

УДК 550.42/502.175

ТЕХНОГЕННЫЕ МИКРОСФЕРЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ ОСАДКЕ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Илгашева Екатерина Олеговна,
katerina.ilgasheva@gmail.com

Институт промышленной экологии УрО РАН,
Россия, 620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20.

Актуальность исследования заключается в необходимости изучения техногенной составляющей твердого поверхностного осадка в современном городе. Техногенные частицы, в том числе магнитные и силикатные микросферы, могут являться источником тяжелых металлов, накапливаться в отложениях и оказывать влияние на геохимический фон среды.

Цель: отбор и изучение микросфер различного генезиса в твердых поверхностных отложениях урбанизированной среды.

Объект: микросферы, отобранные в рыхлом пылегазовом осадке 11 городов России: Уфа, Пермь, Тюмень, Челябинск, Нижний Тагил, Магнитогорск, Нижний Новгород, Ростов-на-Дону, Мурманск, Екатеринбург, Первоуральск. В ходе исследования изучен химический состав и морфология поверхности микросфер различного элементного состава и генезиса.

Материалы и методы. Изучаемые микросферы были отобраны из проб поверхностного осадка, разделенных на гранулометрические фракции. Изучены фракции 100–250 и 250–1000 мкм и неподготовленные заранее пробы с воздушных фильтров автомобилей. Микросферы были отобраны с помощью методов визуальной диагностики. Магнитные микросферы были выделены с помощью постоянного магнита. Все отобранные микросферы были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. В ходе исследования отобранные микросферы были разделены на 4 класса по химическому составу: железистые, силикатно-железистые, кислые золь-уноса и основные золь-уноса. Уточнение химического состава позволило сделать предположение о возможном генезисе микросфер. Кроме петрогенных элементов, составляющих основу частиц, в составе микросфер присутствуют тяжелые металлы (Cr, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb). Рассмотрена корреляция отношения Fe/O и изменения морфологии поверхности частиц для железосодержащих микросфер. Золь-уноса дополнительно классифицированы по преобладанию того или иного оксида в составе.

Выводы. Полученные данные свидетельствуют о том, что микросферы являются частью техногенной составляющей осадка в урбанизированной среде. Несмотря на их невысокие содержания в отложениях, они могут являться источником токсичных элементов и влиять на изменение геохимического фона урбанизированных территорий.

Ключевые слова:

Микросферы, зола-уноса, поверхностные отложения, современный седиментогенез, геохимический фон.

Введение

Твердый поверхностный осадок формируется в локальных пониженных участках жилых районов за счет выноса, переноса и накопления материала из окружающего ландшафта. Такой осадок содержит атмосферную пыль, частицы почвы, фрагменты растений, строительные и другие материалы. Твердый поверхностный осадок способствует накоплению тяжелых металлов и токсичных соединений на территории жилого района; минеральный и элементный состав осадка отражает текущие геохимические условия ландшафта [1].

Одним из компонентов поверхностного осадка являются техногенные образования – частицы, образованные в результате производственной деятельности человека. Их изменение под действием различных физических и химических агентов в поверхностных условиях ведет к созданию новых минеральных фаз, трансформации механизмов миграции химических элементов и геохимического фона [2–4]. По наличию и преобладанию тех или иных частиц в поверхностном осадке, особенно в магнитной фракции, можно сделать выводы о типе промышленности, характерном для исследуемого региона, и степени его влияния на экологическую и геохимическую обстановку.

Одним из распространенных видов техногенных частиц в поверхностном осадке являются микросферы.

По данным исследователей [5–7] микросферы являются космическими [8, 9], техногенными и природными (земными) образованиями. Магнитные микросферы были обнаружены в осадочных породах, льдах, глубоководных океанических осадках, песках. Металлические частицы и микросферы часто встречаются в метеоритных кратерах и рядом с ними [10, 11], в современных осадках озер [12], при изучении гидротермальных комплексов [13]. Из всех сферических частиц, которые имеют заведомо известный источник происхождения, наиболее подробно изучены вулканические сферулы [14]. Микросферы техногенного происхождения отличаются широким многообразием состава и морфологических форм. Они появляются в процессах металлообработки и пылевых выбросах металлургической промышленности, золах тепловых станций (ТЭС), работающих на твердых видах топлива, при проведении сварочных работ и других техногенных процессах с использованием высоких температур [6, 15, 16]. Кроме генезиса был подробно изучен элементный состав микросфер и их вклад в изменение геохимического фона [17–19]. Благодаря развитию сканирующей микроскопии и электронного зондового анализа стало возможным получение данных об их химическом составе и морфологии. Все изученные ранее [20] микросферы, обнаруженные в городском поверхностном осадке, делятся на два типа:

магнитные микросферы (магнетитовые сферулы) и силикатные микросферы (ценосферы или зола-уноса).

Силикатные микросферы золы-уноса угольных ТЭС – это тонкодисперсные частицы аморфного (стекловидного) вещества, образующиеся в результате высокотемпературного пылевидного сжигания твердого органического топлива [21]. Микросферы представляют собой разноокрашенные или черные шарообразные стекловидные образования. Могут быть полыми. Образуются силикатные микросферы при плавлении кварца и силикатов, входящих в состав вмещающих пород угольных пластов.

Установление источников микросфер различного состава и генезиса, а также подсчет и оценка количества частиц разного типа в поверхностных отложениях являются важными экологическими задачами. Цель настоящего исследования состоит в характеристике микросфер различного генезиса, отобранных из проб поверхностного осадка городской среды. Задачами являются отбор микросфер из проб поверхностного осадка, основанный на методах визуальной диагностики; определение элементного состава микросфер различного генезиса; изучение особенностей морфологии частиц, влияние агентов окружающей среды на морфологию частиц; классификация микросфер различного состава и генезиса по типам и подтипам.

Материалы и методы

Для изучения микросфер были использованы пробы поверхностного пылегрязевого осадка, отобранные в десяти городах России в рамках различных исследовательских проектов, выполнявшихся в ИПЭ УрО РАН: Уфа, Пермь, Тюмень, Челябинск, Нижний Тагил, Магнитогорск, Нижний Новгород, Ростов-на-Дону, Мурманск, Екатеринбург [1, 22–24]. Кроме этого, были изучены пробы сухого вещества воздушных фильтров автомобилей из Магнитогорска, Екатеринбурга и Первоуральска. Пробы поверхностного осадка были отобраны в районах разных периодов застройки, отличающихся преобладающим типом промышленности. Отбор проб был проведен по нерегулярной сети не менее чем на 40 участках в каждом городе. Пробоотбор проводился с дворовой территории с многоэтажной застройкой. Всего было отобрано от 3 до 5 проб в каждой локации, масса отобранного образца составляет 1–1,5 кг. Процедура отбора проб подробно описана в ранее опубликованных статьях [1, 23]. В процессе пробоотбора была заполнена анкета, в которой указана информация об условиях образования отложений, их мощности, качестве уборки прилегающей территории, проведении строительных работ, годах застройки. Воздушные фильтры отбирались с учетом эксплуатации автомобилей только в указанном городе и строго в течение одного календарного года. Выбранные города расположены в различных климатических, геологических и промышленных зонах, характеризуются высокой степенью урбанизации, наличием промышленности разных отраслей, высокой автомобильной нагрузкой.

Материал проб анализировался с помощью визуальной диагностики, которая заключается в изучении

фракций 100–250 и 250–1000 мкм под микроскопом по принципу минерального шлихового анализа. Существует несколько видов такого анализа: качественный – определяется только качественный состав пробы, без подсчета процентного содержания минералов; сокращенный – определяются один–два минерала; количественный – определяется примерное процентное содержание минералов в различных фракциях. Для отбора и изучения микросфер использовался сокращенный количественный анализ.

После отбора все силикатные и магнитные микросферы фотографировались. Для визуального анализа и изучения техногенных частиц и получения фотографий использовался металлографический микроскоп ХЖР-Н100. Микроскопы ХЖР-Н100 серии были разработаны для четкого наблюдения за прозрачными, полупрозрачными и непрозрачными предметами. В работе использовались объективы с увеличением в 4 и 10 раз (4× и 10×). Все отобранные микросферы изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390/6390LV (Япония), оборудованного приставкой для энергетической дисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA Energy 350 X-Max 50 с полупроводниковым детектором. Исследования были проведены в ЦКП «Геоаналитик» на базе Института геологии и геохимии им. Заваицкого. Такой способ изучения микросфер позволяет получить изображение исследуемой частицы с учетом особенностей морфологии и химический состав частицы в точке поверхности, не прибегая к сложной пробоподготовке и не разрушая образец. Отобранные микросферы прикреплялись на проводящий двусторонний углеродный скотч, напылялись тонким слоем углерода и помещались в микроскоп. Для каждой микросферы фиксируется минимум одно изображение. В случаях, когда структура поверхности, внешнее загрязнение, вторичные минеральные фазы на поверхности микросфер вызвали интерес, каждый фрагмент микросферы фиксировался. Однородность химического состава поверхности частиц определялась визуально по цвету изображения (оттенки серого). Микросферы имеют выпуклую поверхность, поэтому для них было получено не менее двух ЭДС-спектров с поверхности (в центре частицы и на ее периферии). В случае, если химический состав заметно различался, в каждой точке снимали еще минимум один ЭДС-спектр. Таким же образом изучались внешние загрязнения на поверхности микросфер (пленки органического вещества, вторичные минеральные фазы) – по одному ЭДС-спектру для каждого включения и загрязнения. После получения данных о морфологии и химическом составе микросфер делался вывод о принадлежности их к определенному классу и возможном генезисе.

Результаты

В ходе исследования из проб поверхностного осадка было отобрано 54 микросферы. По химическому составу все изученные микросферы можно разделить на 4 класса: железистые (магнетитовые), силикатно-железистые (измененные магнетитовые),

кислые и основные золы-уноса. На рис. 1 представлено распределение всех полученных ЭДС-спектров в системе Si-Ca-Fe.

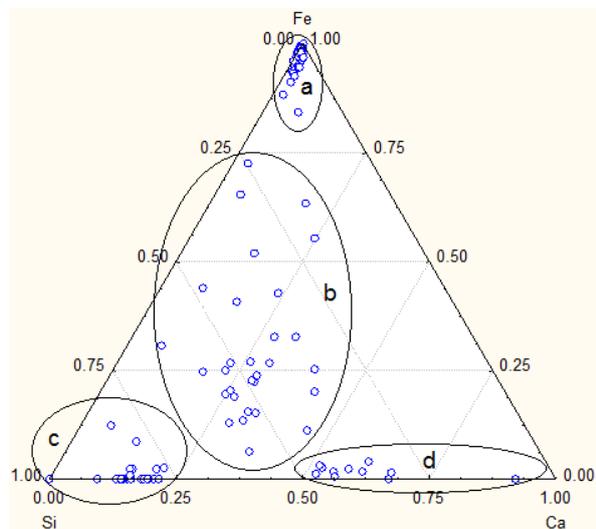


Рис. 1. Распределение полученных ЭДС-спектров в системе Si-Ca-Fe (a – железистые; b – силикатно-железистые; c – кислые золы-уноса; d – основные золы-уноса)

Fig. 1. Distribution of the obtained EDS-spectra in the Si-Ca-Fe system (a – ferrous; b – silicate-ferruginous; c – acid fly ash; d – base fly ash)

Всего изучено 30 магнитных микросфер, отобранных из проб поверхностного осадка в девяти городах России. Получено 62 ЭДС-спектра с помощью СЭМ, из которых 54 спектра отображают состав частиц, а 8 – состав включений или загрязнений на поверхности частицы. Наибольшее количество микросфер отобрано в Екатеринбурге – 13 штук, Мурманске – 6 и Магнитогорске – 4. Меньше всего микросфер в Уфе – 2, Нижнем Новгороде, Нижнем Тагиле, Первоуральске, Челябинске и Тюмени – по 1 изученной микросфере. В Перми и Ростове-на-Дону магнитные микросферы в составе проб поверхностного пылегазового осадка не обнаружены.

Магнитные микросферы можно разделить на два типа, отличающихся друг от друга содержанием же-

леза и, как следствие, содержанием кислорода и других петрогенных элементов (рис. 1). Первый тип – железистые (магнетитовые), второй тип – силикатно-железистые (измененные магнетитовые). К первому типу были отнесены микросферы с содержанием железа более 71 вес. %. Содержание кислорода в сферах такого типа составляет от 10 до 28 вес. %. Отношение Fe/O в среднем для всех частиц составляет 3,58 (от 2,5 до 8,3). В отдельных частицах первого типа имеются примеси Cr, и некоторых петрогенных элементов (Si, Ca, Mg, Al, Na, K) (табл. 1). Присутствуют следы Na, Al, K, V, Mn, Co, Cu – не более 1 %.

Таблица 1. Доля химических элементов в составе железистых микросфер, вес. %

Table 1. Share of chemical elements in the composition of ferruginous microspheres, wt. %

Элемент Element	Количество ЭДС-спектров Quantity of EDS spectra	Среднее Mean	Медиана Median	Минимум Minimum	Максимум Maximum	Число определений в спектрах Quantity of determinations in spectra
O	30	22,10	22,97	5,85	28,34	30
Fe*	30	75,39	74,84	71,11	84,63	30
Si	30	0,77	0,60	0,00	2,35	29
Ca	30	0,19	0,04	0,00	1,24	15
Mg	30	0,07	0,00	0,00	1,02	4
Cr	30	0,32	0,00	0,00	8,95	2

*Fe=ΣFe²⁺Fe³⁺.

Железистые микросферы отличаются правильной шарообразной формой. Доля железа в таких частицах составляет до 83 вес. %. Минимальный размер изученных магнетитовых микросфер составляет 2 мкм, максимальный – до 500 мкм. Нижняя граница обусловлена техническими характеристиками сканирующего электронного микроскопа и отсутствием возможности провести пробоподготовку образца. Практически для всех магнетитовых микросфер характерно полигональное строение поверхности, образованное кристаллами магнетита и гематита (рис. 2). Микросферы диаметром от 2 до 100 мкм сложены комбинациями скелетных кристаллов (рис. 2).

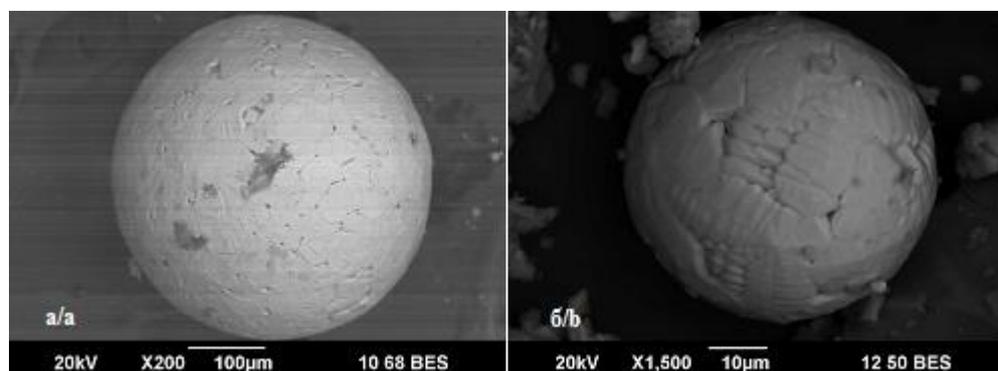


Рис. 2. Полигональное строение микросферы, Fe/O=14,1 (a). Скелетные кристаллы магнетита, Fe/O=3,4 (б). Снимок СЭМ

Fig. 2. Polygonal structure of the microsphere, Fe/O=14,1 (a). Skeletal crystals of magnetite, Fe/O=3,4 (b). SEM image

Таблица 2. Доля химических элементов в составе силикатно-железистых микросфер, вес. %

Table 2. Share of chemical elements in the composition of silicate-ferruginous microspheres, wt. %

Элемент Element	Количество ЭДС-спектров Quantity of EDS spectra	Среднее Mean	Медиана Median	Минимум Minimum	Максимум Maximum	Число определений в спектрах Quantity of determinations in spectra
Si	24	3,42	2,60	0,32	13,53	24
O	24	27,95	27,57	18,43	41,61	24
Fe*	24	59,22	65,20	29,85	70,90	24
Ca	24	1,91	0,88	0,09	16,59	24
Al	24	2,42	0,77	0,00	16,41	18
Mg	24	1,19	0,83	0,00	4,62	15
Mn	24	0,71	0,32	0,00	6,99	14
K	24	0,51	0,00	0,00	8,53	10
Na	24	0,26	0,00	0,00	1,38	7
Zn	24	0,91	0,00	0,00	7,65	6
Ti	24	0,57	0,00	0,00	8,93	6
Cr	24	0,13	0,00	0,00	1,17	6
Ni	24	0,10	0,00	0,00	0,92	3
V	24	0,02	0,00	0,00	0,26	2
Co	24	0,03	0,00	0,00	0,35	2
Pb	24	0,03	0,00	0,00	0,73	1
Cu	24	0,03	0,00	0,00	0,61	1

* $Fe = \Sigma Fe^{2+} Fe^{3+}$.

Ко второму типу были отнесены микросферы, в которых содержание железа составляет менее

71 вес. %. Содержание кислорода в сферах такого типа составляет от 19 до 37 вес. %. Отношение Fe/O в среднем для всех частиц составляет 2,25 (от 3,1, до 1,1). Для частиц второго типа характерны примеси петрогенных элементов (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti) и некоторых токсичных элементов (Mn, Cu, Zn, Pb, V) (табл. 2). Снижение суммы компонентов для микросфер второго типа (не менее 88 %) свидетельствует о вхождении в состав микросфер молекул воды. Это является следствием гидратации магнетитовых микросфер в окружающей среде.

Силикатно-железистые микросферы имеют округлую, иногда каплевидную форму. Доля железа в таких частицах составляет от 30 до 71 вес. %. Минимальный размер таких микросфер составляет 30 мкм, максимальный – до 500 мкм.

Поверхность измененных микросфер не обладает выраженной структурой, чаще всего неровная, с выпуклыми участками. Характерны развитые каверны (до 100 мкм в диаметре), заполненные вторичными минеральными образованиями, трещины и углубления (рис. 3). На поверхности одной микросферы наблюдались гексагональные скелетные кристаллы (рис. 3). Также были выделены микросферы с черепитчатой структурой поверхности и срастания двух микросфер (рис. 4). Степень деформации частиц увеличивается с уменьшением содержания Fe.

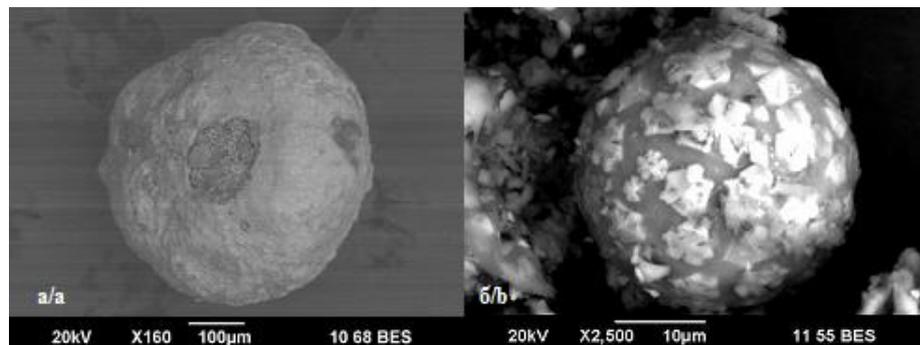


Рис. 3. Силикатно-железистые микросферы с разной степенью деформации. Каверна, заполненная вторичным материалом, $Fe/O=3,3$ (а). Скелетные кристаллы гидроксида железа на поверхности микросферы, $Fe/O=1,4$ (б). Снимок СЭМ

Fig. 3. Silicate-ferruginous microspheres of varying degrees of deformation. A cavity filled with secondary material, $Fe/O=3,3$ (a). Skeletal crystals of iron hydroxide on the surface of a microsphere, $Fe/O=1,4$ (b). SEM image

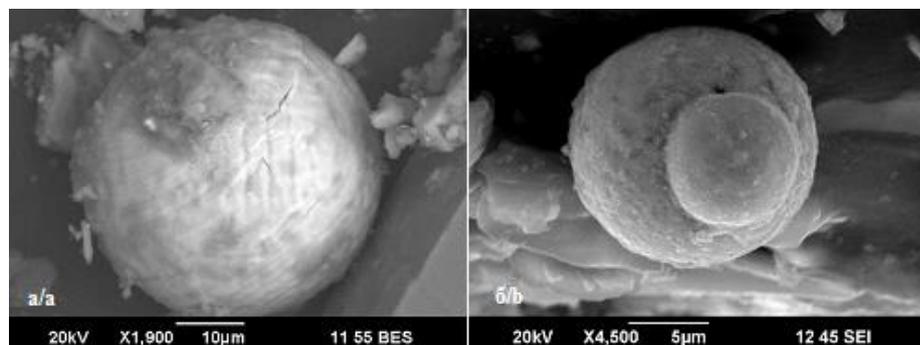


Рис. 4. Силикатно-железистые микросферы с разной степенью деформации. Черепитчатая структура роста, $Fe/O=2,4$ (а). Срастание микросфер, $Fe/O=3,2$ (б). Снимок СЭМ

Fig. 4. Silicate-ferruginous microspheres of varying degrees of deformation. Crumbling growth structure, $Fe/O=2,4$ (a). Accumulation of microspheres, $Fe/O=3,2$ (b). SEM image

Связь между содержанием железа и кислорода и морфологией поверхности магнитных микросфер представлена в табл. 3. Можно полагать, что в конечном счете микросферы разрушаются с образованием угловатых объектов микронного размера. Такие частицы не определяются при визуальном анализе материала осадка из-за их небольшого размера. Время существования частиц в среде до полной химической и морфологической трансформации на данном этапе исследования оценить сложно. Однако это время может определенным образом характеризовать саму среду.

Таблица 3. Отношение Fe/O в изученных магнитных микросферах

Table 3. Fe/O ratio in the studied magnetic microspheres

ID частицы ID of particle	Структура поверхности Surface structure	Количество спектров Quantity of spectra	Максимум по полю Fe/O Maximum spectra of Fe/O	Среднее по полю Fe/O Mean spectra of Fe/O
422	полигональная/polygonal	2	14,1	10,0
237	полигональная/polygonal	1	4,5	4,5
421	полигональная/polygonal	2	4,1	3,7
437	полигональная/polygonal	1	3,7	3,7
383	корродированная/corroded	3	3,5	3,4
583	полигональная/polygonal	5	3,4	3,4
571	полигональная/polygonal	1	3,4	3,4
581	скелетные кристаллы skeletal crystals	4	3,4	3,2
573	полигональная/polygonal	1	3,4	3,4
575	полигональная/polygonal	1	3,4	3,4
555	отсутствует/none	7	3,7	3,1
576	не определена/not defined	5	3,3	3,1
426	корродированная/corroded	2	3,3	3,1
584	отсутствует/none	3	3,2	3,0
443	скелетные кристаллы skeletal crystals	1	3,2	3,2
519	черепитчатая/imbricate	2	3,1	2,9
574	корродированная/corroded	1	3,1	3,1
448	корродированная/corroded	2	3,0	2,8
515	полигональная деформированная polygonal deformed	1	2,9	2,9
513	черепитчатая/imbricate	1	2,8	2,8
586	не определена/not defined	1	2,7	2,7
516	корродированная/corroded	1	2,5	2,5
512	корродированная/corroded	1	2,5	2,5
72	черепитчатая/imbricate	3	2,4	2,3
514	корродированная/corroded	1	2,3	2,3
517	корродированная/corroded	1	2,2	2,2
73	черепитчатая/imbricate	1	2,2	2,2
572	отсутствует/none	2	1,9	1,4
64	отсутствует/none	3	1,4	1,1
79	отсутствует/none	2	1,1	1,1

Изучено 24 силикатных микросферы, отобранных в шести городах России. Получен 91 спектр ЭДС с помощью СЭМ, из которых 61 спектр отображает состав частиц, а 30 – состав включений или загрязнений на поверхности частицы. Наибольшее количество микросфер отобрано в Екатеринбурге – 14 штук, Мурманске – 3 и Нижнем Новгороде – 3. Меньше

всего микросфер в Магнитогорске – 2, Нижнем Тагиле и Ростове-на-Дону – по 1 изученной микросфере. В Первоуральске, Челябинске, Тюмени, Уфе, Перми силикатные микросферы в составе поверхностного осадка не обнаружены.

Главными компонентами химического состава всех силикатных микросфер являются кислород, кремний, кальций. Возможны примеси других петрогенных элементов (Mg, Al, Na, K, Ti, Fe) или тяжелых металлов (Cr, Mn, Ni, Cu, Zn). Элементы V, Co и Pb в составе силикатных микросфер не обнаружены (табл. 4).

Таблица 4. Доля химических элементов в составе силикатных микросфер, вес. %

Table 4. Share of chemical elements in the composition of silicate microspheres, wt. %

Элемент Element	Количество ЭДС-спектров Quantity of EDS spectra	Среднее Mean	Медиана Median	Минимум Minimum	Максимум Maximum	Число определений в спектрах Quantity of determinations in spectra
O		39,59	42,08	16,41	50,64	61
Si		24,97	21,14	0,61	45,81	61
Ca		13,16	10,83	0,00	57,51	60
Mg		4,69	3,11	0,00	11,32	57
Al		3,85	3,84	0,00	9,32	55
Fe*		5,72	2,27	0,00	32,39	44
Na	61	2,81	1,03	0,00	9,61	39
K		0,82	0,30	0,00	10,33	35
Ti		0,96	0,00	0,00	17,06	29
Mn		0,22	0,00	0,00	2,60	13
Cr		0,10	0,00	0,00	1,81	10
Cu		1,26	0,00	0,00	47,86	3
Zn		0,11	0,00	0,00	4,87	2
Ni		0,44	0,00	0,00	27,14	1

*Fe = $\Sigma Fe^{2+} Fe^{3+}$.

По основности силикатные микросферы можно разделить на два типа: кислые (содержание Са менее 10 %) и основные (содержание Са более 10 %). По преобладанию тех или иных оксидов в составе силикатные микросферы можно разделить на три основных подтипа: магниально-железистые, натриевые и высокоосновные шлаки с примесями марганца и калия. Также найдена микросфера с высоким (до 8,5 вес. %) содержанием титана и две частицы с повышенным (до 3,8 вес. %) содержанием калия. Распределение частиц по химическому составу представлено в табл. 5.

Таблица 5. Распределение силикатных микросфер по химическому составу

Table 5. Distribution of silicate microspheres by chemical composition

Подтип микросфер по химическому составу Microsphere subtype by chemical composition	Количество микросфер Quantity of microspheres
натриевые/sodium	8
магниально-железистые/magnesian-ferruginous	7
высокоосновные с примесями марганца и калия/calcium with manganese and potassium	6
с повышенным содержанием калия/much potassium	2
с повышенным содержанием титана/much titanium	1

Первый подтип силикатных микросфер – кислые микросферы с повышенным содержанием натрия – характерны для Екатеринбурга, Магнитогорска, Ростова-на-Дону и Нижнего Новгорода. По химическому составу эти микросферы являются однородными и не отличаются в зависимости от города.

Второй подтип – магнезиально-железистые силикатные микросферы – характерен для Екатеринбурга и Нижнего Тагила. Максимальное значение железа в составе таких микросфер составляет 23,5 %, магния – 11,3 %. Для Мурманска характерны микросферы с повышенным содержанием титана и калия. Содержание железа в таких микросферах составляет до 32,4 %.

Третий подтип силикатных микросфер представлен высокоосновными микросферами (содержание Са более 15 %) с примесями Mn и K и вариациями Fe. Такие микросферы характерны для проб, отобранных в Екатеринбурге, Магнитогорске и Нижнем Новгороде.

Микросферы, отобранные в Нижнем Новгороде, характеризуются высокими содержаниями железа (до 2,8 %) и марганца (2,6 %). Микросферы, отобранные в Екатеринбурге, наоборот, – повышенным содержанием калия (1,6 %). Микросферы, отобранные в Магнитогорске, характеризуются промежуточными содержаниями этих элементов.

Силикатные микросферы имеют как правильную шарообразную форму (рис. 5), так и уплощенную или вытянутую каплевидную (рис. 5). Размер микросфер колеблется от 300 до 1100 мкм. Для всех силикатных микросфер характерна гладкая поверхность, отражающая аморфное состояние вещества (рис. 6). Со временем на поверхности частиц образуются каверны размером от 10 до 200 мкм, которые могут быть заполнены смесью минералов (рис. 6). Также на поверхности некоторых микросфер присутствуют пленки органики или сажи (рис. 7).

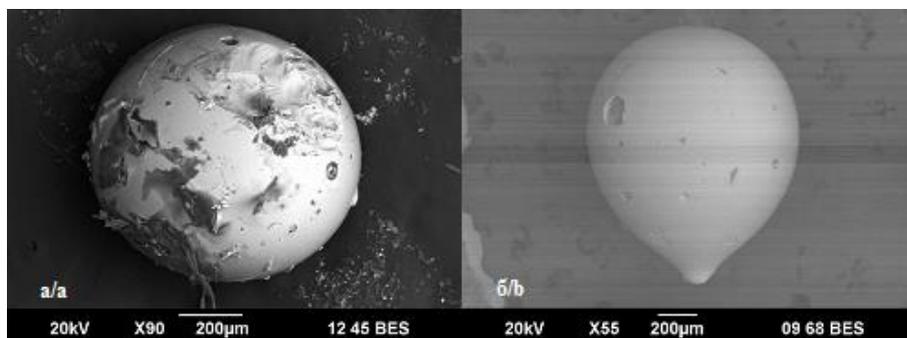


Рис. 5. а) сферическая форма силикатной микросферы (Fe+Mg); б) каплевидная форма микросферы (Mn+K). Снимок СЭМ

Fig. 5. a) spherical shape of a silicate microsphere (Fe+Mg); b) droplet microsphere (Mn+K). SEM image

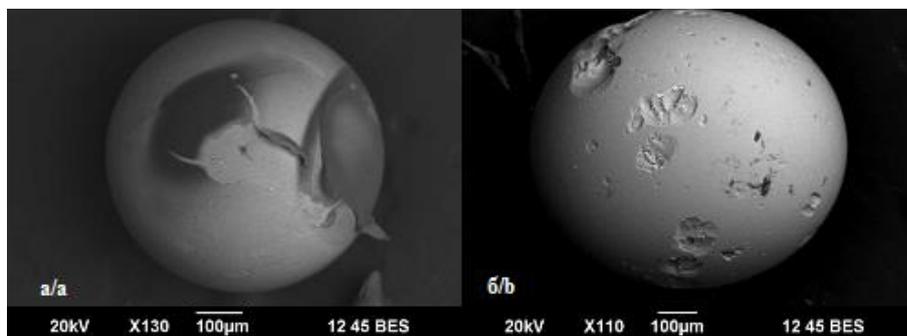


Рис. 6. а) гладкая поверхность силикатной микросферы (Fe+Mg); б) корродированная поверхность микросферы (Na). Снимок СЭМ

Fig. 6. a) smooth surface of a silicate microsphere (Fe+Mg); b) corroded microsphere surface (Na). SEM image

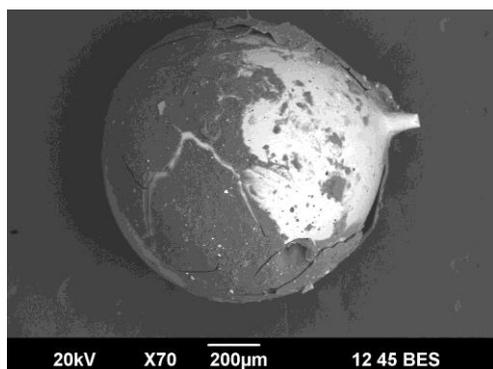


Рис. 7. Пленка органического вещества на поверхности силикатной микросферы (Mn+K). Снимок СЭМ

Fig. 7. Layer of organic matter on the surface of silicate microspheres (Mn+K). SEM image

Обсуждение результатов

Все обнаруженные в составе городского поверхностного пылегрязевого осадка микрочастицы сферической формы относятся к следующим типам и подтипам: железистые (магнетитовые), силикатно-железистые (измененные магнетитовые) и силикатные (зола-уноса). Зола-уноса, в свою очередь, можно разделить на несколько подтипов: натриевые, магниально-железистые, высокоосновные с примесями марганца и калия, с повышенным содержанием калия, с повышенным содержанием титана.

Магнетитовые микросферы могут быть сложены не только магнетитом (FeFe_2O_4), содержание железа до 75 %, но и вюститом (FeO), содержание железа до 77 %, и металлическим железом. Однако вюстит не встречается в поверхностных условиях, обнаружен только в корах плавления метеоритов или получен искусственно при прокаливании гематита. Поэтому можно сделать вывод, что железистые микросферы сложены магнетитом и могут иметь ядро из металлического железа.

Измененные магнетитовые микросферы могут быть сложены гематитом (Fe_2O_3) и гидрогематитом, маггемитом (Fe_2O_3), мартитом (псевдоморфозой гематита по магнетиту), гетитом $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидрогетитом $\text{FeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На поверхности могут наблюдаться тонкие корочки лимонита.

Несмотря на то, что магнетит в поверхностных условиях устойчив, примером могут служить магнетитовые россыпи, в окислительной обстановке в холодном состоянии при наличии воды магнетит переходит в гетит и гидрогетит. Также при повышении потенциала кислорода магнетит может переходить в гематит с образованием псевдоморфоз – мартита. В поверхностных условиях при недостатке воды гематит устойчив, при избытке гидратируется и может переходить в гидрогематит, гетит и гидрогетит.

Скелетные формы кристаллов, наблюдаемые для магнитных микросфер, характерны для условий быстрого остывания расплавов, что подтверждает гипотезу образования таких микросфер (шлаковые частицы и зольные частицы). Чем выше скорость охлаждения, тем крупнее кристаллы и тем более сложной (скелетные и дендритные кристаллы) является их форма.

Можно предполагать, что морфология поверхности и химический состав частиц изменяется в зависимости от времени, которое микросфера провела в поверхностных условиях, а также химических условий среды. В ходе изучения химического состава не было обнаружено закономерностей, связанных с составом железистых и силикатно-железистых микросфер и городом отбора. Химический состав железистых микросфер постоянный (Fe и O в разных пропорциях, примесные элементы не более 8 вес. %), а химический состав и степень изменения силикатно-железистых микросфер может свидетельствовать об особенностях окружающей среды в конкретных точках отбора, в которой находились изученные микросферы: загрязнение почв тяжелыми металлами (повышенное содержание Cu , Cr , Zn на поверхности частиц), использование реагентов в период пониженных температур (повышенное содержание Na , Cl , сильно корродированная поверхность).

Магнетитовая микросфера при поступлении в окружающую среду имеет полигональную структуру поверхности, реже сложена скелетными кристаллами (рис. 8). Ее химический состав характеризуется отношением $\text{Fe}/\text{O} > 3,5$. Процесс гидратации магнетитовых микросфер начинается с поверхности, по межзерновому пространству (интерстициям скелетных кристаллов), трещинам и внешним повреждениям и продолжается вглубь частицы. На начальной стадии изменения магнетитовых микросфер отмечается корродированность поверхности (рис. 8) и незначительное загрязнение вторичной минеральной фазой. Отношение Fe/O составляет от 3,5 до 2,5. В процессе гидратации появляются каверны и трещины, которые заполняются смесью вторичных минералов. В конечном результате со временем магнетитовые микросферы деформируются, приобретают угловатые очертания, образуются наросты гидроокислов железа (рис. 9). Отношение Fe/O на данном этапе составляет 1,1.

Силикатные частицы обладают аморфной структурой, явления кристаллизации не зафиксировано. Исходя из этого, можно считать, что минеральный состав силикатных микросфер представлен стеклом основного или кислого состава.

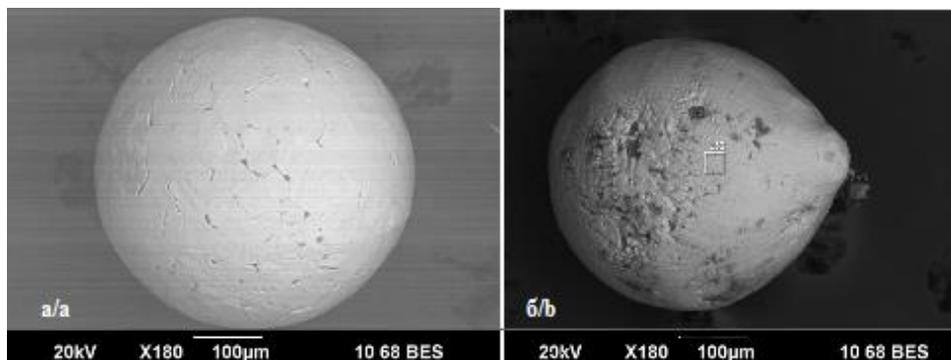


Рис. 8. Практически неизменная магнетитовая микросфера, $\text{Fe}/\text{O}=4,5$ (а). Изменение формы до каплевидной и интенсивная корродированности силикатно-железистой микросферы, $\text{Fe}/\text{O}=2,5$ (б). Снимок СЭМ

Fig. 8. Virtually unchanged magnetite microsphere, $\text{Fe}/\text{O}=4,5$ (a). Change in shape to drop-shaped and intense corrosion of the silica-ferruginous microsphere, $\text{Fe}/\text{O}=2,5$ (b). SEM image

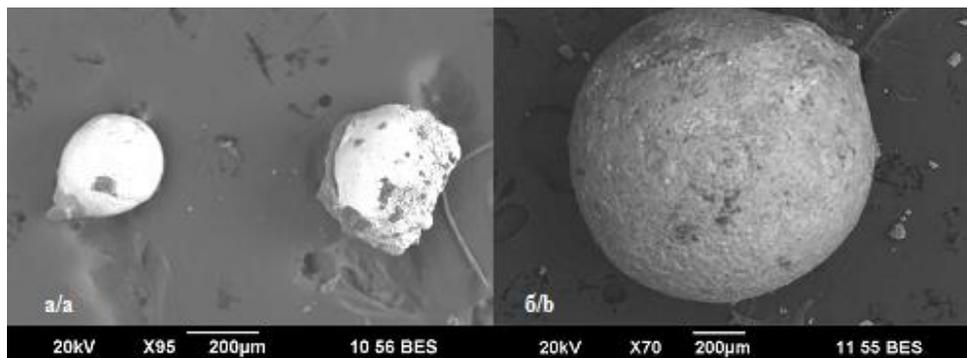


Рис. 9. Деформированная силикатно-железистая микросфера, $Fe/O=1,9$ (а). Отсутствие структуры поверхности, $Fe/O=1,1$ (б). Снимок СЭМ

Fig. 9. Deformed ferruginous silicate microsphere, $Fe/O=1,9$ (a). Lack of surface structure, $Fe/O=1,1$ (b). SEM image

Примесные элементы различаются для микросфер, отобранных в разных городах. Так, для Екатеринбурга характерны натриевые и марганцовистые микросферы с повышенным содержанием калия, для Нижнего Новгорода – с преобладанием в составе железа, для Мурманска – с повышенным содержанием титана.

Силикатные микросферы при нахождении в окружающей среде подвергаются механическим повреждениям. Это выражается в образовании каверн и трещин на поверхности частиц. Количество и размер каверн может являться показателем времени, которое микросфера провела в поверхностных условиях.

Микросферы – одни из наиболее доступных техногенных объектов для изучения. Доступность определяется, в первую очередь, формой частиц. При визуальном анализе шлиховым методом такие частицы определяются в первую очередь. Магнитные микросферы (магнетитовые и измененные магнетитовые) отбираются при магнитном фракционировании исходных образцов поверхностного осадка, характеризуются сильным металлическим блеском и могут быть отнесены к определенным типам уже на этапе визуального анализа. Однако для уточнения генезиса и отличия техногенных микросфер от микрометеоритов необходимо проведение элементного анализа, доступного с помощью методов СЭМ.

Все изученные микросферы являются объектом минералогии техногенеза, т. к. образованы в результате деятельности человека, и представляют интерес для дальнейшего изучения с целью определения параметров образования, изменения в условиях окружающей среды и преобразования в другие минеральные фазы.

Заключение

В ходе проведения исследования были изучены микросферы различного состава и генезиса, отобранные в поверхностном осадке в 11 городах России. Ис-

ходя из полученных данных, можно сделать вывод, что микросферы равномерно распределены в поверхностном осадке городов.

При попадании в окружающую среду магнитные микросферы подвергаются вторичным изменениям, замещаются смесью минералов и переходят в силикатно-железистую фазу. Силикатные микросферы не изменяются при попадании в окружающую среду, но на их поверхности можно наблюдать пленки органического вещества или минеральной фракции. Для микросфер всех типов (магнитные и силикатные) возможны примеси петрогенных элементов и тяжелых металлов (Cr, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb). В связи с тем, что крупные промышленные предприятия, как правило, вынесены за пределы города (расположены далеко от точек отбора проб), нельзя сделать однозначный вывод о зависимости состава микросфер от типа промышленности, развитого в городах.

В ходе изучения проб поверхностного осадка впервые показано, что микросферы являются частью техногенной составляющей осадка в городской среде. Были определены количественные показатели накопления микросфер различного генезиса в городском ландшафте. Микросферы разного состава являются одним из типов техногенных частиц, присутствующих в поверхностном осадке современных городов. Несмотря на их невысокие концентрации в отложениях, они могут являться источником токсичных элементов и влиять на изменение геохимического фона урбанизированных территорий.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021–2023 гг., Соглашение № 075-15-2021-680. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 18-77-10024.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10 (1). URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58434-4> (дата обращения 01.08.2021).

2. Accumulation of potentially toxic elements in road deposited sediments in residential and light industrial neighborhoods of Singapore / J.Q. Yuen, P.H. Olin, H.S. Lim, S.G. Benner, R.A. Sutherland, A.D. Ziegler // *Journal of Environmental Management*. – 2012. – V. 101. – P. 151–163. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.11.017> (дата обращения 01.08.2021).

3. An index to quantify street cleanliness: the case of Granada (Spain) / A. Sevilla, M.L. Rodríguez, Á. García-Maraver, M. Zamorano // Waste Management. – 2013. – V. 33 (5). – P. 1037–1046. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.012> (дата обращения 01.08.2021).
4. Russell K.L., Vietz G.J., Fletcher T.D. A suburban sediment budget: coarse-grained sediment flux through hillslopes, stormwater systems and streams // Earth Surface Processes and Landforms. – 2019. – V. 44 (13). – P. 2600–2614. URL: <https://doi.org/10.1002/esp.4685> (дата обращения 01.08.2021).
5. Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А. Природно-техногенные осадки. – Пермь: Изд-во ПГУ, 2006. – 209 с.
6. Глухов М.С. Морфология и внутреннее строение природных и техногенных железоксидных микросфер // Известия Уральского государственного горного университета. – 2019. – Т. 53. – № 11. – С. 60–66. URL: <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2019-1-60-66> (дата обращения 01.08.2021).
7. Рожина Е.И., Илгашева Е.О., Петрова Е.В. Микросферы из современных осадочных отложений города Тюмени // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – Екатеринбург: Изд-во ИГТ УрО РАН, 2020. – С. 253–255.
8. An urban collection of modern-day large micrometeorites: evidence for variations in the extraterrestrial dust flux through the Quaternary / M.J. Genge, J. Larsen, M. van Ginneken, M.D. Suttle // Geology. – 2017. – V. 45 (2). – P. 119–122. URL: <https://doi.org/10.1130/G38352.1> (дата обращения 01.08.2021).
9. Ancient micrometeorites suggestive of an oxygen-rich Archaean upper atmosphere / A.G. Tomkins, L. Bowlt, M. Genge, S.A. Wilson, H.E.A. Brand, J.L. Wykes // Nature. – 2016. – V. 533. – P. 235–238.
10. Метеорит «Стерлитамак» / С.Ш. Юсупов, Д.Н. Салихов, Э.З. Гареев, А.В. Бурдаков, Г.А. Перминов. – Уфа: РА «Информреклама», 2002. – 105 с.
11. Грачев А. Ф. К вопросу о природе космической пыли в осадочных породах // Физика Земли. – 2010. – № 11. – С. 3–13.
12. Генезис железосодержащих частиц космического происхождения. Полученные факты и их анализ / В.А. Цельмович, М.В. Трухина, О.Н. Бобылева, М.В. Провоторов // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – Екатеринбург: Изд-во ИГТ УрО РАН, 2010. – С. 357–359.
13. Суставов С.Г., Душин В.А., Власов И.А. Металлические и стеклянные сферы в рыхлых отложениях истоков реки Путь (Средний Урал) // Литосфера. – 2021. – № 2 (21). – С. 273–282. URL: <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-2-273-282> (дата обращения 01.08.2021).
14. Металлические микросферы в карбонатах Южного Урала / В.Г. Кориневский, Е.В. Кориневский, И.А. Блинов, В.А. Котляров // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2018. – № 10 (286). – С. 39–46. URL: <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2018-10-39-46> (дата обращения 01.08.2021).
15. Макаров А.Б., Осовецкий Б.М., Антонова И.А. Магнитные сферы из почв вблизи шлакового отвала Нижнетагильского металлургического комбината // Известия Уральского государственного горного университета. – 2017. – № 4 (48). – С. 42–45. URL: <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2017-4-42-45> (дата обращения 01.08.2021).
16. Макаров А.Б., Осовецкий Б.М., Хасанова Г.Г. Особенности состава и морфологии магнитных сфер техногенного происхождения // Литология осадочных комплексов Евразии и шельфовых областей: материалы IX Всероссийского литологического совещания (с международным участием). – Казань: Изд-во Казанского университета, 2019. – С. 269–270.
17. Howard J.L., Orlicki K.M. Composition, micromorphology and distribution of microartifacts in anthropogenic soils, Detroit, Michigan, USA // Catena. – 2016. – V. 138. – P. 103–116. URL: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.11.016> (дата обращения 01.08.2021).
18. Wawer M. Identification of technogenic magnetic particles and forms of occurrence of potentially toxic elements present in fly ashes and soil // Minerals. – 2020. – V. 10 (12). – P. 1066. URL: <https://doi.org/10.3390/min10121066> (дата обращения 01.08.2021).
19. Howard J. Anthropogenic Soils. – Cham: Springer, 2017. – 231 p. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54331-4> (дата обращения 01.08.2021).
20. Илгашева Е.О., Селезнев А.А. Техногенные образования в составе современных антропогенных отложений на урбанизированных территориях // Минералы: строение, свойства, методы исследования. – Екатеринбург: Изд-во ИГТ УрО РАН, 2020. – С. 104–105.
21. Бутовский М.Э. Неутилизированные отходы теплоэлектростанции в г. Рубцовске – источник экологической опасности // Экология промышленного производства. – 2010. – № 2. – С. 36–40.
22. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Sergeev A.P. Method for reconstructing the initial baseline relationship between potentially harmful element and conservative element concentrations in urban puddle sediment // Geoderma. – 2018. – V. 326. – P. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.04.003> (дата обращения 01.08.2021).
23. Seleznev A., Rudakov M. Some geochemical characteristics of puddle sediments from cities located in various geological, geographic, climatic and industrial zones // Scientific Reports. – 2018. – V. 14 (1). – P. 95–106. URL: <https://doi.org/10.26471/cjees/2019/014/062> (дата обращения 01.08.2021).

Поступила: 12.08.2021 г.

Информация об авторах

Илгашева Е.О., младший научный сотрудник лаборатории урбанизированной среды Института промышленной экологии УрО РАН.

UDC 550.42/502.175

TECHNOGENIC MICROSPHERES IN SURFACE SEDIMENTS OF URBAN AREAS

Ekaterina O. Ilgasheva,
katerina.ilgasheva@gmail.com

Institute of Industrial Ecology UB RAS,
20, S. Kovalevskaya street, Yekaterinburg, 620108, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to study the anthropogenic component of solid surface sediment in a modern city. Technogenic particles, including magnetic and silicate microspheres, can be a source of heavy metals, accumulated in sediments and affect the geochemical background of the environment.

The main aim of the research is to select and study the microspheres of various genesis in solid surface deposits of urbanized environment.

Object: microspheres taken in samples of urban surface sediments from 11 cities of Russia: Ufa, Perm, Tyumen, Chelyabinsk, Nizhny Tagil, Magnitogorsk, Nizhny Novgorod, Rostov-on-Don, Murmansk, Yekaterinburg, Pervouralsk; chemical composition and surface morphology of microspheres of various elemental composition and genesis.

Materials and methods. The investigated microspheres taken from samples of urban surface sediments, were divided into fractions by particle size. We studied fractions of 100–250 and 250–1000 μm , as well as samples that were not prepared in advance using automobile air filters. Microspheres were collected by visual diagnostic methods. Magnetic microspheres were selected by magnetic separation. All selected microspheres were examined using scanning electron microscopy.

Results. The selected microspheres were divided into 4 classes according to their chemical composition: ferrous, silicate-ferruginous, acidic fly ash and base fly ash. Clarification of the chemical composition, allowed making an assumption of the possible genesis of microspheres. In addition to petrogenic elements, microspheres contain heavy metals (Cr, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb). The correlation of Fe/O and changes in the morphology of the particle surface for iron-containing microspheres is considered. Fly ash classified according to the predominance of one or another oxide in the composition.

Conclusions. The data indicate that microspheres are part of the technogenic component of sediment in urban environment. Despite their low content in sediments, they can be a source of toxic elements and affect the change in the geochemical background of urban areas.

Key words:

Microspheres, fly ash, surface deposits, sediment genesis, geochemical background.

The research was carried out using the equipment of «Geoanalitik» of IGG UB RAS. Re-equipment and complex development of «Geoanalitik» of IGG UB RAS were financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher education of the Russian Federation for 2021–2023, Agreement no. 075-15-2021-680. The research was financially supported by the RSF, grant no. 18-77-10024.

REFERENCES

- Seleznev, A.A., Yarmoshenko, I.V., Malinovsky, G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10 (1). Available at: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58434-4> (accessed 1 August 2021).
- Yuen J.Q., Olin P.H., Lim H.S., Benner S.G., Sutherland R.A., Ziegler A.D. Accumulation of potentially toxic elements in road deposited sediments in residential and light industrial neighborhoods of Singapore. *Journal of Environmental Management*, 2012, vol. 101, pp. 151–163. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.11.017> (accessed 1 August 2021).
- Sevilla A., Rodríguez M.L., García-Maraver Á., Zamorano M. An index to quantify street cleanliness: the case of Granada (Spain). *Waste Management*, 2013, vol. 33 (5), pp. 1037–1046. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.012> (accessed 1 August 2021).
- Russell K.L., Vietz G.J., Fletcher T.D. A Suburban sediment budget: coarse-grained sediment flux through hillslopes, storm-water systems and streams. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2019, vol. 44 (13), pp. 2600–2614. Available at: <https://doi.org/10.1002/esp.4685> (accessed 1 August 2021).
- Osovetsky B.M., Menshikova E.A. *Prirodno-tekhnogennyye osadki* [Natural and technogenic precipitation]. Perm, PGU Publ., 2006. 209 p.
- Glukhov M.S. Morphology and internal structure of natural and technogenic iron oxide microspheres. *Bulletin of the Ural State Mining University*, 2019, vol. 1, no. 53, pp. 60–66. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2019-1-60-66> (accessed 1 August 2021).
- Rozhina E.I., Ilgasheva E.O., Petrova E.V. Mikrosferuly iz sovremennykh osadochnykh otlozheniy goroda Tyumeni [Microspherules from modern sedimentary deposits of the city of Tyumen]. *Mineraly: stroenie, svoystva, metody issledovaniya* [Minerals: structure, properties, research methods]. Ekaterinburg, IGG UB RAS Publ., 2020. pp. 253–255.
- Genge M.J., Larsen J., Van Ginneken M., Suttle M.D. An urban collection of modern-day large micrometeorites: Evidence for variations in the extraterrestrial dust flux through the Quaternary. *Geology*, 2017, vol. 45, no. 2, pp. 119–122. Available at: <https://doi.org/10.1130/G38352.1> (accessed 1 August 2021).
- Tomkins A.G., Bowlt L., Genge M., Wilson S.A., Brand H.E.A., Wykes J.L. Ancient micrometeorites suggestive of an oxygen-rich Archaean upper atmosphere. *Nature*, 2016, vol. 533, pp. 235–238.
- Yusupov S.Sh., Salikhov D.N., Gareev E.Z., Burdakov A.V., Perminov G.A. *Meteorit «Sterlitamak»* [Sterlitamak meteorite]. Ufa, RA Informreklama Publ., 2002. 105 p.
- Grachev A.F. On the nature of cosmic dust in sedimentary rocks. *Physics of the Earth*, 2010, no. 11, pp. 3–13. In Rus.
- Tselmovich V.A., Trukhina M.V., Bobyleva O.N., Provotorov M.V. Genezis zhelezosoderzhashchikh chastits kosmicheskogo proiskhozhdeniya. Poluchennyye fakty i ikh analiz [Genesis of iron-containing particles of cosmic origin. Obtained facts and their analysis]. *Mineraly: stroenie, svoystva, metody issledovaniya* [Minerals: structure, properties, research methods]. Ekaterinburg, IGG UB RAS Publ., 2010. pp. 357–359.
- Sustavov S.G., Dushin V.A., Vlasov I.A. Metal and glass spherules in loose sediments of the headwaters of the Put River (Middle Urals). *Lithosphere*, 2021, vol. 2, no. 21, pp. 273–282. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-2-273-282> (accessed 1 August 2021).
- Korinevsky V.G., Korinevsky E.V., Blinov I.A., Kotlyarov V.A. Metal microspherules in carbonates of the South Urals. *Bulletin of the Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2018, vol. 10,

- no. 286, pp. 39–46. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.19110/2221-1381-2018-10-39-46> (accessed 1 August 2021).
15. Makarov A.B., Osovetsky B.M., Antonova I.A. Magnetic spherules from soils near the slag dump of the Nizhniy Tagil Metallurgical Plant. *Bulletin of the Ural State Mining University*, 2017, vol. 4, no. 48, pp. 42–45. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2017-4-42-45> (accessed 1 August 2021).
 16. Makarov A.B., Osovetsky B.M., Khasanova G.G. Osobennosti sostava i morfologii magnitnykh sferul tekhnogenogo proiskhozhdeniya [Features of the composition and morphology of magnetic spherules of technogenic origin]. *Litologiya osadochnykh kompleksov Evrazii i shelfovykh oblastey: materialy IX Vserossiyskogo litologicheskogo soveshchaniya (s mezhdunarodnym uchastiem)* [Lithology of sedimentary complexes of Eurasia and shelf areas: materials of the IX All-Russian lithological meeting (with international participation)]. Kazan, Kazan University Publ. House, 2019. pp. 269–270.
 17. Howard J.L., Orlicki K.M. Composition, micromorphology and distribution of microartifacts in anthropogenic soils, Detroit, Michigan, USA. *Catena*, 2016, vol. 138, pp. 103–116. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.11.016> (accessed 1 August 2021).
 18. Wawer M. Identification of technogenic magnetic particles and forms of occurrence of potentially toxic elements present in fly ashes and soil. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 12, p. 1066. Available at: <https://doi.org/10.3390/min10121066> (accessed 1 August 2021).
 19. Howard J. *Anthropogenic soils*. Cham, Springer, 2017. 231 p. Available at: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54331-4> (accessed 1 August 2021).
 20. Ilgasheva E.O., Seleznev A.A. Tekhnogennye obrazovaniya v sostave sovremennykh antropogennykh otlozheniy na urbanizirovannykh territoriyakh [Technogenic formations in the composition of modern anthropogenic deposits in urban areas]. *Mineraly: stroenie, svoystva, metody issledovaniya* [Minerals: structure, properties, research methods]. Ekaterinburg, IGG UB RAS Publ., 2020. pp. 104–105.
 21. Butovsky, M.E. Non-utilized waste from a thermal power plant in Rubtsovsk is a source of environmental hazard. *Ecology of industrial production*, 2010, vol. 2, pp. 36–40. In Rus.
 22. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Sergeev A.P. Method for reconstructing the initial baseline relationship between potentially harmful element and conservative element concentrations in urban puddle sediment. *Geoderma*, 2018, vol. 326, pp. 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.04.003> (accessed 1 August 2021).
 23. Seleznev, A., Rudakov, M. Some geochemical characteristics of puddle sediments from cities located in various geological, geographic, climatic and industrial zones. *Scientific Reports*, 2018, vol. 14, no. 1, pp. 95–106. Available at: <https://doi.org/10.26471/cjees/2019/014/062> (accessed 1 August 2021).

Received: 12 August 2021.

Information about the authors

Ekaterina O. Ilgasheva, junior researcher, Institute of Industrial Ecology UB RAS.