УДК 504.75.05

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗОЛЬНОГО ОСТАТКА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА г. НОРИЛЬСКА КАК ВОЗМОЖНЫЙ ИНДИКАТОР ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СРЕДЫ ОБИТАНИЯ

Рихванов Леонид Петрович[1],
rikhvanov@tpu.ru

Дериглазова Мария Александровна[1],
belyakinama@gmail.com

Барановская Наталья Владимировна[1],
natalya.baranovs@mail.ru

[1] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о воздействии природных и антропогенных факторов на организм человека (его элементный и минеральный состав) в условиях городов с развитой промышленностью.

Цель работы: *выявление региональных геохимических и минералогических особенностей зольного остатка организма человека г. Норильска в сравнении с ранее изученными городами, установление зависимости между составом окружающей среды города и составом организма человека – его жителя.*

Методы исследования. *Отбор проб зольного остатка организма человека проводился в крематории г. Норильска из невостребованного материала по официальному согласованию с администрацией; определение элементного состава материала выполнялось методами инструментального нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; изучение минерального состава проводилось методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии; статистическая обработка данных осуществлялась методами корреляционного и кластерного анализа; построение диаграмм и сравнительный анализ данных выполнялись с помощью программ Statistica и Excel.*

Результаты. *Выявлены региональные геохимические и минералогические особенности изучаемого материала. Установлено, что зольный остаток организма человека г. Норильска концентрирует в большем количестве по сравнению с ранее изученными городами такие элементы, как: Mg, Al, P, Ca, Sc, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Cs, U и редкоземельные элементы. В составе зольного остатка организма человека обнаружены уникальные минеральные фазы меди, платины, никеля, цинка, золота, циркония, редкоземельных и радиоактивных элементов и другие, свидетельствующие о том, что медно-никелевый профиль производств находит свое отражение в минеральном составе зольного остатка организма человека г. Норильска. На основании данных элементного анализа, обнаруженных микрофаз, результатов кластерного, корреляционного и сравнительного анализов выдвинута гипотеза о возможном источнике поступления радиоактивных, редкоземельных элементов, гафния и циркония в зольный остаток организма человека г. Норильска.*

Ключевые слова:
Зольный остаток, человек, г. Норильск, минеральный состав, элементный состав, гидроксилапатит, микроминеральные фазы, платина, золото, никель, медь, региональные особенности, циркон, монацит, элементный состав среды обитания.

Введение

Коллективом кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета в течение нескольких лет проводится изучение зольного остатка организма человека (ЗООЧ) городов России, в которых имеются крематории [1–3]. Проведенные исследования позволяют взглянуть на проблему воздействия окружающей среды на организм человека под новым углом. В свете развития идей экологии, геохимии и медицинской геологии полученные результаты являются особенно актуальными и информативными.

Ранее проведенные исследования охватывали 5 российских городов (Новокузнецк, Новосибирск, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Санкт-Петербург). Для каждого из них определен элементный и минеральный состав зольного остатка организма человека, а также выделены региональные геохимические особенности ЗООЧ [1, 2]. Данные особенности напрямую связаны с ландшафтно-геохимической спецификой изучаемой территории и факторами техногенеза от действующих предприятий. Однако очень часто сложно установить конкретный источник поступления некоторых элементов в организм человека в связи воздействием множества факторов в крупных городах. Для дальнейших исследований был выбран г. Норильск, в котором развит единый профиль предприятий по добыче и переработке медно-никелевых руд.

Выбор города Норильск для проведения исследований зольного остатка организма человека неслучаен и обоснован рядом факторов. Во-первых, промышленность Норильска представлена не комплексом предприятий, как во всех ранее исследованных городах, а монопроизводством, определяющим особенности техногенеза окружающей среды. Эта территория представляет собой изолированную природно-техногенную систему, так как промышленное предприятие г. Норильска использует в качестве ресурсов руду, уголь и другие ресурсы, добытые в окрестностях города. Во-вторых,

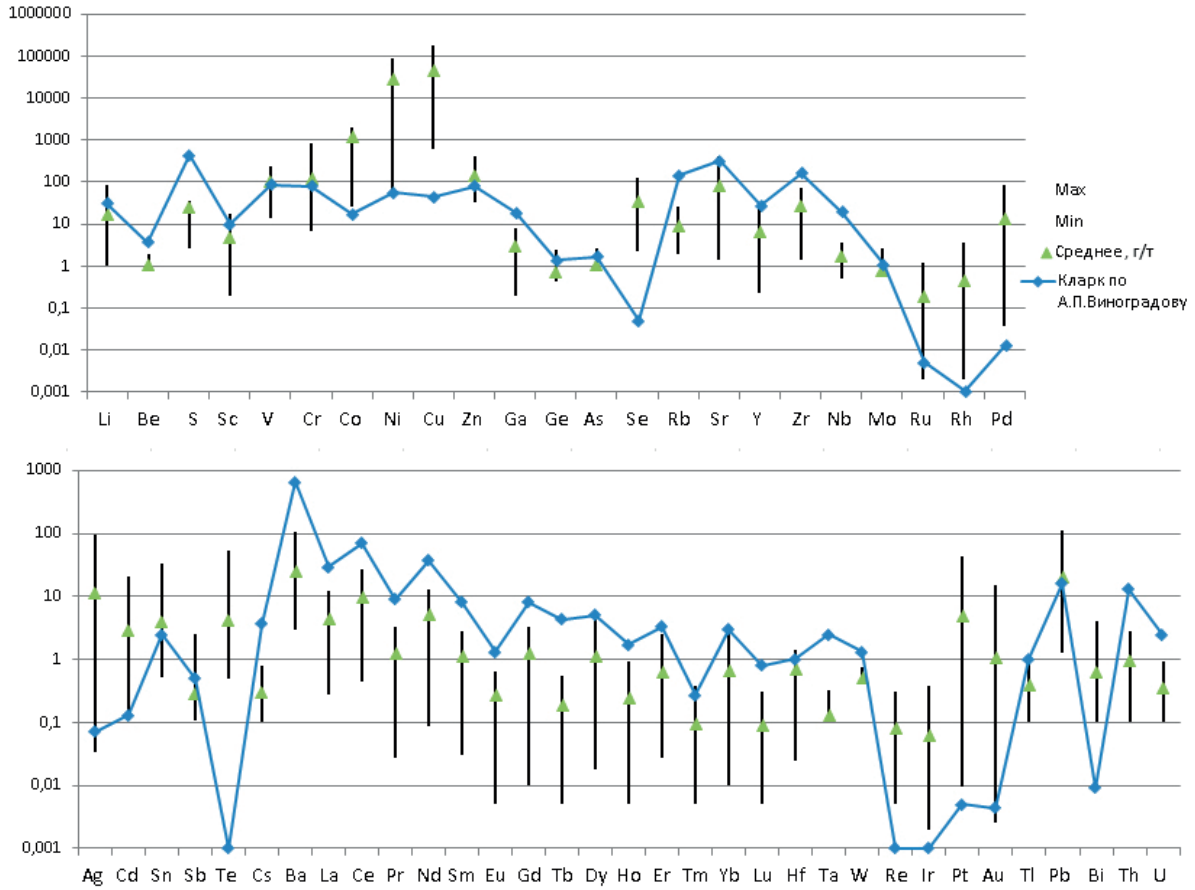

Рис. 1. *Геохимическая специализация рудовмещающих пород Норильского района [5] относительно среднего содержания элементов в земной коре, г/т*

Fig. 1. *Geochemical specifics of the ore-bearing rocks of Norilsk region [5] relatively average content of the elements in the Earth's crust, g/t*

по обобщенным данным исследователей, Норильск является, на данный момент, одним из самых загрязненных городов на территории России, а также входит в десятку наиболее грязных городов мира в 2007 и 2013 гг. наряду с Дзержинском по версии Института Blacksmith (США) и Green Cross (Швейцария) [4]. Кроме того, Норильский регион уникален с точки зрения геологического строения: Талнахское и Октябрьское месторождения медно-никелевых руд с высоким содержанием полезных компонентов относятся к богатейшим в мировом масштабе. В промышленных концентрациях в рудах присутствуют: медь, никель, кобальт, платина, палладий, родий, золото, серебро, селен, теллур, иридий, осмий, рутений, сера, железо, титан. Из шестнадцати названных элементов в настоящее время извлекается четырнадцать. Талнахское и Октябрьское месторождения содержат более половины активных запасов никеля, меди, кобальта и металлов платиновой группы России, а их разработка обеспечивает потребность страны в этом сырье. Геохимическая специфика рудовмещающих пород района, относительно среднего содержания для земной коры, достаточно хорошо просматривается (рис. 1).

Эколого-геохимическая характеристика района отбора материала для исследований

Эколого-геохимическое состояние окружающей среды Норильск-Талнахского региона определяется деятельностью заполярного филиала ОАО «ГМК Норильский Никель». Масса выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух в 2015 г. составила 1883,24 тыс. т. (с тенденцией к незначительному снижению количества выбросов в период с 2010 по 2015 гг.), что в 4–7 раз превышает выбросы других крупных металлургических центров страны – Череповца, Новокузнецка, Магнитогорска и др. Среди основных загрязняющих веществ – диоксид серы, оксиды углерода и азота, серная кислота, а также аэрозоли тяжелых металлов [6].

Исследования снеговых вод и аэрозолей показали возможность воздушного переноса тяжелых металлов и загрязняющих веществ на расстояние до 30 и более км, с превышением ПДК для большинства проб по меди и никелю. На растительность оказывает активное воздействие металлическая пыль, оседающая на деревья, кустарники и мхи. Из тяжелых металлов в большей степени накапливаются медь, никель, кобальт, в меньшей – цинк, хром, свинец, кадмий, а также селен

и мышьяк. Мхи, произрастающие возле промплощадок, накапливают в сотни раз больше меди (700–1400 мг/кг) и никеля (250–500 мг/кг), а также свинца (30 мг/кг), цинка (35–45 мг/кг), кадмия (3–5 мг/кг) и других элементов [7].

Исследование пыли, отобранной в плавильных печах и других источниках на предприятии, показывает, что в составе выбросов преобладают такие компоненты, как Cu, Ni, Co, S, Fe, Al_2O_3, SiO_2, CaO, MgO. Всего в год, по подсчетам исследователей, в виде пыли выбрасывается 117 т никеля, 276 т меди, 4,24 т кобальта, 299 т железа, 180 т оксида кремния, 20,62 т оксида алюминия, 10,9 т оксида кальция, 9,8 т оксида магния [8]. При этом исследование содержания редкоземельных и радиоактивных элементов не проводилось. Химический состав пыли плавильного цеха Надеждинского завода представлен в табл. 1.

Таблица 1. *Химический состав пыли плавильного цеха [8]*
Table 1. *Chemical composition of the smelter dust [8]*

Материал Material	Химический состав, мас. % Chemical composition, wt. %					
Пыль плавильного цеха Smelter dust	Ni	Cu	Co	Fe	S	SiO_2
	1,5	2,0	0,1	25,5	3,2	23,8
	MgO	Al_2O_3	CaO	Zn	Pb	Sn
	3,1	7,2	4,3	0,1	0,02	0,027

В структуре общей заболеваемости г. Норильска первое место на протяжении 5 последних лет занимают болезни органов дыхания, доля которых составляет 22,4 %. Второе место – болезни глаз и их придатков – 11,8 %. Третье место – болезни костно-мышечной системы – 11,1 %. На четвертое место вышли болезни системы кровообращения – 10,5 %. На пятом месте – болезни мочеполовой системы – 8,5 %.

Показатель общей смертности в Норильске ниже, чем в Красноярском крае, а также в целом по стране. В структуре общей смертности в течение последних лет на I месте остается смертность от болезней системы кровообращения, в 2010 г. она составила 172,9 на 100 тыс. населения. На втором месте несчастные случаи, травмы и отравления, связанные в основном с профессиональной деятельностью, – 142,8 на 100 тыс. населения. На третьем месте новообразования – 87,7 на 100 тыс. населения, за счет случаев смерти от злокачественных новообразований. На четвертом месте болезни системы пищеварения – 61,1. На пятом месте смертность от болезней органов дыхания – 59,6. При этом риск возникновения канцерогенеза для населения муниципального образования города Норильск, по данным о среднегодичных концентрациях канцерогенных веществ в атмосферном воздухе, самый высокий в мире, а показатель индивидуального канцерогенного риска, связанный с загрязнением воздуха оксидами кобальта и никеля, выходит за пределы приемлемого риска для населенных мест [9, 10].

Таким образом, антропогенное загрязнение атмосферного воздуха свинцом, никелем, кобальтом и другими веществами приводит к высокому уровню канцерогенного и неканцерогенного риска для населения г. Норильска. При этом мишенями воздействия атмосферных загрязнителей в первую очередь становятся органы дыхания, кровь, центральная нервная система, страдает общее развитие, происходит локальное повреждение органов и систем организма человека.

Исходя из этого, можно предположить, что за счет ингаляционного и прерорального поступления данных веществ в организм человека, жителя города Норильск, происходит концентрирование вышеуказанных элементов, и это должно отразиться на составе ЗООЧ.

Материалы и методы исследования зольного остатка организма человека

Материалом для проведения исследования является зольный остаток организма человека – крематорный материал, оставшийся после сжигания тела человека. Исследования подобного рода не новы и были широко распространены в середине 20 века, когда зола человеческого тела использовалась для определения содержания радиоактивных изотопов (Ra^{226} и других) в организме [11–14]. Очевидным преимуществом такого материала по сравнению с отдельными органами и тканями является возможность оценки общего содержания элементов и радионуклидов в человеческом теле.

Пробы ЗООЧ были отобраны из невостребованного материала в июле 2015 г. в крематории г. Норильска в установленном порядке по официальному разрешению администрации учреждения. Полученные результаты по элементному составу ЗООЧ г. Норильска сравнивались с результатами проб, отобранных ранее в крематориях 5 городов России: Новосибирска, Новокузнецка, Ростова-на-Дону, Санкт-Петербурга и Екатеринбурга [1–3]. Режимы работы крематориев одинаковы для всех городов и обусловлены едиными требованиями к работе, в первую очередь, к температурному режиму, который составляет 872 °С в начале процесса и 1092 °С в конце. Такая температура сгорания обусловлена требованиями к качеству праха: при менее 1000 °С костная ткань организма обугливается, а при большей температуре происходит остеклование костей – образование твердой корки фосфорно-кислой извести, которая препятствует сгоранию.

Всего в крематории г. Норильска было отобрано 22 пробы ЗООЧ. Соотношение мужчин и женщин в выборке составило 13:9 соответственно. Никаких других данных по возрасту, заболеваемости, а также причинам смерти не было известно.

При изучении зольного остатка организма человека были использованы различные методы исследования вещественного состава. Для определения минералогического состава применялся метод рент-

геноструктурного фазового анализа с использованием порошкового дифрактометра D2 PHASER фирмы Bruker. Исследовались как отдельные, так и групповые смешанные пробы. Смешанные пробы были приготовлены путем квартования отдельных проб и дальнейшего смешивания четвертых частей всех проб. Для анализа материал был предварительно истерт в агатовой ступке до однородной пылеобразной массы. Истолченный образец помещался в кювету и анализировался в течение 4 часов для получения статистически достоверного результата. Обработка результатов проводилась с помощью специализированной программы «Eva». Данный метод позволяет обнаруживать присутствие минеральной фазы в исследуемой смеси на уровне 0,1 и более %.

Для изучения морфологии выявленных минеральных фаз, а также установления их элементного состава использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой для микроанализа фирмы Bruker. Минимальное разрешение при глубоком вакууме составляет 3 нм, при этом микроскоп позволяет получить увеличение до 300000 раз, но в нашем случае использовались такие условия, которые позволяли диагностировать объект размером в первые микроны.

Для работы на микроскопе пробы были предварительно подготовлены специальным образом. Исследуемый образец истирался в агатовой ступке до однородной массы, помещался на клейкую ленту и исследовался при низком или среднем вакууме. Часть проб была подвергнута дополнительному концентрированию с помощью воды. В стерильном контейнере с помощью дистиллированной воды материал был разделен на 3 фракции: легкую, среднюю, тяжелую. Все фракции были исследованы отдельно. С помощью электронного микроскопа были проанализированы 10 проб зольного остатка организма человека г. Норильска. Приставка для микроанализа позволяет снимать энергодисперсионные спектры присутствующих элементов и делать вывод о качественном (от Li до U) и количественном (в процентном соотношении) составе образца. Минимальный уровень детектирования составляет 0,1 %.

Определение элементного состава ЗООЧ осуществлялось двумя независимыми способами: методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на 62 химических элемента в лаборатории химико-аналитического центра «Плазма» и методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на 28 элементов, выполненного в ядерно-геохимической лаборатории ТПУ. Все лаборатории, в которых выполнялись анализы, имеют аккредитацию в системе ГОСТ Р и работают по аттестованным методикам. В процессе исследования осуществлялся внутренний и внешний контроль. Полученные результаты позволили оценить качество аналитических данных как удовлетворительное. Следует отметить, что особенностью выполнения анализа методом ICP-MS является требование полного разложения исследуемого вещества, вследствие чего могут возникнуть аналитические погрешности, в отличие от метода ИНАА, который не требует химического разложения и тем самым исключает возможность возникновения такого рода ошибки.

Результаты и их обсуждение

Основной объем проб представлен порошкообразной массой от светло-серого до темно-серого цвета с некоторыми включениями разнообразной формы. Преимущественно размер фракции исследуемого материала составляет меньше 0,01 мм, при этом размер отдельных зерен, наблюдаемых под электронным микроскопом, составляет в среднем десятки микрон.

Рентгеноструктурное исследование ЗООЧ показало, что основным минералом матрицы исследуемого материала является гидроксилапатит – $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (гидроксилапатит-I), на долю которого приходится более 99,5 % объема исследованных проб. В отдельных пробах кроме данного минерала встречается гидроксилапатит с примесью кремнезема (гидроксилапатит-II) – $Ca_5(PO_4)_3(SiO_4)(OH)$, который составлял около 50 % от всего объема исследуемой пробы (рис. 2). Эта кремнийсодержащая разновидность гидроксилапатита обнаружена в основной массе ЗООЧ только данного города, что само по себе является интересным и требует дальнейшего изучения.

Исследование с помощью электронного микроскопа крупных минеральных агрегатов в ЗООЧ г. Норильска также показало, что на долю гидроксилапатита приходится до 99 % и более объема исследованных проб. Наряду с гидроксилапатитом стандартного состава в пробах зольного остатка жителей города Норильска было также отмечено присутствие агрегатов, в которых Na, K и Mg заменяют Ca на 70–90 % (рис. 3). Таким образом, электронно-микроскопическое изучение ЗООЧ г. Норильска позволяет четко выделять два типа гидроксилапатита различного состава (табл. 2). Показательным отличием данных разновидностей является соотношение Ca/P. Для стандартного гидроксилапатита оно составляет 2,6, что приближено к соотношению, определенному Ф. Бетсом и А. Кораго для гидроксилапатита сухой кости и эмали зубов [15–18], тогда как в замещенной разновидности данное отношение составляет 0,9. В качестве основных примесей в составе изученных агрегатов выступают Na, K, Mg (<10 % для первого типа, >10 % для второго типа), иногда S, Al, Si, Cl на уровне менее 1 %. Природа второго типа гидроксилапатита нам пока неизвестна. Более того, в исключительных случаях в пробах ЗООЧ г. Норильска наблюдаются безкальциевые фосфаты, в которых отмечено высокое содержание магния.

Визуальное распределение основных составляющих обеих разновидностей гидроксилапатита

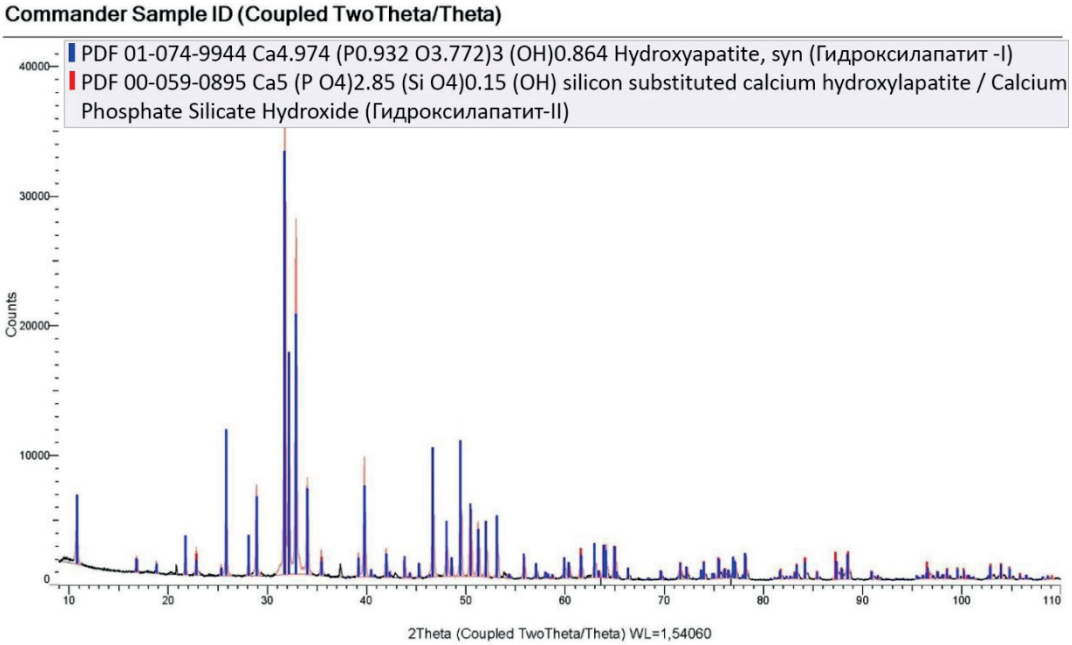

Рис. 2. *Дифрактограмма ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 2. *Diffractogram of the human body ash residue of Norilsk residents*

Таблица 2*. Элементный состав минеральной матрицы ЗООЧ г. Норильска в сравнении с составом кости и эмали зубов человека*

Table 2*. Element composition of the mineral matrix of the human body ash residue of Norilsk residents in comparison with the composition of the human bone and tooth enamel*

Элемент Element	Гидроксилапатит ЗООЧ г. Норильска (среднее по 7 измерениям), % Hydroxyapatite of hydroxyapatite in the human body ash residue of Norilsk residents (average for 7 measurements), %		Безкальциевый фосфат Mg, Na и K в ЗООЧ г. Норильска (среднее по 3 измерениям), % Mg, Na and K phosphate without Ca in the human body ash residue of Norilsk residents (average for 3 measurements), %	Состав кости человека по данным Ф. Бетса, % [15] Composition of the human bone according to F. Betts, % [15]	Состав сухой эмали зубов человека по данным А. Кораго, % [16] Composition of the dry human enamel according A. Korago, % [16]
	первый тип first type	второй тип second type			
Ca	36,9	14,7	1,2	24	33,6–39,4
O	42,0	40,0	42,0	–	–
P	14,0	17,0	18,0	11,2	16,1–18,0
Na	1,5	10,8	7,2	0,5	0,25–0,9
Mg	0,4	1,8	16,1	0,3	0,25–0,56
Cl	Иногда (sometimes) 0,1–0,3	Иногда (sometimes) 0,1–3,0	–	0,01	0,19–0,3
K	0,3	9,7	13,2	0,2	0,05–0,3
F	<0,1	<0,1	–	0,5	0,05–0,5

(Ca, P и O) равномерное и однородное (рис. 4, 5). Близко к однородному распределение K, Na и Mg, которое отмечается при вхождении в состав гидроксилапатита. Однако, наряду с таковым, также наблюдается и точечный характер распределения этих компонентов, что позволяет предполагать наличие собственных минеральных фаз данных элементов (рис. 6). Такая фаза была отмечена нами при исследовании одной из проб ЗООЧ г. Норильска (рис. 7). По составу данный минерал приближен к группе струвита и представляет собой фосфат магния, натрия и калия. При этом облик найденных кристаллов, а также их состав весьма похожи на хазенит – один из недавно открытых редких минералов [19, 20]. Однако отсутствие технических средств для микродифрактометрии, а также специфические условия подготовки пробы для исследования не позволяют утверждать присутствие данного минерала в ЗООЧ г. Норильска и требуют более детального изучения.

Среди вышеуказанных элементов, имеющих равномерный характер распределения, что позволяет предполагать изоморфную форму их нахождения в кристаллической решетке, в гидроксилапатитовой матрице отмечается присутствие точечных скоплений элементов, которые соответствуют нахождению многочисленных микроминеральных фаз этих элементов микронных размеров. Данные

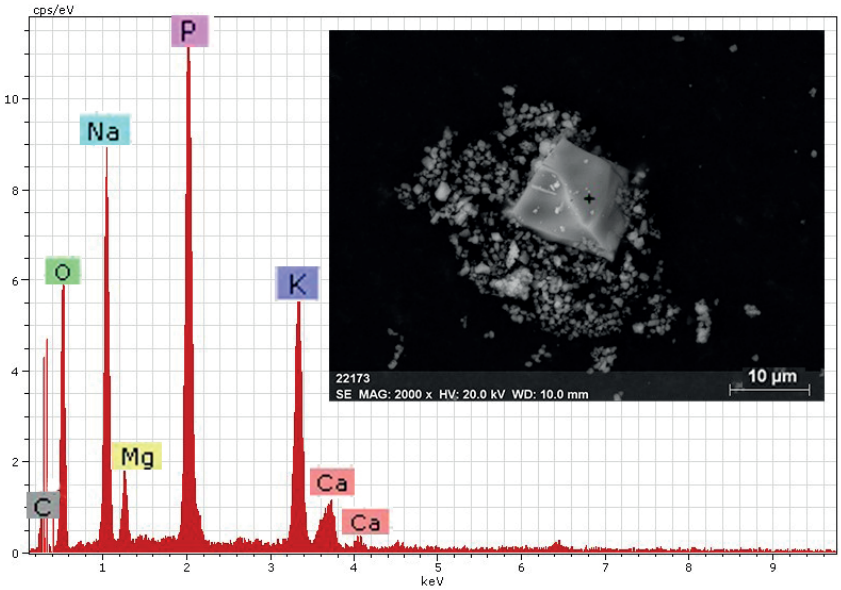

Рис. 3. *Микроминеральная фаза гидроксилапатита второго типа со значительной примесью Na, K и Mg в зольном остатке организма человека г. Норильска и энергетический спектр в указанной точке*

Fig. 3. *Mineral phase of hydroxyapatite with a considerable impurity of Na, K and Mg in the human body ash residue of Norilsk residents and its energy spectrum*

включения имеют разнообразный элементный состав, однако точная диагностика этих фаз на данный момент не может быть проведена по причине отсутствия оборудования для микродиагностики минералов. Следует отметить, что под термином «микроминеральные фазы» нами понимаются агрегаты определенного состава, диагностируемые с помощью электронного микроскопа. Изучение таких агрегатов в первую очередь направлено на подтверждение высоких концентраций некоторых элементов в исследуемом материале.

В составе матрицы на сегодняшний день установлены как минимум 23 самостоятельные минеральные фазы (табл. 3), в том числе микрофазы Cu, Ni и Pt, которые, несомненно, отражают специфику металлургических производств города.

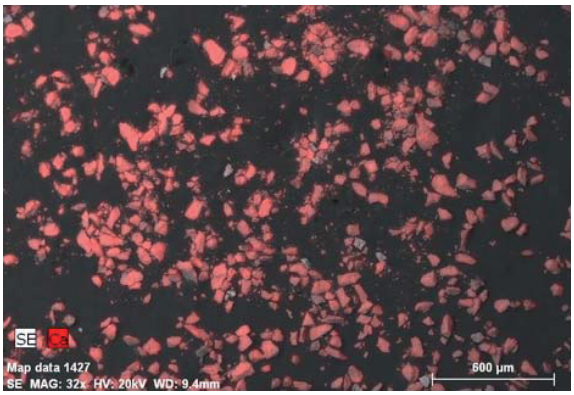

Рис. 4. *Равномерное распределение Ca в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 4. *Homogenious Ca distribution in the human body ash residue of Norilsk residents*

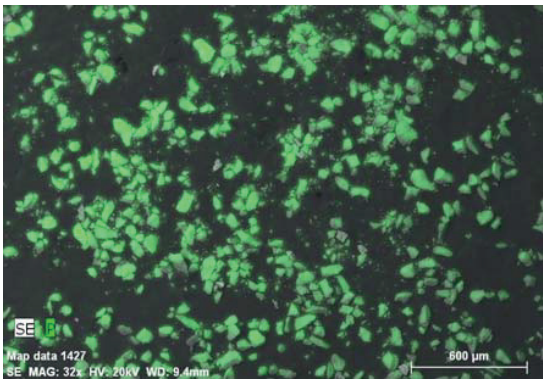

Рис. 5. *Равномерное распределение P в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 5. *Homogenious P distribution in the human body ash residue of Norilsk residents*

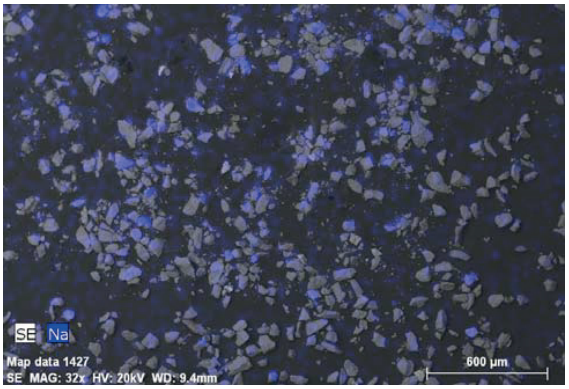

Рис. 6. *Близкое к равномерному распределение Na в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 6. *Na distribution, close to homogenious, in the human body ash residue of Norilsk residents*

Таблица 3. *Микроминеральные фазы изученных элементов в ЗООЧ г. Норильска по данным электронной микроскопии*
Table 3. *Mineral phases of some elements in the human body ash residue of Norilsk residents according to the electron microscopy*

Элемент Element	Средний размер агрегатов, состав минеральной фазы и её характеристика Average size of aggregates, Composition and characteristics of the mineral phase				
	Размер, мкм Size (μm)	Главные элементы, >10 % Main elements, >10 %	Сопутствующие элементы, 1–10 % Associated elements, 1–10 %	Примеси, <1 % Impurities, <1 %	Предполагаемая форма нахождения (*) Supposed occurrence form (*)
Al	~20×60	Al (49), O (41,1)	Si (2,1), S (1,1)	–	Корунд/Corundum
Si	~30×10	Si (48,3), O (34,1)	Al (8,9), (иногда (sometimes) Fe (4,4))	–	Кварц/Quartz
	~40×72	Si (17,5), O (39,3), Fe (14,7), Ti (11), иногда (sometimes) Zn (17,2) вместо (instead of) Fe	Mn (8,8), Al (2,7)	Pb	Алюмосиликаты Aluminosilicate
Ca	~30×30	Ca (52), O (46,6)	Cl (2), иногда (sometimes) Ti (5,6), Si (5,3), Al (1,5)	Fe	Карбонат кальция Calcium carbonate
	~200×50	Ca (38,8), O (21,5), Si (28,8)	Al (3,5), Fe (1,9), P (1,1)	–	Волластонит Wollastonite
Fe	~2×3	Fe (33,8–62), O (38,1)	иногда (sometimes) Mn (3,3), Ni (7,2)	S	Оксид железа Iron oxide
	~20×20	Fe (82,1)	O (5,7), Mn (1,2)	Al, Si	Самородное железо/Native iron
Cu (рис. 8) (Fig. 8)	~1×1	Cu (85,4), O (12,9)	–	–	Самородная медь или оксид меди Native copper or copper oxide
Cu	~6×3	Cu (75,2), S (18,6)	O (3,3)	Al, Si	Сульфид меди Copper sulphide
	~4×2	Cu (83,2)	O (3,5), Sn (3), Ni (2,7), Fe (1,8)	–	Интерметаллическое соединение Intermetallic compound
	~1,5×1,5	Cu (26,7), O (19,1), Sn (25,8)	Cl (2,5), Al (1,5)	Si, S	Бронза/Bronze
Zn (рис. 9) (Fig. 9)	~1×1	Zn (72,1), O (16,9)	–	Cu, Al, S	Оксид цинка/Zink oxide
Sr	~12×7	Sr (34,2), O (29,6), Zn (15,1), Si (12,2)	Ti (3,2), Al (1,1)	–	–
Zr (рис. 10) (Fig. 10)	~40×20×15	Zr (41,9), O (44,2), Si (10,8)	Al (2,3), иногда (sometimes) Hf (1)	–	Циркон/Zircon
Ag	~1×1	Ag (34), O (29,1), Si (10,3)	Al (3,9)	Fe, Cu, S	–
Sn	~6×4	Sn (61,7), O (31,6)	Al (2,6), Fe (1,8)	Cu, Si	Касситерит/Cassiterite
Sb	~1×1	Sb (25,1), O (16,1), Ni (17,7), Cu (17,5)	Zn (4,9), Si (7,2), Ti (3,2), Al (2)	S	Омсит/Omsite
Ba	~2×3	Ba (25,4), O (31,7), Zn (10,5)	S (5,8), иногда (sometimes): Fe (9,25), Cu (2,5), Ti (8,6), Pb (5,8)	Si, Al, Cr	–
	~1×1	Ba (45,9), O (35,6), S (10,2)	–	–	Барит/Barite
Ce	~2×2	O (30,4), Ce (24,4), P (13,5), La (12)	Nd (9,9), Th (2,6)	–	Монацит/Monazite
Pt (рис. 11) (Fig. 11)	~1×1	Pt (44,8), O (27,4)	Cu (1,7)	Ti, Si, Fe	Самородная платина Native platinum
Au	~1,25×2,5	Au (33,2), O (15,9), Cu (18,8)	Ag (2,8)	Al, Si, Fe	Интерметаллическое соединение Intermetallic compound
Pb	~1×1	Pb (38,5), O (31,4)	Cl (6,1), иногда (sometimes) Ca (5,3)	Al, P	–

Примечание: Такие элементы как Ca, P, Na, K, Mg, S, Cl, Al и Si входят в состав матрицы ЗООЧ. При исследовании микрофаз эти элементы в результате рассеяния электронов обнаруживают свое присутствие в виде шума, искажающего реальный состав исследуемого агрегата. Знаком «» обозначены предполагаемые формы нахождения данного элемента по элементному составу, полученному с помощью электронного микроскопа.*

Note: Such elements as Ca, P, Na, K, Mg, S, Cl, Al and Si are part of the matrix of the human body ash residue. These elements can produce noise because of electron scattering that distorted the actual composition of the aggregate. The sign «» shows the supposed element deportment by elemental composition obtained by an electron microscope.*

Рис. 7. *Неравномерное распределение Mg, в виде собственной минеральной фазы в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 7. *Irregular Mg distribution forming its own mineral phase in the human body ash residue of Norilsk residents*

Изображение некоторых минеральных фаз представлено на рис. 8–11.

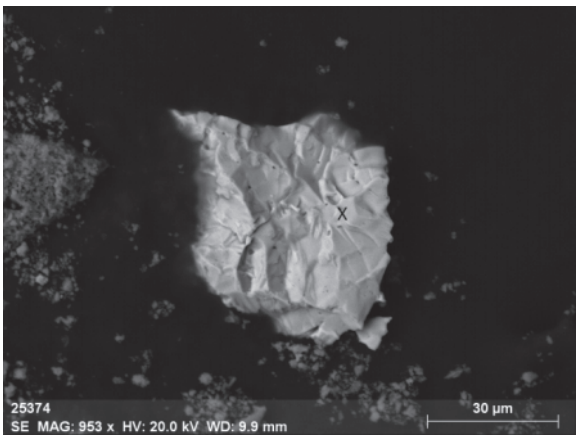

Рис. 8. *Микроминеральная фаза меди в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 8. *Copper-bearing mineral phase in the human body ash residue of Norilsk residents*

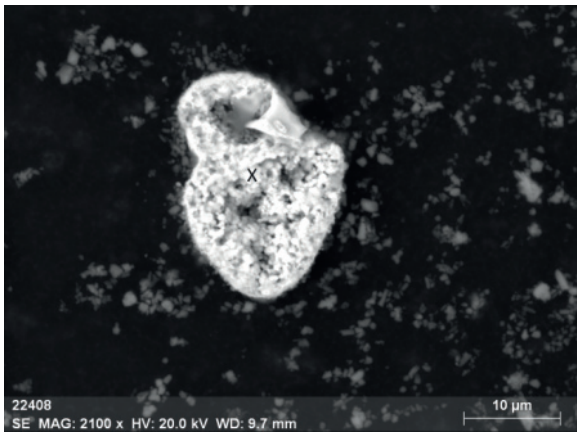

Рис. 9. *Микроминеральная фаза цинка в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 9. *Zinc-bearing mineral phase in the human body ash residue of Norilsk residents*

Минеральные фазы монацита, золота и циркона обнаружены одновременно в одной пробе ЗООЧ г. Норильска, платины – в другой, но обе принадлежали мужчинам. Не исключено, что данные минеральные фазы характерны для организма рабочего промышленного предприятия г. Норильска, тем более что, по данным исследователей, концентрация платины в моче рабочих промышленных предприятий, имеющих дело с её производством и использованием, в тысячи раз превышает концентрацию данного металла у людей, не подвергающихся воздействию [21]. Учитывая чрезвычайно низкую концентрацию платины в организме человека вообще [22, 23], нахождение такой частицы (рис. 11) указывает на специфику изучаемой территории и наличие в перерабатываемых рудах минерала платины – сперрилита ($PtAs_2$).

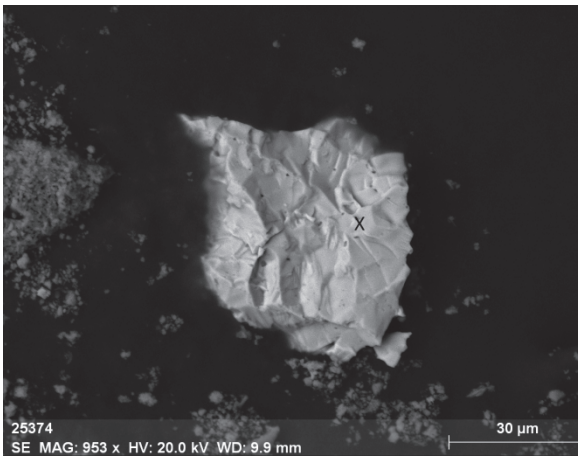

Рис. 10. *Микроминеральная фаза циркона в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 10. *Zircon mineral phase in the human body ash residue of Norilsk residents*

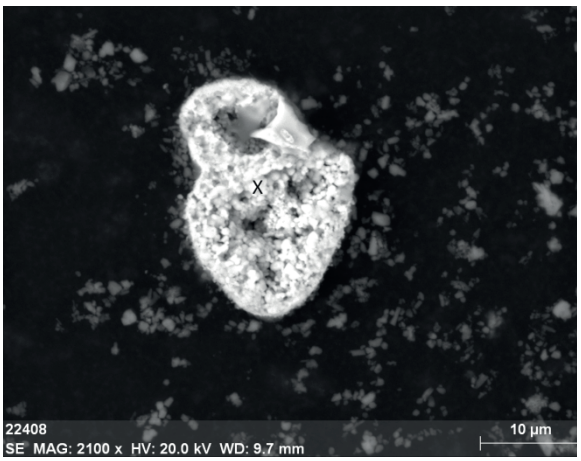

Рис. 11. *Микроминеральная фаза платины в ЗООЧ г. Норильска*

Fig. 11. *Platinum-bearing mineral phase in the human body ash residue of Norilsk residents*

Особое внимание обращает на себя наличие многочисленных микроминеральных фаз циркона, обнаруженных в пробе. Два агрегата данного минерала, найденные в ЗООЧ г. Норильска, отличались сохранением облика кристалла: дипирами-

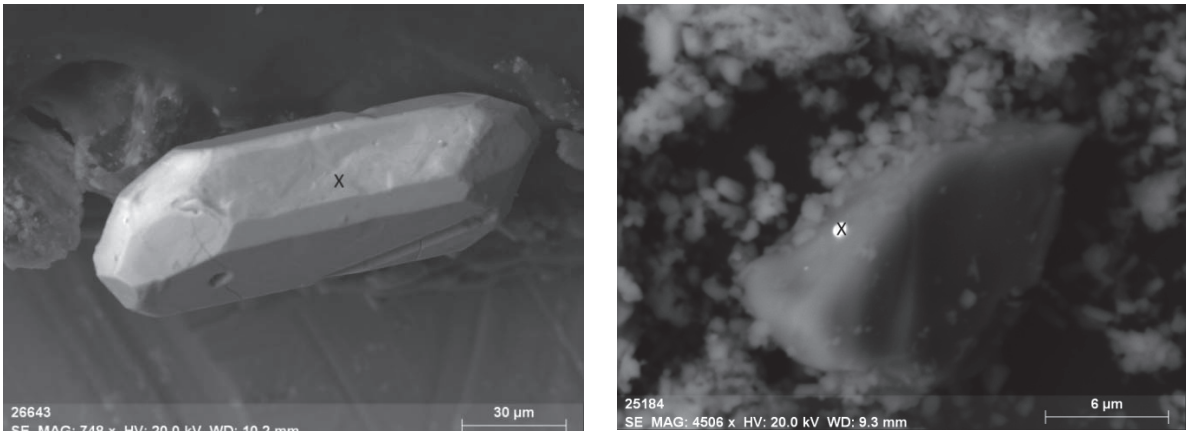

Рис. 12. *Присутствие минеральных фаз в ЗООЧ различных городов. Условные обозначения: «●» – матричные элементы; «■» – часто встречающиеся, «▲» – встречающиеся; «×» – редко встречающиеся, специфичные элементы, установленные на данный момент в пробах только одного города*

Fig. 12. *Presence of mineral phases in the human body ash residue of different cities. The symbols: «●» – matrix elements; «■» – frequent elements, «▲» – elements which mineral phases have been found in the samples of two or more cities; «×» – rare, specific elements, which have been found in the samples of one city*

дального с длиной ребра около 20 мкм для первого кристалла и дипирамидально-призматического с длиной кристалла около 120 мкм для второго (рис. 10). Облик данных кристаллов позволяет предполагать, что этот минерал образовался не в организме человека, а попал в него извне при дыхании ингаляционным путем.

Минералогическая специфика ЗООЧ г. Норильска значительно отличается от других городов не только наличием вышеуказанных минеральных фаз, но и относительным разнообразием их элементного состава. На рис. 12 указаны элементы, найденные в минеральных фазах ЗООЧ различных городов, которые показывают элементную и минеральную специфику г. Норильска по сравнению с ранее изученными городами.

Анализ приведенных данных показывает, что ЗООЧ г. Норильска отличается от других изученных нами городов наибольшим разнообразием минеральных фаз, с одной стороны, и большим количеством соединений, образуемых одним элементом, с другой. Так, например, медь встречается, в пробах г. Норильска как минимум в виде четырёх соединений (самородная медь, оксиды, соединения с серой, интерметаллические соединения), тогда как в остальных городах установлено 1–2 вида соединений данного элемента. При этом в г. Норильске отмечается присутствие специфических минеральных фаз, характерных только для данной урбанизированной территории: платины, олова, сурьмы и других. Обращает на себя внимание частая встречаемость в ЗООЧ г. Норильска микроминеральных фаз редких (Zr, Hf), редкоземельных (La, Ce, Nd) и радиоактивных (Th) элементов. Характерной особенностью ЗООЧ г. Норильска является присутствие ярко выраженных кристаллов циркона. При этом облик и размер одного из них (рис. 10) весьма похож на кристалл циркона магматического типа [24]. Принимая во внимание, что температура плавления циркона составляет 1800 °С, что много выше температуры сжигания материала, можно предположить, что это терригенная тонкодисперсная примесь, попавшая ингаляционным путём в организм человека и сохранившаяся в зольном остатке. Возможно, что такую же природу имеют микрофазы монацита. Причина нахождения этих столь тугоплавких минералов (циркона, монацита) в ЗООЧ г. Норильска требует своего объяснения и будет рассмотрена ниже при интерпретации геохимических особенностей зольного остатка организма человека г. Норильска. Но с высокой долей вероятности можно утверждать аэрогенную природу данных частиц и их поступление с пылью.

При интерпретации полученных данных стоит учитывать, что ЗООЧ не отражает реальный минеральный состав человеческого организма, так как является материалом, преобразованным под воздействием высоких температур. Это касается всех минералов, за возможным исключением гидроксилапатита, хотя, вероятно, и он претерпевает преобразование в процессе сгорания живого вещества. Это подтверждается данными многочисленных исследований [25–27], в которых уделяется большое внимание взаимодействию гидроксилапатита с органическим веществом в системе «минерал–раствор», определяющим итоговые свойства и состав минерала.

Вышеуказанная специфика выделяет город Норильск среди всех других городов с минералогической точки зрения, отражая воздействие промышленных выбросов на человека. С высокой долей вероятности можно предположить, что столь специфический минеральный состав ЗООЧ г. Норильска должен найти отражение в его химическом составе. Элементный состав исследованного материала, полученный с использованием методов ICP-MS и ИНАА, представлен на рис. 13. Диаграмма

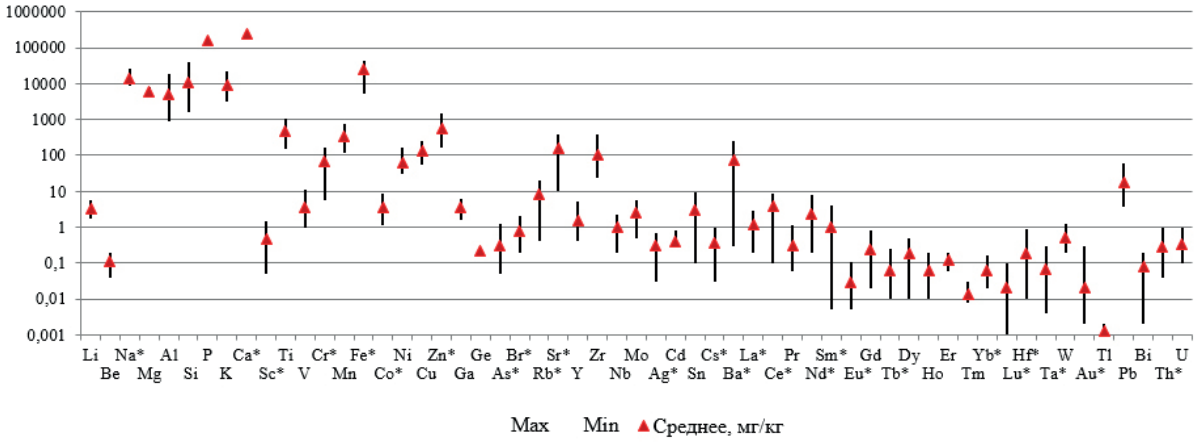

Рис. 13. *Оценка уровней накопления химических элементов в зольном остатке организма человека г. Норильска, мг/кг. Знаком «*» обозначены элементы, концентрация которых определена с помощью метода ИНАА, концентрации остальных элементов определены с помощью метода ICP-MS. Для таких элементов, как As, Nd, Tb, Yb, Lu, Au и U, концентрация элемента определена ниже предела обнаружения в 50–90 % изученных проб*

Fig. 13. *Estimation of the levels of elements accumulation in the human body ash residue of Norilsk residents, mg/kg. The sign «*» indicates the elements, detected via instrumental neutron activation analysis, the other elements are detected via mass spectrometry with inductively coupled plasma. Concentrations of such elements as As, Nd, Tb, Yb, Lu, Au and U are detected below the detection limit*

распределения элементов в зольном остатке организма человека г. Норильска подтверждает, что поведение элементов в ЗООЧ подчиняется основным законам геохимии: Оддо–Гаркинса, Кларка–Вернадского и Д.И. Менделеева, что было отмечено и в ранее проведенных нами исследованиях [1–3].

Анализ диаграммы (рис. 13) позволяет выделить несколько групп элементов по уровням накопления в ЗООЧ г. Норильска:

- более 100000 мг/кг: Ca, P;
- от 1000 до 100000 мг/кг: Na, Mg, Al, K, Si, Fe;
- от 100 до 1000мг/кг: Ti, Mn, Cu, Zn, Sr, Zr;
- от 10 до 100мг/кг: Cr, Ni, Ba, Pb;
- от 1 до 10мг/кг: Li, V, Co, Ga, Rb, Y, Mo, Sn, La, Ce, Nd, Sm;
- от 0,1 до 1мг/кг: Be, Sc, Ge, As, Br, Nb, Ag, Cd, Cs, Pr, Gd, Dy, Er, Hf, W, Th, U;
- менее 0,1мг/кг: Eu, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Ta, Au, Tl, Bi.

Полученные группы в некоторой степени отражают общепринятую биологическую классификацию элементов, основанную на количественной оценке их содержания в организме человека, которая разделяет элементы на две группы: макроэлементы и микроэлементы. Очевидно, что основу зольного остатка организма человека г. Норильска составляют первые две группы элементов, из которых кальций, фосфор, натрий, магний и калий относятся по вышеуказанной классификации к макроэлементам, а железо и кремний – к микроэлементам. Следующие три группы также включают в себя такие микроэлементы, как медь, марганец, цинк, хром, никель, кобальт, молибден, и другие. В связи с этим обращает на себя внимание высокое накопление таких условно-токсичных элементов, как цирконий, свинец, лантан, церий, и некоторых других наряду с вышеперечисленными микроэлементами.

Распределение практически всех элементов (за исключением кальция) подчиняется логнормальному закону, а кальция – нормальному, что указывает на значимость данного элемента для организма человека [28]. То же самое можно сказать про фосфор, натрий и магний, имеющие наименьшие коэффициенты вариации (<20 %) Вероятно, в организме человека имеется механизм, позволяющий поддерживать постоянную концентрацию данных элементов. Концентрация остальных элементов, возможно, зависит в большей степени от пищи, а также от различных факторов окружающей среды, поэтому их концентрация не так стабильна [28].

На основе имеющихся данных была проведена оценка уровней накопления элементов в ЗООЧ г. Норильска по половому признаку. Анализ полученных данных показывает, что многие элементы накапливаются в организме женщины и мужчины в близких количествах. Однако такие элементы, как Na, K, Zr, Rb, Y, Sn, Dy, Ho, Hf, имеют тенденцию к накоплению в мужском организме, что, вероятно, отражает специфику производственной деятельности человека. С другой стороны Cr, Fe, Co, Br, Mo, Ce, Eu, Ta, Pb, Bi накапливаются преимущественно в организме женщины в значимо больших количествах.

Результаты кластерного анализа (рис. 14) позволяют обнаружить несколько групп элементов, которые, по-видимому, имеют различный механизм поступления и накопления. Диаграмма в том числе показывает чрезвычайно тесную связь циркония и гафния. Однако стоит обратить внимание на то, что в случае кластерного анализа были учтены только результаты ICP-MS, так как, по на-

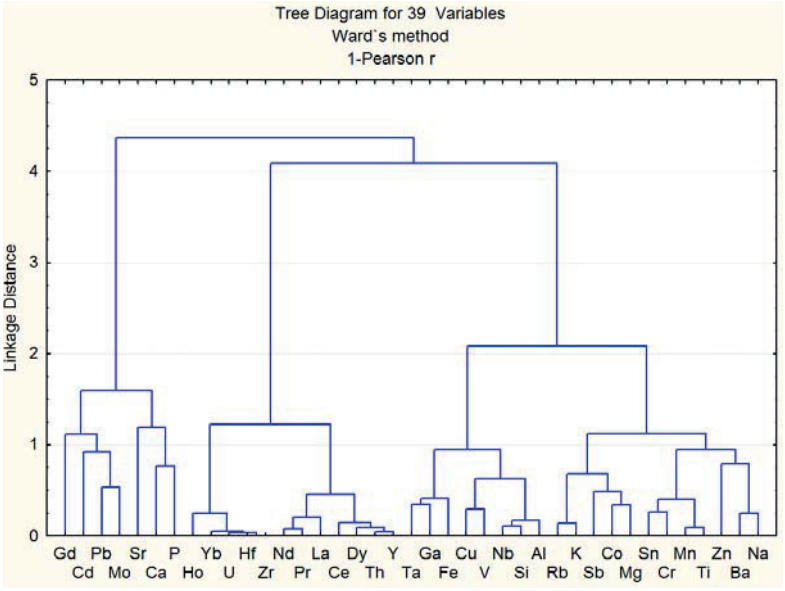

Рис. 14. *Диаграмма кластерного анализа ЗООЧ г. Норильска по результатам ICP-MS*

Fig. 14. *Plot of cluster analysis of Norilsk residents' human body ash residue according to ICP-MS*

шему мнению, они отражают характер накопления и взаимосвязей элементов в ЗООЧ г. Норильска наиболее полно и реалистично.

В качестве значимой связи нами была выбрана группа Ca-P как одна из сильнейших связей в человеческом организме, составляющая главный минерал костной ткани – гидроксилапатит. При этом чётко можно выделить следующие наиболее тесно связанные группы элементов: Ho, Yb, U, Hf, Zr (цирконовая); Nd, Pr, La, Ce, Dy, Th, Y (монацитовая); Ta, Ga, Fe; Sn, Cr, Mn, Ti; Cu, V, Nb, Si, Al; Rb, K, Sb, Co, Mg; Zn, Ba, Na; Pb, Mo, Cd (галенит-молибденитовая).

Первая группа удивительно напоминает ассоциацию элементов, характерную для минерала циркона, тогда как вторая – для монацита, что косвенно подтверждается и составом минеральных микрофаз в ЗООЧ. Остальные группы ассоциаций, по-видимому, отражают специфику пылевых поступлений от переработки основных типов руд, при этом последняя из них (Pb-Mo-Cd) возможно отражает присутствие в рудах компонентов наложенных рудных процессов (галенит-молибденитовая минерализация, встречающаяся в рудах Норильского типа).

Весьма показательно смотрятся результаты парного корреляционного анализа. Из анализа матрицы парных корреляций следует, что Ca и P, имеющие положительную, близкую к значимой связь между собой, с большинством других элементов имеют отрицательные связи, в том числе значимые отрицательные связи отмечены у кальция и фосфора с U, Th и некоторыми редкоземельными элементами. Сильные положительные связи между собой наблюдаются у группы элементов редких земель, радиоактивных элементов и циркония, что характерно для природных минералов редкометальных руд (Zr^{+4}, Th^{+4}, U^{+4} и др.).

Для выявления элементов, концентрирующихся ЗООЧ г. Норильска в большем количестве по сравнению с ранее изученными городами, была построена диаграмма коэффициентов концентрации, показывающая геохимическую специфику данного города (рис. 15).

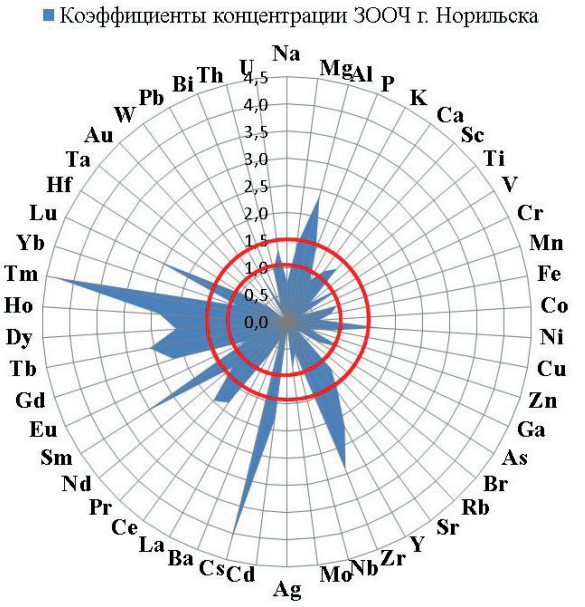

Рис. 15. *Диаграмма коэффициентов концентрации элементов в ЗООЧ г. Норильска относительно среднего содержания в ЗООЧ всех изученных городов, по данным ИНАА и ICP-MS*

Fig. 15. *Chart of concentration coefficients of Norilsk residents' human body ash residue relatively average content of elements in previously studied cities according to the INAA and ICP-MS*

На диаграмме отчетливо видно, что ЗООЧ г. Норильска концентрирует в большем количестве такие элементы, как: Mg, Al, P, Ca, Sc, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Cs, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu, U.

В соответствии с приведенными выше данными, ЗООЧ г. Норильска не выделяется на региональном уровне по содержанию меди, кобальта и золота, что может говорить о физиологических особенностях организма человека, способствующих эффективному выведению их из организма. Слабая выраженность медно-никелевой специфики. ЗООЧ г. Норильска косвенно соотносится с данными Э.В. Сокол, исследования которой показывают, что минеральные образования мочевыделительной системы (уролиты) людей, проживающих в городах, специализирующихся на добыче и переработке меди, никеля, свинца и цинка не выделяются на региональном фоне по содержанию данных элементов [29].

Такие элементы, как Mg, Ca, Al и Cd, являются составными компонентами пыли, образующейся на производстве (табл. 1), что могло стать причиной их накопления в организме жителя г. Норильска. Однако Fe, Zn, Co и Pb, содержащиеся в значительных количествах в пылевых выбросах, не находят своего отражения в геохимических особенностях зольного остатка организма человека г. Норильска, что может быть связано с размером выбрасываемых частиц, их морфологией, типом соединений и другими факторами [30].

Безусловный интерес вызывает повышенная концентрация Zr, Y, редкоземельных и радиоактивных элементов в ЗООЧ г. Норильска, источник которых не ясен. Данный спектр элементов не характерен для руд и рудовмещающих пород (рис. 1), хотя обращает на себя внимание некоторая обогащённость цирконием (до 60 г/т и более) вкрапленных руд в биотит-полевошпатовых и эпидот-хлорит-карбонатных метасоматитах. Можно высказать предположение, что одним из возможных источников поступления данных элементов в ЗООЧ могут быть циркон-ильменитовые пески, используемые в качестве флюсов в процессе производства. Косвенным подтверждением этого предположения может быть присутствие микроминералов циркона, с ярко выраженными кристалломорфологическими признаками их магматического происхождения (рис. 10), а также микрофаз, напоминающих по составу монацит. Однако данная гипотеза требует специального изучения. Кроме того, оксид циркония в ассоциации с торием и редкоземельными элементами широко используются в цветной металлургии в качестве материалов футеровки, повышающей жаростойкость и прочность конструкций, а также входит в состав тиглей для плавления руды платины [31]. Таким образом, для установления источника поступления вышеуказанных элементов необходимо провести исследование материалов, использующихся в технологической цепочке производств комбината.

Заключение

Подводя итоги вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. В ЗООЧ г. Норильска установлено содержание 57 химических элементов, концентрирующихся в различных диапазонах содержаний. Распределение данных элементов подчиняется основным геохимическим законам и соотносится с общепринятыми представлениями о составе организма человека.
2. Минералогическая специфика ЗООЧ г. Норильска выражается в разнообразии найденных минеральных фаз и типов соединений элементов, а также в наличии специфичных минеральных фаз Pt, Zr, Cu, Ni и других, которые, скорее всего, отражают воздействие промышленности на организм человека. Наличие разнообразных соединений меди, никеля, цинка, золота, серебра и платины свидетельствует о том, что медно-никелевая специфика данной территории находит свое отражение в минеральном составе ЗООЧ г. Норильска, формируя множественные минеральные фазы. При этом концентрация этих элементов в составе ЗООЧ минимальна.
3. Геохимическая специфика ЗООЧ г. Норильска выражается в повышенной концентрации следующих элементов: Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ni, Sr, Y, Zr, Cd, Cs, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu, U.
4. Чрезвычайно высокие концентрации радиоактивных и редкоземельных элементов в зольном остатке организма человека г. Норильска по сравнению с другими городами, а также результаты кластерного, корреляционного и электронно-микроскопического анализов позволяют предположить возможный источник их поступления. По имеющимся данным таким источником может быть использование песков, содержащих циркон и ильменит, используемых как флюс, а также использование в производстве жаропрочных и ударостойких материалов и тиглей.
5. Результаты работы показывают, что изученные пробы зольного остатка организма некоторых людей из г. Норильска отражают состав среды обитания, обнаруживая, с одной стороны, выбросы промышленного предприятия, а с другой – состав используемых в производстве руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Региональные биогеохимические особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека / Т.Н. Игнатова, Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судыко // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 178–183.
2. Mineralogical and geochemical characteristics of the human body ash residue / L.P. Rikhvanov, N.V. Baranovskaya, M.A. Deriglazova, A.B. Strelnikova // Procedia Chemistry. – 2014. – V. 10. – P. 454–459.
3. Mineralogical and geochemical features of human body ash residue of spatially-localized technogenic system (Norilsk city) / L.P. Rikhvanov, M.A. Deriglazova, N.V. Baranovskaya, I.A. Matveenko // IOP Conference series: Earth and Environmental science. – 2016. – № 43. URL: http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755–1315/43/1/012039/pdf/ (дата обращения: 17.01.2017)
4. Bernhardt A., Gysi N. The world's worst 2013: the top ten toxic threats. – Switzerland: Blacksmith Institute and Green Cross, 2013. – 36 p.
5. Опережающие геофизические исследования в пределах Хантайско-Рыбнинского поднятия с целью оценки перспектив медно-никелевого оруденения / П.Г. Падерин, А.Н. Онищенко, Ф.Д. Лазарев, П.В. Кирплюк и др. – СПб: ОФ ФГУП ВСЕГЕИ, 2014. – 866 с.
6. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – М.: Минприроды России; НИА-Природа, 2016. – 639 с.
7. Голубчиков С. Город, в котором дышат серой // Биология. – 2001. – № 4. URL: http://bio.1september.ru/article.php?ID=200100408/ (дата обращения: 12.02.2016).
8. Велюжинец Г.А. Пылегазовые потоки и рациональные направления их оптимизации при переработке сульфидных медно-никелевых руд (на примере ЗФ ОАО «ГКМ Норильский Никель»): дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2015. – 230 с.
9. Куркатов С.В., Тихонова И.В., Иванова О.Ю. Оценка риска воздействия атмосферных загрязнителей на здоровье населения г. Норильска // Гигиена и санитария. – 2015. – № 2. – С. 28–31.
10. Заболеваемость злокачественными новообразованиями населения г. Норильска. Формирование групп повышенного риска / О.А. Ананина и др. // Сибирский онкологический журнал. – 2013. – № 4. – С. 58–61.
11. Krebs A. The radioactivity of the human being // Science. – 1954. – V. 120. – P. 429–431.
12. Hursh J.B., Gates A.A. Body radium content of individuals with no known occupational exposure // Nucleonics. – 1950. – V. 7. – P. 49–59.
13. Muth H., Rajewsky B., Hantke H.J. The normal radium content and the Ra-226/Ca ratio of various foods, drinking water and different organs and tissues of the human body // Health Physics. – 1960. – V. 2. – P. 239–245.
14. Шевченко Е.В., Коржуев А.В., Москвина Н.А. Исследование долгоживущего изотопа радия Ra^{226}, отлагающегося в костях человеческого скелета: исторический аспект // Сибирский медицинский журнал. – 2012. – № 3. – С. 143–145.
15. Betts F., Blumenthal N.C., Posner A.S. Bone mineralization // Journal of Crystal Growth. – 1981. – V. 53. – P. 63–73.
16. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. – СПб.: Недра, 1992. – 280 с.
17. Герк С.А., Голованова О.А. Элементный состав костной ткани человека в норме и при патологии // Вестник Омского университета. – 2015. – № 4. – С. 39–44.
18. Лемешева С.А. Химический состав, свойства костного апатита и его аналогов: дис.... канд. хим. наук. – М., 2010. – 155 с.
19. Yang H., Sun H.J., Downs R.T Hazenite $KNaMg_2(PO_4)_2*14H_2O$, a new biologically related phosphate mineral, from Mono Lake, California, U.S.A. // American Mineralogist. – 2011. – V. 96. – P. 675–681.
20. Yang H., Sun H.J. Crystal structure of a new phosphate compound $Mg_2KNa(PO_4)_2*14H_2O$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. –V. 177. – P. 2991–2997.
21. Urinary excretion of platinum from platinum-industry workers / R. Schierl, H.G. Fries, C. van de Weyer, G. Fruhmann // Occupational and Environmental Medicine. – 1998. – № 2 (2). – P. 138–140.
22. Fourth National Report on human exposure to Environmental Chemicals. – Atlanta: Department of Health and Human Services, Center for disease control and prevention, 2009. – 520 p.
23. Fourth National Report on human exposure to Environmental Chemicals. Updated Tables – Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2017. – 640 p.
24. Caricchi L., Simpson G., Schaltegger U. How much magma is hiding beneath our feet? // University of Geneva. – 2014. URL: http://www.unige.ch/sciences/Actualites/2014/News-230714–1_en.html (дата обращения: 15.03.2016).
25. Medical geochemistry. Geological materials and health / P. Censi, Th.H. Darrah, Y. Erel et al. – New York, London: Springer Dordrecht Heidelberg, 2013. – 194 p.
26. Sahai N. Medical Mineralogy and Geochemistry: an Interfacial Science // Elements. – 2007. – V. 3. – P. 381–384.
27. Boskey A. Mineralization of bones and teeth // Elements. – 2007. – V. 3. – P. 385–391.
28. Liebscher K., Smith H. Essential and non-essential trace elements // Archives of Environmental Health. – 1968. – № 2 (17). – P. 881–890.
29. Микроэлементный состав нефролитов как маркер воздействия окружающей среды на человека / Э.В. Сокол и др. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2007. – № 2. – С. 151–163.
30. Fibini B., Fenoglio I. Toxic potential of mineral dusts // Elements. – 2007. – V. 3. – P. 407–414.
31. Справочник по редким металлам / пер. с англ. под редакцией В.Е. Плющева. – М.: Мир, 1965. – 946 с.

Поступила 18.08.2017 г.

Информация об авторах

Рихванов Л.П., доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Дериглазова М.А., аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Барановская Н.В., доктор биологических наук, профессор кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 504.75.05

MINERAL AND GEOCHEMICAL COMPOSITION OF HUMAN BODY ASH RESIDUE OF NORILSK RESIDENTS AS A POSSIBLE INDICATOR OF ELEMENTAL COMPOSITION OF THE ENVIRONMENT

Leonid P. Rikhvanov[1],
rikhvanov@tpu.ru

Maria A. Deriglazova[1],
belyakinama@gmail.com

Natalia V. Baranovskaya[1],
natalya.baranovs@mail.ru

[1] National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the current paper is caused by the need to obtain knowledge about the influence of natural and man-made factors on the human organism (elemental and mineral composition) in the process of urbanization.

The main aim *of the study is to reveal regional geochemical and mineralogical features of human body ash residue of Norilsk residents in comparison with cities which have been studied earlier, as well as to establish relations between the composition of the habitat and the human organism.*

The methods used in the study. *Unclaimed material was sampling in the Norilsk crematorium with the official permission of administration; elemental composition was detected by instrumental neutron activation analysis and mass-spectrometry with inductively coupled plasma; mineral composition was studied by x-ray analysis and scanning electron microscopy; statistical data processing was implemented by methods of correlation and cluster analysis; diagramming and comparative analysis were realized via programs such as Statistica and Excel.*

The results. *Geochemical and mineralogical features of the studied material were revealed. It was found, that human body ash residue of Norilsk residents concentrates such elements as Mg, Al, P, Ca, Sc, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Cs, Ce, U and rare earth elements in greater quantities in comparison with previously studied cities. Specific mineral phases of Cu, Pt, Ni, Zn, Au, Zr, rare-earth and radioactive elements were discovered and it shows the copper-nickel specific of Norilsk in the mineral composition of human organism. Based on the results of the elemental and mineral composition, cluster and correlation analysis, the hypothesis about possible source of radioactive, rare-earth elements, Hf and Zr in the human body ash residue of Norilsk residents was offer.*

Key words:
Ash residue, human, Norilsk, mineral composition, element composition, hydroxyapatite, micromineral phases, platinum, gold, nickel, copper, regional features, zircon, monazite, element composition of the environment.

REFERENCES

1. Ignatova T.N., Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F. Regional biogeochemical features of elements accumulation in human body ash residue. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 1, pp. 178–183. In Rus.
2. Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Deriglazova M.A., Strelnikova A.B. Mineralogical and geochemical characteristics of the human body ash residue. *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 10, pp. 454–459.
3. Rikhvanov L.P., Deriglazova M.A., Baranovskaya N.V., Matveenko I.A. Mineralogical and geochemical features of human body ash residue of spatially-localized technogenic system (Norilsk city). *IOP Conference series: Earth and Environmental science*, 2016, no. 43. Available at: http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755–1315/43/1/012039/pdf/ (accessed 17 January 2017).
4. Bernhardt A., Gysi N. *The world's worst 2013: the top ten toxic threats*. Switzerland, Blacksmith Institute and Green Cross, 2013. 36 p.
5. Paderin P.G., Onishchenko A.N., Lazarev F.D., Kiprilyuk P.V. *Operezhayushchie geofizicheskie issledovaniya v predelakh Khantaysko-Rybinskogo podnyatia s tselyu otsenki perspektiv medno-nikelevogo orudeneniya* [Leading geophysical survey within Khantaysko-Rybninsk raising in order to assess the prospects of copper-nickel mineralization]. St. Petersburg, VSEGEI Publ., 2014. 866 p.
6. *Gosudarstvennyy doklad «O sostoyanii i ob okhrane okruzhayuschey sredy Rossiyskoy Federatsii v 2015 godu»* [State report «About the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2015»]. Moscow, Minprirody Rossii; NIA-Priroda Publ., 2016. 639 p.
7. Golubchikov S. Gorod, v kotorom dyshat seroy [The city, where people are breathing the sulfur]. *Biologiya*, 2001, no 4. Available at: http://bio.1september.ru/article.php?ID=200100408/ (accessed 12.02.2016).
8. Velyuzhinets G.A. *Pylegazovye potoki i ratsionalnye napravleniya ikh optimizatsii pri pererabotke sulfidnykh medno-nikelevykh rud (na primere ZF OAO «GKM Norilskiy NIkel»)*. Dis. Kand. nauk [Powder-gas flows and reasonable ways of optimization in the processing of copper-nickel sulfide ores. Cand. Diss.]. St. Petersburg, 2015. 230 p.
9. Kurkatov S.V., Tikhonova I.V., Ivanova O.Yu. Assessment of the risk of environmental atmospheric pollutants for the health of the population of the city of Norilsk. *Hygiene and sanitation*, 2015, no. 2, pp. 28–31. In Rus.
10. Ananina O.A. Cancer incidence among population of Norilsk. Formation of high risk groups. *Siberian journal of oncology*, 2013, no. 4, pp. 58–61. In Rus.
11. Krebs A. The radioactivity of the human being. *Science*, 1954, vol. 120, pp. 429–431.
12. Hursh J.B., Gates A.A. Body radium content of individuals with no known occupational exposure. *Nucleonics*, 1950, vol. 7, pp. 49–59.
13. Muth H., Rajewsky B., Hantke H.J. The normal radium content and the Ra-226/Ca ratio of various foods, drinking water and different organs and tissues of the human body. *Health Physics*, 1960, vol. 2, pp. 239–245.

14. Shevchenko E.V., Korzhuev A.V., Moskvina N.A. The study of long-living Ra (226) isotope in human bone tissues: a historical aspect. *The Siberian Medical Journal*, 2012, no. 3, pp. 143–145. In Rus.
15. Betts F., Blumenthal N.C., Posner A.S. Bone mineralization. *Journal of Crystal Growth*, 1981, vol. 53, pp. 63–73.
16. Korago A.A. *Vvedenie v biomineralogiyu* [Introduction to biomineralogy]. St. Petersburg, Nedra Publ., 1992. 280 p.
17. Gerk S.A., Golovanova O.A. Elementny sostav kostnoy tkani cheloveka v norme i pri patologii [Elemental composition of normal and pathological human bone tissue]. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2015, no. 4, pp. 39–44.
18. Lemesheva S. A. Khimicheskiy sostav, svoystva kostnogo apatita i ego analogov. Dis. kand. nauk [Chemical composition and properties of bone apatite and its its analogues]. Moscow, 2010. 155 p.
19. Yang H., Sun H.J., Downs R.T Hazenite, $KNaMg_2(PO_4)_2*14H_2O$, a new biologically related phosphate mineral, from Mono Lake, California, U.S.A. *American Mineralogist*, 2011, vol. 96, pp. 675–681.
20. Yang H., Sun H.J. Crystal structure of a new phosphate compound $Mg_2KNa\ (PO_4)_2*14H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, vol. 177, pp. 2991–2997.
21. Schierl R., Fries H.G., van de Weyer C., Fruhmann G. Urinary excretion of platinum from platinum-industry workers. *Occupational and Environmental Medicine*, 1998, vol. 2, no. 2, pp.138–140.
22. *Fourth National Report on human exposure to Environmental Chemicals*. Atlanta, Department of Health and Human Services, Center for disease control and prevention, 2009. 520 p.
23. *Fourth National Report on human exposure to Environmental Chemicals*. Updated Tables. Atlanta, U.S. Department of Health and Human Services, 2017. 640 p.
24. Caricchi L., Simpson G., Schaltegger U. How much magma is hiding beneath our feet? University of Geneva, 2014. Available at: http://www.unige.ch/sciences/Actualites/2014/News-230714–1_en.html (accessed 15 March 2016).
25. Censi P., Darrah T.H., Erel Y. *Medical geochemistry. Geological materials and health*. New York, London, Springer Dordrecht Heidelberg, 2013. 194 p.
26. Sahai N. Medical Mineralogy and Geochemistry: an Interfacial Science. *Elements*, 2007, vol. 3, pp. 381–384.
27. Boskey A. Mineralization of bones and teeth. *Elements*, 2007, vol. 3, pp. 385–391.
28. Liebscher K., Smith H. Essential and non-essential trace elements. *Archives of Environmental Health*, 1968, vol. 17, no. 2, pp. 881–890.
29. Sokol E.V. Mikroelementny sostav nefrolitov kak marker vozdeystviya okruzhayushchey sredy na cheloveka [Microelement composition of nephroliths as a marker of environmental impact on person]. *Geoecologia. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, 2007, no. 2, pp. 151–163.
30. Fibini B., Fenoglio I. Toxic potential of mineral dusts. *Elements*, 2007, vol. 3, pp. 407–414.
31. *Spravochnik po redkim metallam* [Rare metals handbook]. Translated from English, ed. by V.E. Plyushchev. Moscow, Mir Publ., 1965. 946 p.

Received: 18 August 2017.

Information about the authors

Leonid P. Rikhvanov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Maria A. Deriglazova, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Natalia V. Baranovskaya, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.