–435.

485. White, P. J. Calcium channels in higher plants / P. J. White // Biochimica et Biophysica Acta. – 2000. – Vol. 1465. – P. 171–189.

486. Wu, J. Distribution, pollution, and ecological risks of rare earth elements in soil of the northeastern Qinghai–Tibet Plateau / J. Wu, J. Lu, L. Li [et al.] // Human and Ecological Risk Assessment. – 2018. – Vol. 25(3). – P. 1-16.

487. Yadu, B. Responses of plants to fluoride: an overview of oxidative stress and defense mechanisms / B. Yadu, V. Chandrakar, S. Keshavkant // Fluoride. – 2016. – Vol. 49. – P. 293–302.

488. Yalaltdinova, A. *Populus nigra* L. As a bioindicator of atmospheric trace element pollution and potential toxic impacts on human and ecosystem / A. Yalaltdinova, J. Kimb, N. Baranovskaya, L. Rikhvanov // Ecological indicators. – 2018. – Vol. 95. – P. 974–983.

489. Yamamuro, T. Kashin-Beck disease: a historical overview / T. Yamamuro // International Orthopaedics. – 2001. – V ol. 25. – P. 134–137.

490. Yanchenko, N. I. Regularities of variations in the fluorine concentration in atmospheric precipitation near Bratsk / N. I. Yanchenko, O. L. Yaskina, S. A. Yanyushkin // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2014. – Vol. 6. – P. 543–546.

491. Yao, Y. Selenium, iodine, and the relation with Kashin-Beck Disease / Y. Yao, F. Pei, P. Kang // Nutrition. – 2011. – Vol. 27. – P. 1095–1100.

492. Yatin, M. Trace element composition of atmospheric aerosols in Ankara, Turkey, determined by instrumental neutron activation analysis / M. Yatin, S.G. Tuncel, G. Tuncel // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1994. – Vol. 181 (2). – P. 401–411.

493. Yukoko, F. Regional variation and possible sources of brominated contaminants in breast milk from Japan / F. Yukoko, I. Yoshiko, H. K. Harada [et al.] // Environmental Pollution. – 2012. – Vol. 162. – P. 269–274.

494. Yusupov, D. V. The use of *Betula Pendula* R. leaves for the assessment of environmental pollution by metals around tailings from a gold deposit (Western Siberia, Russia) / D. V. Yusupov [et al.] // SGEM. 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference conference proceedings, Albena, Bulgariaм, 29 June – 5 July, 2017. – 2017. – Vol. 17, iss. 41. – P. 659–666.

495. Yusupov, D. V. Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis / D. V. Yusupov, N. V. Baranovskaya, Yu. V. Robertus [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 27111–27123.

496. Yusupov, D. V. 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. – № 9. – P. 1–14.

497. Yusupov, D. V. Poplar tree (*Populus balsamifera* L.) as indicator of mercury emission from a point source / D. V. Yusupov, E. E. Lyapina, E. M. Tursunalieva [et al.] // Chemosphere. – 2022. – Vol. 287, 132157.

498. Zha, X. Ecological analysis of Kashin-Beck osteoarthropathy risk factors in Tibet's Qamdo City, China / X. Zha, X. Gao // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – P. 1–8.

499. Zhang, C. Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants / C. Zhang, Q. Lia, M. Zhang, N. Zhang, M. Li // Acta Pharmaceutica Sinica B. – 2013. – Vol. 3(1). – P. 20–24.

500. Zhao, Y. Characteristics and environmental significance of rare earth elements in PM2.5 of Nanchang, China / Y. Zhao, R. Yu, G. Hu [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2017. – Vol. 35(1). – P. 98–106.

501. Zikovsky, L. An indirect study of air pollution by neutron activation analysis of snow / L. Zikovsky // Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry. – 1986. – Vol. 114 (1). – P. 147–153.

502. Zhu, Z. Rare earth elements concentrations and speciation in rainwater from Guiyang, an acid rain impacted zone of Southwest China / Z. Zhu, C-Q. Liu, Z-L. Wanga, X. Liua, J. Li // Chemical Geology. – 2016. – Vol. 442. – P. 23–23.

Нормативная литература

503. Атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах: сборник методических указаний. – Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 59 с.

504. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве: утвержден Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 19 января 2006 г. № 1. – Москва: 2006. – 5 с.

505. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 31 с.

506. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. – Москва: ГОССТАТ России, Издательство стандартов, 2002. – 23 с.

507. ГОСТ Р ИСО 31000-2019. Менеджмент риска. Принципы и руководство. – Москва: Стандартинформ, 2021. – 14 с.

508. Российская Федерация. Конституция (1993). Конституция Российской Федерации: принята всенародным голосованием 12 декабря 1993 г. / Российская Федерация. Конституция (1993). – Москва: АСТ: Астрель, 2007. – 63 с.

509. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (Р 2.1.10.1920-04). – Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава РФ, 2004. – 116 с.

510. МУ 1.2.2876-11. Гигиена, токсикология, санитария. Порядок выявления и идентификации наноматериалов в растениях: методические указания: издание официальное. – Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011. – 32 с.

511. Свод правил. СП 42.13330.2016. Градостроительство. Планировка и застройка городских и сельских поселений. Актуализированная редакция. СНиП 2.07.01-89. Издание официальное. – Москва: Стандартинформ, 2017. – 86 с.

Фондовые материалы

512. Анцырев А. А. Геолого-экологические условия Новосибирского промышленного района: отчет о геолого-экологических исследованиях масштаба 1:200000, выполненных геоэкоцентром в 1991-97 гг. / Министерство природных ресурсов РФ. Территориальный комитет по геологии и использованию недр Новосибирской и Омской областей (Центросибгеолком). Березовское государственное геологическое предприятие (ГГП

«Березовгеология») / А. А. Анцырев, В. Г. Пахомов, Г. Л. Самсонов. – Новосибирск, 1997. – Текст, 254 листов. Рег. номер 9874.

513. Жуковская А. А. Отчет по геолого-экологическим исследованиям и картографированию масштаба 1:1000000 территории Амурской области. (Объект «Геоэкологический»). – Благовещенск: Амурский филиал ФБУ «ТФГИ по ДФО», 1999. – Т. 1. – Текст, 362 листов. Рег. номер 26538.

Электронные ресурсы

514. Волостнов, А. В. Методы исследования радиоактивных руд и минералов: учебное пособие / А. В. Волостнов. – Текст: электронный. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – URL: http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2011/m209.pdf (дата обращения: 3.07.2021).

515. Доклад о состоянии окружающей среды города Новокузнецка за 2016 год. – Текст: электронный // Комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов администрации города Новокузнецка: официальный сайт. – 2017. – URL: https://eko-nk.ru/user_images/File/2017%20god/Doklad%202016.pdf (дата обращения: 3.07.2021).

516. Индекс качества городской среды. [Электронный ресурс]. – URL: https://индекс-городов.рф (дата обращения: 7.08.2021).

517. Индекс цифровизации городского хозяйства «IQ городов». [Электронный ресурс]. – URL: https://www.minstroyrf.ru/press/minstroy-rossii-predstavil-pervyy-indeks-iq-gorodov (дата обращения: 7.08.2021).

518. Критерии оценки экологической остановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологический ситуации и зон экологического бедствия: методика: утверждена Минприроды РФ 30 ноября 1992 г. – Текст: электронный // КонсультантПлюс: официальный сайт. – URL: http://www.consultant.ru/ (дата обращения: 3.07.2021).

519. Методика формирования индекса качества городской среды: утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 23 марта 2019 г. № 510-р. – Текст: электронный // Правительство России: официальный

сайт. – URL: http://static.government.ru/media/files/wbRiqrDYKeKbPh9FzCHUwWoturf2Ud0G.pdf (дата обращения: 7.08.2021).

520. Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе: утверждены приказом Минприроды России от 6 июня 2017 г. № 273. – Текст: электронный // КонсультантПлюс: официальный сайт. – URL: http://www.consultant.ru/ (дата обращения: 3.07.2021).

521. Методические указания МУК 4.1.1472-03. Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в биоматериалах животного и растительного происхождения (пищевых продуктах, кормах и др.): утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ 29 июня 2003 г. – Текст: электронный // Справочная правовая система ГАРАН: официальный сайт. – URL: https://base.garant.ru/12154259/ (дата обращения: 3.07.2021).

522. ООО «Ленгипронефтехим» // Институт по проектированию предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: официальный сайт. – URL: http://www.lgnch.spb.ru/ (дата обращения: 3.07.2021).

523. ПНД Ф 16.1:2:2.2.80-2013 (М 03-09-2013). Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах почв, грунтов, в том числе тепличных, глин и донных отложений атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915М. – Текст: электронный // Люмэкс: официальный сайт. – URL: https://www.lumex.ru/ (дата обращения: 3.07.2021).

524. Российская Федерация. Законы. Об охране окружающей среды: Федеральный закон N 7-ФЗ: [принят Государственной Думой 20 декабря 2001 года: одобрен Советом Федерации 26 декабря 2001 года]. – Текст: электронный // КонсультантПлюс: официальный сайт. – URL: http://www.consultant.ru/ (дата обращения: 3.07.2021).

525. Российская Федерация. Указы. Об утверждении Основ государственной политики в области обеспечения ядерной и радиационной безопасности Российской Федерации на период до 2025 года и дальнейшую перспективу: Указ Президента РФ от 13 октября 2018 г. № 585. – Текст:

электронный // Президент России: официальный сайт. – URL: http://www.kremlin.ru/acts/news/58824 (дата обращения: 3.07.2021).

526. Российская Федерация. Указы. О национальных целях и стратегических задачах развития РФ на период до 2024 года: Указ Президента РФ от 7 мая 2018 г. № 204. – Текст: электронный // Президент России: официальный сайт. – URL: http://www.kremlin.ru/acts/bank/43027 (дата обращения: 7.08.2021).

527. Российская Федерация. Указы. О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года: Указ Президента РФ от 19 апреля 2017 г. № 176. – Текст: электронный // Президент России: официальный сайт. – URL: http://www.kremlin.ru/acts/bank/41879 (дата обращения: 3.07.2021).

528. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2. – Текст: электронный // КонсультантПлюс: официальный сайт. – URL: http://www.consultant.ru/ (дата обращения: 3.07.2021).

529. Экспериментальное изучение диффузионной и фильтрационной миграции подвижных форм ртути и потока холодной эндогенной эмиссии / Н. В. Ковальская, С. А. Лапицкий, З. И. Минубаева, П. Пальяруло. – Текст: электронный // Вестник Отделения наук о Земле РАН. Электрон. науч.-информ. журн. – 2003. – №1 (21). – URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-15.pdf (дата обращения: 1.11.2019).

530. Assessment of mercury content in poplar leaves of Novokuznetsk agglomeration / E. E. Lyapina, D. V. Yusupov, E. M. Tursunalieva, V. V. Osipova // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol. 48: Environmental Observations, Modelling and Information Systems (ENVIROMIS-2016). – URL: http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/48/1/012022.

531. Yoffe, D. Bromine compounds. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry / D. Yoffe, R. Frim, S. D. Ukeles [et al.]. // Ullmann's Encyclopedia of

Industrial Chemistry. – 2013. – 31 p. – URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a04_405.pub2 (дата обращения 15.10.2020).

532. Yusupov, D. V. REE, Uranium (U) and Thorium (Th) contents in *Betula pendula* leaf growing around Komsomolsk gold concentration plant tailing (Kemerovo region, Western Siberia, Russia) / D. V. Yusupov, Yu. A. Karpenko // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – Vol. 43(1), 012053. – URL: http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/43/1/012053