

На правах рукописи



Дериглазова Мария Александровна

**МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛЬНОГО
ОСТАТКА ОРГАНИЗМА ЖИТЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ ГОРОДОВ РОССИИ
КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОСТАНОВКИ**

Специальность 25.00.36 – Геоэкология (науки о Земле)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2020

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

Научный руководитель:

Рихванов Леонид Петрович
доктор геолого-минералогических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Голованова Ольга Александровна
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, заведующий кафедрой
Неорганической химии Омского
государственного университета им.
Ф. М. Достоевского (г. Омск)

Сокол Эллина Владимировна
доктор геолого-минералогических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
метаморфизма и метасоматизма
Института геологии и минералогии им. В.
С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится «02» октября 2020 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.29 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 5, корпус 20, аудитория 504.

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

Автореферат разослан «15» августа 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Барановская Наталья Владимировна

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) установлено, что здоровье человека на 20-25% зависит от состояния окружающей среды. Неблагоприятная экологическая обстановка и природные условия относятся к факторам, напрямую влияющим на ухудшение здоровья населения и увеличение сердечно-сосудистой и респираторной заболеваемости. По оценкам ВОЗ более 4 миллионов случаев преждевременной смерти в 2012 году связано с загрязнением атмосферного воздуха (ВОЗ, 2018). Кроме того, неблагоприятная окружающая среда рассматривается в качестве одной из причин возникновения мочекаменной болезни (Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, Полиенко, 2004; Голованова и др., 2007), кариеса и зубного камня (Кораго, 1992; Голованова и др., 2007, Берикашвили, 2010; Резниченко и др., 2015, Бельская, 2009 и др), патологий щитовидной железы (Денисова и др., 2011), органов дыхания (Денисова и др., 2016), онкологических (Бадман и др., 1988; Pawlikowski, 2011; Оганесян, 2014; Манжуров, Лежанин, 2015) и множества других заболеваний. Учитывая ежегодное увеличение темпов урбанизации и развития промышленности, ведущие к возрастанию загрязнения атмосферного воздуха, почв, поверхностных и подземных вод, фактор окружающей среды с каждым годом вносит всё больший вклад в заболеваемость населения.

Наряду с антропогенными, природные факторы могут стать причинами возникновения эндемических заболеваний, которые характерны для определенной местности. К числу таких заболеваний относится Уровская болезнь (Кашина-Бека), эндемический зоб, флюороз, мочекаменная болезнь и другие. Важность природного фактора в возникновении множественных патологий была отмечена В. И. Вернадским, его учениками и последователями (Вернадский, 1922, 1978; Виноградов, 1939, 1963; Ковальский, 1980; Ермаков, 2017 и др.). Развивая идеи биогеохимических провинций А. П. Виноградов, В. В. Ковальский и другие доказали, что для костной ткани людей и животных, проживающих в определённых биогеохимических провинциях характерно пониженное или повышенное накопление ряда элементов в организме, отражающее их содержание в окружающей среде. Таким образом, уже не вызывает сомнения тот факт, что житель конкретной территории является носителем определённого геохимического статуса или портрета, характеризующего территорию его проживания (Скальный и др, 2010, Афтанас и др., 2010, 2012, 2013, 2014; Крымова, 2008; Игнатова, 2010; Рихванов и др., 2017; Дериглазова и др., 2017 и др.). При этом данный статус зачастую является уникальным для жителей различных территорий, так как отражает воздействие на человека одновременно природных и антропогенных факторов. Изучение геохимического статуса населения является, на данный момент, одним из самых распространенных, доступных и эффективных индикаторов и позволяет оценить комплексное влияние множества факторов напрямую, чем и объясняется его выбор. В настоящее время геохимический портрет (статус) населения определяется исходя из элементного анализа крови, волос, костной ткани, а также других

биосубстратов местных жителей (Жук, Кист, 1990; Афтанас и др., 2010-2015; Барановская, 2011; Наркович, 2012; Скальный, 2018 и др.).

Исследования показывают, что костная ткань человека является долговременной депонирующей средой, чутко реагирующей на отклонения в составе среды обитания (Ковальский, 1980; Кораго, 1993; Крымова, Колкутин, 2007; Крымова, 2008, и др.). Все более очевидной становится связь между процессом физиологического и патогенного минералообразования в организме человека и геоэкологическими факторами окружающей среды (Полиенко, 1986; Кораго, 1992; Севостьянова, Полиенко, 2004; Голованова, 2007, Бельская, 2009 и другие). Значительный интерес вызывает исследование отражения профессиональной деятельности в геохимических особенностях минеральных образований человеческого организма (Сокол, 2004). Учитывая тот факт, что на жителей крупных городов оказывает влияние синергетическое действие большого количества факторов, исследования подобного рода подчеркивают исключительную индикаторную роль органо-минеральных агрегатов организма человека для оценки комплексного влияния окружающей среды на неё.

Объектом исследования является зольный остаток организма человека (ЗООЧ) жителей 6 городов России (Норильск, Новокузнецк, Новосибирск, Екатеринбург, Санкт-Петербург, Ростов-на-Дону). В качестве предмета исследования рассматриваются региональные геохимические и минералогические особенности исследуемого материала.

Цель исследования состоит в изучении возможности использования зольного остатка организма человека в качестве индикатора геохимической обстановки среды обитания на примере некоторых городов России.

Задачи исследования:

1. Установить особенности поведения химических элементов в процессе высокотемпературного озоления костной ткани и оценить возможность пересчета концентраций элементов в золе на сухое вещество;
2. Изучить возможность использования зольного остатка для изучения геохимических особенностей исходного объекта;
3. Оценить среднее содержание и особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека жителей некоторых городов России
4. Изучить минеральный состав зольного остатка организма человека и выявить формы нахождения элементов в нем;
5. Выявить региональные особенности накопления химических элементов и минерального состава ЗООЧ и установить их индикаторное значение для исследуемых городов.

Основные защищаемые положения:

Положение 1. При озолении костной ткани при температуре 1000-1100°C в ней происходит концентрирование Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, W, Au, Bi, U и улетучивание Br, Hg, Sn. Для некоторых элементов (Mg, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Cd, Sb, Ce, Pr, W, Pb и U) имеется возможность пересчета концентраций в золе костной ткани на сухое вещество. Микроминеральные фазы, найденные в составе озоленного

материала, могут иметь первичный и вторичный генезис, однако и те, и другие отражают геохимическую специфику исходного материала.

Положение 2. Элементный состав зольного остатка организма человека отражает геохимические особенности окружающей среды и может быть использован в качестве индикатора геоэкологической обстановки изученных территорий. Геохимическая специфика зольного остатка организма человека в целом, а также жителей впервые изученных городов заключается в повышенных концентрациях следующих элементов:

ЗООЧ в целом: Au, P, Sb, Bi, Ag, Zn, Ca, Se, Ba, Cr, Cu, Zr, Ni;

Норильск: Er, Tm, Cs, Sm, Be, Zr, Y, Tb, Ho, Lu, Al, Pr, Dy, Gd, Ni;

Санкт-Петербург: Zn, Lu, Ag;

Екатеринбург: Br, Rb, Ni, Sr, Cd, Pb, Ba, Hf.

Положение 3. Главной минеральной фазой зольного остатка организма человека является гидроксилapatит, среди которого выделяются микроминеральные фазы 30 химических элементов, отражающие эколого-геохимическую специфику изучаемых территорий, в том числе

- оксиды (Fe, Cu, Zn, Pb);
- хлориды (K);
- сульфиды и сульфаты (Ba, Fe, Zn);
- фосфаты (Ce-La-Nd-Th (Норильск, Новосибирск));
- силикаты (Zr (Норильск));
- самородные металлы (Au (Новосибирск, Норильск), Pt (Норильск));
- интерметаллические соединения (Fe-Ce (Новосибирск), Fe-As-Ni-Cu (Новокузнецк), Nb-Ti-Sr (Санкт-Петербург), Pb-Sb-Ti (Санкт-Петербург), Th-Ag (Ростов-на-Дону), Bi-Zn (Екатеринбург)).

Фактический материал и методы исследования. В качестве фактического материала, использовавшегося при проведении исследования, выступают пробы зольного остатка организма человека (крематорный материал), отобранные сотрудниками Томского политехнического университета (к.г.-м.н. Рыбина (Игнатова) Т.Н., профессор, д.б.н. Барановская Н. В.), а также автором лично. Всего было отобрано и изучено 127 проб ЗООЧ из 6 городов России (Новосибирск, Новокузнецк, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Санкт-Петербург, Норильск), а также 7 образцов костной ткани животных (Свинья Домашняя (*Sus scrofa domestica*)) и человека из Томского района и Забайкальского края для проведения экспериментов по озолению.

В процессе исследования пробы ЗООЧ и костной ткани были проанализированы следующими аналитическими методами: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) для определения элементного состава исследуемого материала; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгенофазовая дифрактометрия для определения минерального состава и элементного состава микроминеральных фаз. Все исследования элементного состава образцов проведены в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам (МКХА НСАМ № 510-ЯФ «Определение микроэлементов в горных

породах, рудах, почвах, донных отложениях, золах растений, углях и в твердых биологических материалах растительного и животного происхождения нейтронно-активационным методом», МУК 4.1.1483-03 «Определение содержания химических элементов в диагностических биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой».).

Методом ИНАА, выполненным на базе Томского политехнического университета (Аттестат аккредитации RA.RU.21AB27 от 08.04.2015 Аналитики - с.н.с. Судыко А. Ф., Богутская Л. Ф), было проанализировано содержание 28 элементов в 170 пробах исследуемого материала. Данный метод анализа был выбран в качестве основного, так как является высокоточным, не требующим специфичной пробоподготовки и перевода образца в раствор. В дальнейшем полученные данные были дополнены результатами ИСП-МС. Определение массовых концентраций элементов методом ИСП-МС было проведено в Институте геохимии им. А. П. Виноградова, г. Иркутск (Аттестат аккредитации RA.RU.21ГП12 от 17.11.2015, аналитики Сандимирова Г.П., Пахомова Н.Н., Смирнова Е.В.), а также в ХАЦ «Плазма», г. Томск (Аттестат аккредитации RA.RU.516895 от 24.03.2016, аналитик Филипас Т.А.). Всего данным методом проанализировано 96 проб. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучено 70 проб, рентгенофазовой дифрактометрии – 16. Оба метода выполнены в лаборатории Отделения Геологии Томского политехнического университета под руководством к.г.-м.н. Ильенка С. С., к.г.-м.н. Соктоева Б. Р.

Степень достоверности представленных данных обеспечивается значительным количеством фактического материала, проанализированного точными и высокочувствительными методами анализа в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам. Правильность полученных результатов проверялась внешним и внутренним контролем, а также исследованием сходимости результатов, полученных с помощью различных методов. Достоверность представленных в работе данных подкреплена глубиной проработки литературы по исследуемой теме.

Научная новизна.

1. Впервые установлена тенденция поведения химических элементов в процессе высокотемпературного (1000-1100°C) озоления костной ткани;

2. Изучена геохимическая специфика зольного остатка организма человека жителей следующих городов: Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Норильска. Уточнен спектр накапливающихся элементов в организме жителей г. Новокузнецка, Новосибирска, Ростова-на-Дону по сравнению с ранее проведенными исследованиями;

3. Выявлен минералогический состав исследуемого материала. Для ЗООЧ каждого изученного города найдены микроминеральные фазы различных элементов, которые не только подтверждают геохимические особенности изучаемого материала, но и отражают геоэкологические и геохимические особенности исследуемой территории.

4. Изучено изменение форм нахождения элементов в процессе озоления костной ткани, выявлен генезис ряда микроминеральных фаз, обнаруживающихся в озолённых пробах;

5. Показана индикаторная роль геохимической и минералогической специфики ЗООЧ для определения геоэкологической и ландшафтно-геохимической обстановки исследуемых территорий.

Практическая значимость. Полученные данные по геохимическому портрету жителей изученных городов могут быть включены в систему мониторинга состояния окружающей среды исследуемых территорий для создания благоприятной экологической обстановки.

В рамках развития идеи о биогеохимических провинциях и элементном статусе населения, полученные результаты могут быть использованы для создания базы данных, которая будет пополняться информацией об элементном составе различных биосубстратов местных жителей: крови, волос, ногтей, мочи и прочих.

Результаты исследования могут быть рекомендованы медицинским и исследовательским организациям для анализа региональной заболеваемости, прогнозирования её уровня, а также принятия мер для минимизации негативного воздействия окружающей среды на организм местных жителей.

Данные об элементном и минеральном составе зольного остатка организма человека, представленные в работе, могут использоваться в судебно-медицинской экспертизе для идентификации обнаруженных останков;

Материалы представленной работы были использованы для написания монографии «Очерки геохимии человека», которая на данный момент является наиболее современным и комплексным изданием по геохимическому исследованию организма человека;

Материалы, представленные в данной работе, частично используются для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Экология и природопользование» при проведении лекционных и практических занятий по курсам «Медицинская геология» и «Биогеохимия» в Томском политехническом университете.

Апробация работы и публикации. Результаты, полученные в рамках исследования и озвученные в диссертационной работе, были представлены на научных мероприятиях различных уровней – Международных, Всероссийских и региональных симпозиумах, конференциях, совещаниях, в том числе: «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2011-2019 гг.), «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2013-2015 гг.), «Биокосные взаимодействия в природных и антропогенных системах» (г. Санкт-Петербург, 2014 г.), «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (г. Абакан, 2015 гг.), «Проблемы минерального обмена в организме человека на территориях Арктической зоны» (г. Апатиты, 2017 г.), «MedGeo-2017» (г. Москва, 2017 г.), «Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании» (г. Москва, 2018), и других.

Основное содержание защищаемых в диссертации положений изложено в 27 публикациях, 4 из которых опубликованы в рецензируемых научных журналах,

входящих в перечень ВАК, 3 – в журналах, индексируемых базами данных Scopus, Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 177 страницах, дополнена 85 рисунками и 31 таблицей. Представленная работа содержит 7 глав, а также введение и заключение, список литературы содержит 201 источник. Краткое содержание глав представлено ниже.

Глава 1 представляет собой краткий литературный обзор по имеющимся работам в области элементного состава организма человека, а также его зольного остатка.

В Главе 2 приводится описание имеющихся исследований в области биоминералогии органо-минеральных агрегатов человеческого организма.

В Главе 3 изложена краткая эколого-геохимическая характеристика исследуемых территорий (Норильска, Новокузнецка, Новосибирска, Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Ростова-на-Дону).

Глава 4 описывает материал и аналитические методы, использовавшиеся в ходе проведения исследования. В главе также представлена методика проведения эксперимента и обработки полученных данных.

В Главе 5 приводятся результаты экспериментального исследования по анализу поведения элементов при озолении костной ткани. В главе также представлены данные минералогических исследований, описывающие изменения, происходящие с материалом и микроминеральными фазами при озолении.

В Главе 6 приводятся данные исследований элементного состава проб зольного остатка организма человека. Выявлены основные геохимические особенности ЗООЧ жителей различных городов, а также показана их индикаторная роль.

В Главе 7 представлены данные рентгенофазовой дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Кроме основных минералогических характеристик исследуемого материала в главе также представлены региональные минералогические особенности ЗООЧ жителей каждого города, заключающиеся в наличии микроминеральных фаз различных элементов.

В заключении представлены основные выводы по работе.

Личный вклад автора заключается в отборе проб зольного остатка организма человека г. Норильска, пробоподготовке исследуемого материала, а также исследовании минералогических особенностей материала с помощью порошкового дифрактометра Bruker D2 PHASER и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S -3400N. Непосредственно автором проводилась работа по статистической обработке полученных данных с использованием программ Excel, Statistica, Eva и других. Формулировка защищаемых положений и подготовка текста диссертационной работы также выполнена лично автором под руководством научного руководителя.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю – Рихванову Л. П. за вовлеченность, а также ценные советы и наставления, полученные во время совместной работы на протяжении 8 лет. Особую признательность автор выражает научному консультанту, а также первому научному руководителю – Барановской Н.В. – за первые шаги в освоении

выбранной области исследования. Отдельная благодарность выражается членам научного коллектива Отделения геологии ТПУ, а также других научных школ за содействие в проведении исследований – С.С. Ильенку, Б.Р. Соктоеву, Е.Г. Язикову, И.А. Матвеевко, Д.В. Юсупову, А. Изатулиной, С. Н. Путилину, В. М. Погребенкову, А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской, а также всем преподавателям за формирование научного подхода автора.

ОБОСНОВАНИЕ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

ПОЛОЖЕНИЕ 1. При озолении костной ткани при температуре 1000-1100°C в ней происходит концентрирование Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, W, Au, Bi, U и улетучивание Br, Hg, Sn. Для некоторых элементов (Mg, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Cd, Sb, Ce, Pr, W, Pb и U) имеется возможность пересчета концентраций в золе костной ткани на сухое вещество. Микроминеральные фазы, найденные в составе озолённого материала, могут иметь первичный и вторичный генезис, однако и те, и другие отражают геохимическую специфику исходного материала.

Для исследования особенностей поведения элементов при озолении человеческого тела был проведен эксперимент по сжиганию проб биологического материала, в качестве которого был использован костный материал скелета. Преобладающей минеральной фазой, обнаруживающейся в пробах зольного остатка организма человека, является гидроксилapatит (Рихванов и др, 2017, Дериглазова, Рихванов, 2017), который составляет основу костной ткани (Ньюман, Ньюман, 1961, Zipkin, 1970, Betts et al, 1981, Кораго, 1992, Boskey, 2007 и другие). Поэтому в качестве материала для проведения эксперимента была выбрана костная ткань, как наиболее приближенная по составу к исследуемому материалу.

Сравнение содержаний элементов в сухой и озолённой костной ткани позволило установить, что концентрации большинства из них выше в золе, чем в сухом веществе, то есть при озолении происходит процесс концентрирования. Установлено, что Li, Na, Mg, P, Ca, Ti, Cu, Zn, Ga и U концентрируются при озолении кости в 100% исследованных случаев (Рис.1). Тенденция к концентрированию в золе костной ткани наблюдается у Al, Sc, Cr, Mn, Fe, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Au, W и Bi в 70-85% исследованных случаев (рис.1). Данные элементы, по-видимому, находятся в исследуемом материале в виде малолетучих соединений, а их концентрирование происходит преимущественно за счет выгорания органической составляющей. Превышение концентраций в сухом веществе относительно золы костной ткани, то есть улетучивание, отмечено для Br и Hg в 100% исследованных случаев и Sn – в 71 % случаев (рис.1).

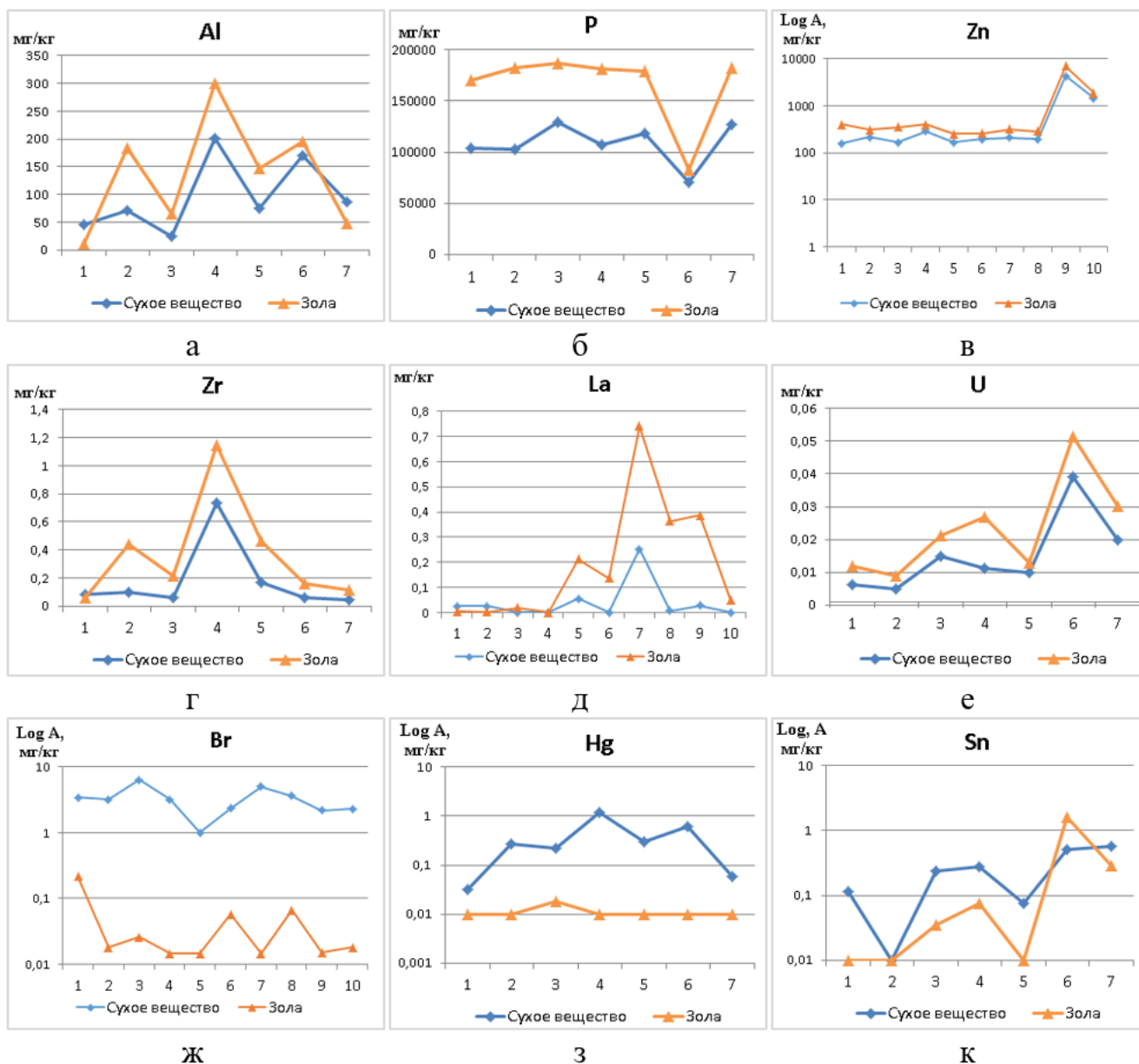


Рисунок 1 – Графики содержания элементов (а – алюминий, б – фосфор, в – цинк, г – цирконий, д – лантан, е – уран, ж – бром, з – ртуть, к - олово) в костной ткани до и после озоления, мг/кг. Примечание: цифры 1-10 – различные случаи исследования костной ткани.

Проведенные исследования демонстрируют, что зола костной ткани во многом наследует геохимические особенности сухой кости (рис. 2). Несмотря на то, что на диаграмме озолённого вещества более отчетливо выражены минимумы, в целом специфика накопления элементов в различных объектах в сухом костном веществе повторяется в её золе.

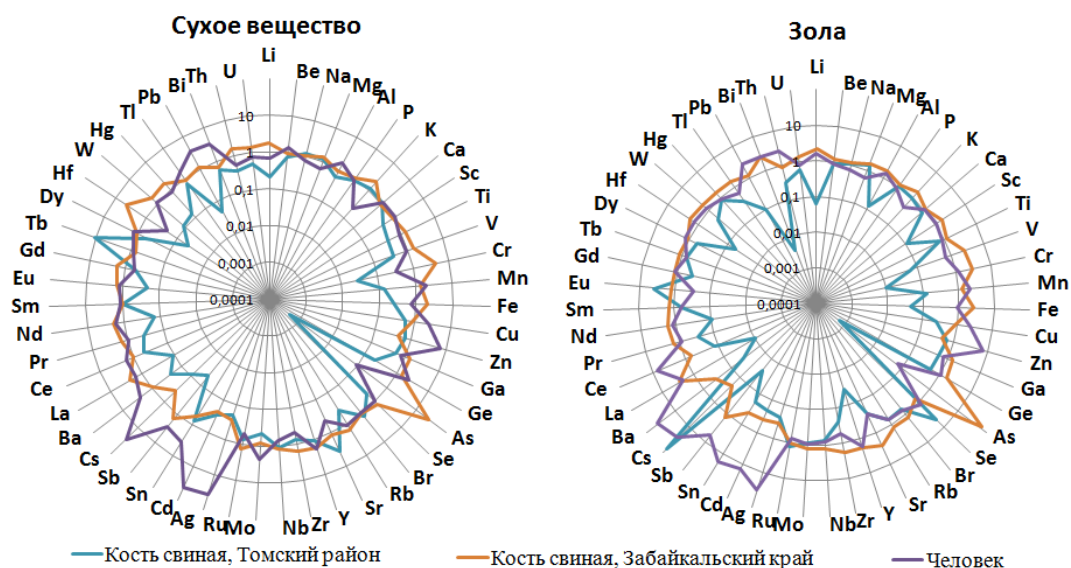


Рисунок 2 – Диаграмма коэффициентов концентрации элементов относительно среднего для различных образцов сухой и озоленной костной ткани.

При рассмотрении графиков зависимостей содержания элементов в озоленном веществе от содержания в сухой кости выявлена группа элементов, поведение которых описывается с помощью математических функций с высокой (85-99%) достоверностью аппроксимации. Установлено, что линейная зависимость характерна для Fe, Mg, Zn, Cr, Mn, As, Pr и W (рис. 3); логарифмической функцией описывается поведение Zr и Cd (рис. 3), тогда как Ca, P, Sb, Ga, Nb, Pb и U – полиномиальной функцией 2 порядка. Таким образом, для ряда элементов имеется перспектива пересчёта концентраций элементов из золы на сухое вещество.

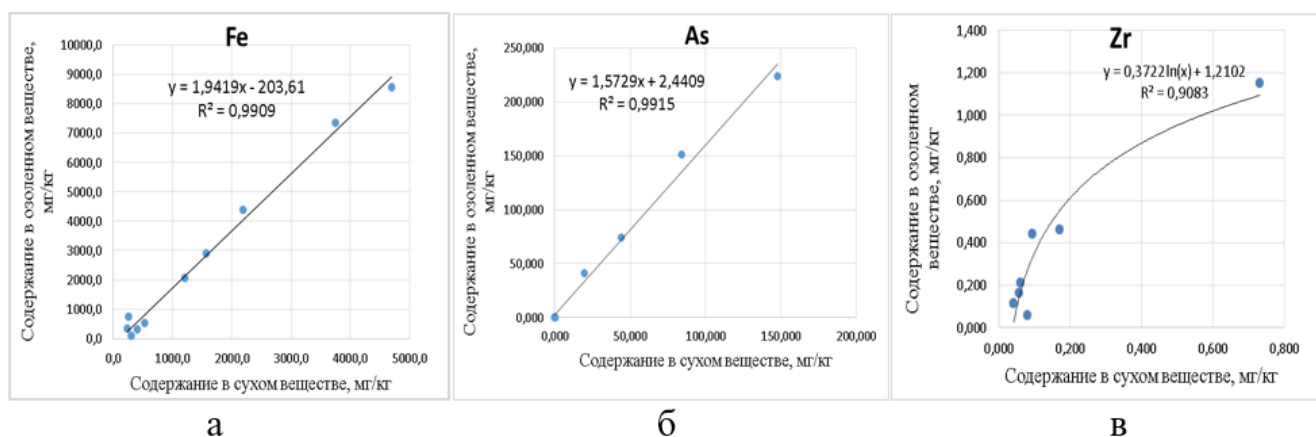


Рисунок 3 – График зависимости содержания элемента в озоленном веществе от его содержания в сухой кости (а – железо, б – мышьяк, в - цирконий)

Изменения, происходящие с элементным составом костной ткани при озолении, показывают значительную роль формы нахождения элемента для предсказания его поведения. Результаты рентгенофазовой дифрактометрии сухой костной ткани и её золы демонстрируют, что в процессе озоления не происходит значительного изменения минерального состава кости. Основной минеральной фазой сухой и озолённой костной ткани является гидроксилapatит

($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который составляет более 99,5% от объема всех изученных проб. Тем не менее, в озолённой ткани отмечается некоторое усложнение дифрактограммы: появляются пики, относящиеся к витлокиту ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и α – трикальцийфосфату ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Кроме агрегатов, представляющих собой основной минерал костной ткани, в составе исследуемых образцов встречаются и другие минеральные фазы разнообразного состава, занимающие менее 1% от объема пробы, однако, демонстрирующие геохимические особенности исследуемого материала. Элементный состав микроминеральных фаз отражает геохимическую специфику изучаемого материала, как в сухой, так и в озолённой костной ткани. Например, минеральные фазы, содержащие As и Cr найдены в сухой и озолённой костной ткани свиньи Забайкальского края, что отражает специфику данного материала (высокое содержание As, Cr), представленную на диаграмме (рис. 2).

Элементный состав минеральных фаз в сухом и озолённом веществе практически идентичен, однако, формы нахождения данных элементов различны. Так, для сухого вещества более характерны интерметаллические соединения, тогда как для золы – оксиды. При этом ряд минеральных фаз, найденных в костной ткани, не претерпевают значительных фазовых превращений. К таковым относится барийсодержащая и мышьяк-железосодержащая минеральные фазы, которые обнаружены как в сухом, так и в озолённом веществе (табл. 1). Тем не менее, для данных фаз характерно меньшее содержание серы в золе костной ткани, что отражает процессы десульфатизации, начинающиеся при температуре 900 °С.

Таблица 1 – Изменение форм нахождения элементов в процессе озоления

Сухое вещество	Озолённое вещество
Томский район	
Барийсодержащая минеральная фаза с примесью Sr	Барийсодержащая фаза с примесью Sr* (Уменьшение количества Sr, Ba, увеличение O)
Калий-хлорсодержащая	
Забайкальский край	
Мышьяк-железосодержащая фаза с серой	Мышьяк-железосодержащая фаза с серой* (Уменьшение количества S, иногда до её полного исчезновения)
Интерметаллическое соединение Fe с Cr	Оксид железа с примесью Cr (Увеличение количества кислорода, уменьшение Cr)
Сложный оксид свинца с Cr, Fe	Барийсодержащая фаза с примесью Cr Сложный оксид свинца (Отсутствие Cr, Fe)
Интерметаллическое соединение Fe с Zn	Самородное железо
Интерметаллическое соединение Ni с	Цирконийсодержащая

Fe	
Ртуть-серосодержащая фаза Вольфрамсодержащие минеральные фазы	

*Примечание: * – первичное происхождение минеральной фазы (переход из сухого вещества в озолённой без существенного изменения фазового состава). **Жирным шрифтом** выделены минеральные фазы, отражающие специфику исходного вещества*

Среди минеральных фаз, обнаруженных в золе костной ткани, отмечаются как первичные, так и вторично образованные. Тем не менее, даже образованные во время озоления, они отражают специфику исследуемого материала. Например, цирконийсодержащая минеральная фаза, найдена исключительно в одной пробе зольного остатка кости (проба № 4), которая содержала повышенное количество данного элемента в исходном материале (рис. 1 г). В связи с этим, минералогические исследования озолённого материала могут быть использованы не только для подтверждения высоких концентраций многих элементов в сухом и озолённом материале, но и, в ряде случаев, для предположения форм их нахождения в исходном материале.

ПОЛОЖЕНИЕ 2. Элементный состав зольного остатка организма человека отражает геохимические особенности окружающей среды и может быть использован в качестве индикатора геоэкологической обстановки изученных территорий. Геохимическая специфика зольного остатка организма человека в целом, а также жителей впервые изученных городов заключается в повышенных концентрациях следующих элементов:

ЗООЧ в целом: Au, P, Sb, Bi, Ag, Zn, Ca, Se, Ba, Cr, Cu, Zr, Ni;

Норильск: Er, Tm, Cs, Sm, Be, Zr, Y, Tb, Ho, Lu, Al, Pr, Dy, Gd, Ni;

Санкт-Петербург: Zn, Lu, Ag;

Екатеринбург: Br, Rb, Ni, Sr, Cd, Pb, Ba, Hf.

Для выявления общей геохимической специфики элементный состав исследуемого материала был сопоставлен с геохимическим кларком ноосферы (биосферы) по Глазовским (Глазовская, 1988). Построенный по средним значениям всей совокупности проб ЗООЧ геохимический ряд представляется в следующем виде: **Au₂₀₂₉ – P₂₄₅ – Sb₅₅ – Bi₄₇ – Ag₃₆ – Zn₂₈ – Ca₁₃ – Se₁₁ – Ba_{5,8} – Cr_{4,8} – Cu_{3,6} – Zr_{3,2} – Ni_{3,2} – Mo_{2,3} – Pb_{1,6} – Cd_{1,4} – Fe_{1,4}**. Кроме выраженной кальциево-фосфорной специфики, которая показывает состав костной ткани человека, данная последовательность демонстрирует повышенные концентрации металлов (Au, Ag, Zn, Ba, Cr и др.) в исследуемом материале.

По данным исследования элементного состава зольного остатка организма человека было оценено количество некоторых элементов в теле человека в целом в первом приближении без учета потерь, которые могут возникнуть при сжигании. Полученные данные были сопоставлены с литературными данными

(«Человек...», 1977) по содержанию элементов в организме человека в целом (рис. 4).

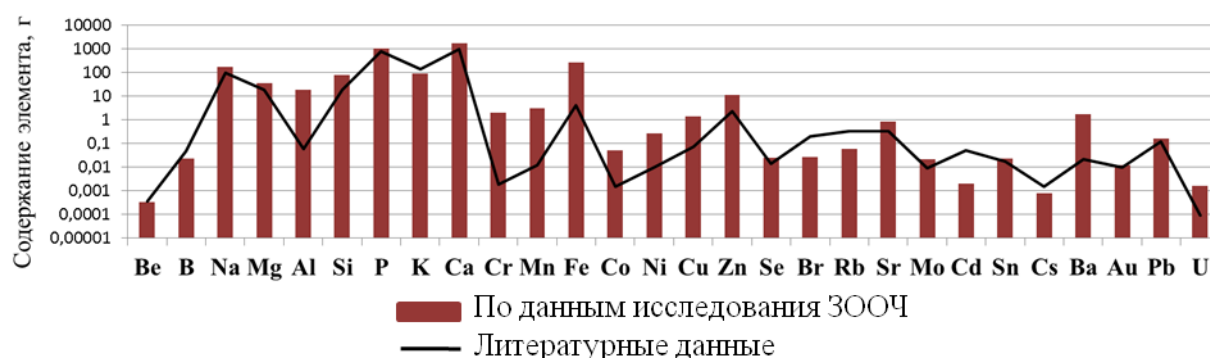


Рисунок 4 – Оценка запасов элементов в организме человека в целом по результатам исследования его золы в сравнении с литературными данными («Человек...», 1977)

Содержание большинства элементов (Ca, P, Mg, Na, Be, B, Se, Mo, Sn, Au, Pb) в организме человека по данным исследования ЗООЧ близко к литературным. Однако выделяется группа элементов (K, Br, Rb, Cd, Cs), оцененные запасы которых в человеческом теле, согласно диаграмме, более низкие по сравнению с литературными данными, что может свидетельствовать о потерях данных элементов в процессе озонирования. Тем более, чрезвычайно высокая летучесть брома доказана результатами экспериментальных исследований. Одновременно с ними выделяется группа металлов (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ba, U), запасы которых в организме человека по данным исследования ЗООЧ значительно превышают таковые, описанные в литературе, что подтверждает специфику исследуемого материала в сравнении с кларком ноосферы.

Региональные геохимические особенности ЗООЧ жителей исследуемых городов выявлялись на основании расчета коэффициентов концентрации относительно всей выборки. Полученные геохимические ряды показывают, что ЗООЧ каждого исследуемого города характеризуется уникальной ярко выраженной геохимической спецификой (табл. 2).

Таблица 2 – Геохимические ряды относительно среднего по выборке.

Город*	Геохимический ряд
Норильск	Er_{6,0} – Tm_{4,7} – Cs_{4,0} – Sm_{3,0} – Be_{2,8} – Zr_{2,7} – Y_{2,7} – Tb_{2,6} – Ho_{2,6} – Lu_{2,5} – Al_{2,4} – Pr_{2,3} – Dy_{2,2} – Gd_{2,1} – Ni_{2,0} – U_{1,8} – Ce_{1,8} – Bi_{1,8} – Cd_{1,7} – Sr_{1,6} – V_{1,4} – Mg_{1,4} – Ge_{1,4} – Sc_{1,4} – Nd_{1,3} – P_{1,3} – Si_{1,2} – Rb_{1,2} – Ca_{1,1} – Ga_{1,1} – Sn_{1,1} – Li_{1,0} – Mo_{1,0} – Th_{1,0}
Санкт-Петербург	Zn_{2,7} – Lu_{2,5} – Ag_{2,1} – Ti_{1,9} – Cu_{1,9} – Tb_{1,7} – Mn_{1,7} – Sb_{1,6} – Mo_{1,6} – Na_{1,6} – Rb_{1,6} – W_{1,6} – Ce_{1,5} – K_{1,5} – Ge_{1,5} – Li_{1,5} – Ba_{1,4} – Ga_{1,4} – Co_{1,4} – Tl_{1,4} – Fe_{1,4} – Br_{1,3} – Ni_{1,2} – Nd_{1,2} – Sm_{1,2} – Cr_{1,2} – Nb_{1,2} – Mg_{1,1} – Ca_{1,0} – Eu_{1,0} – P_{1,0}
Екатеринбург	Br_{9,0} – Nb_{5,12} – Rb_{2,8} – Ni_{2,8} – Sr_{2,7} – Cd_{2,6} – Pb_{2,6} – Ba_{2,2} – Hf_{2,0} – Tl_{1,8} – Th_{1,7} – V_{1,7} – K_{1,6} – Ag_{1,5} – Na_{1,4} – Cr_{1,3} – Cs_{1,3} – La_{1,3} – Ga_{1,2} – Sc_{1,2} – W_{1,2} – Sb_{1,2} – Ti_{1,2} – U_{1,2} – Ce_{1,1} – Bi₁ – Eu_{1,0}

Ростов-на-Дону	Ta_{5,6} – Eu_{5,0} – Th_{4,5} – Yb_{4,3} – La_{3,4} – Hf_{3,0} – Ag_{2,8} – Rb_{2,6} – Zn_{2,5} – Pb_{2,5} – Cr_{2,0} – Ce_{1,7} – Ba_{1,5} – Sc_{1,5} – Na_{1,2} – Fe_{1,1} – Er_{1,0} – D_{1,0} – Sb_{1,0}
Новокузнецк	Se_{4,0} – Tm_{3,3} – As_{2,7} – Er_{2,5} – Tl_{1,6} – Sr_{1,3} – P_{1,3} – Mg_{1,3} – Dy_{1,2} – Pr_{1,2} – Al_{1,1} – Ca_{1,0} – Y_{1,0} – Nd_{1,0} – Be_{1,0}
Новосибирск	Au_{4,2} – Cr_{1,9} – Ba_{1,7} – Bi_{1,5} – Co_{1,5} – Sb_{1,3} – Fe_{1,2} – Sc_{1,1} – Na_{1,1} – Ag_{1,1} – B_{1,0} – Er_{1,0} – Ta_{1,0}

* - Города расположены в порядке убывания количества накапливающихся элементов

По количеству элементов, с коэффициентами концентрации больше единицы все исследуемые города выстраиваются в порядке убывания: Норильск (31) – Санкт-Петербург (28) – Екатеринбург (25) – Ростов-на-Дону (16) – Новокузнецк (11) – Новосибирск (10). Начало этого ряда уверенно совпадает с рейтингом российских городов по загрязнению атмосферы выбросами промышленности и автомобильного транспорта («Основные показатели...», 2013), согласно которому наиболее загрязненными являются Норильск и Санкт-Петербург.

Схожесть характера накопления элементов в ЗООЧ определяет специфику основных источников загрязнения окружающей среды исследуемых городов: металлургическую или многофакторную. Согласно результатам дискриминантного анализа (рис. 5) зольный остаток жителей Новокузнецка и Норильска, Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, Ростова-на-Дону и Новосибирска обладает максимальной схожестью.

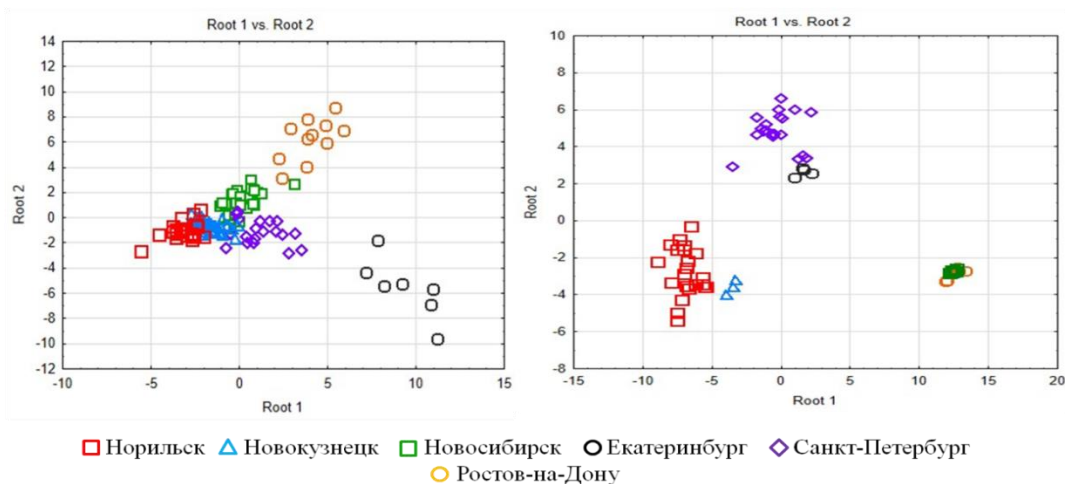


Рисунок 5 – Диаграмма дискриминантного анализа, построенная по результатам ИНАА и ИСП-МС

Кроме того, отмечается схожесть специфик исследуемых городов при рассмотрении основных индикаторных отношений костной ткани – Ca/P (рис.6), Th/U (рис. 7).

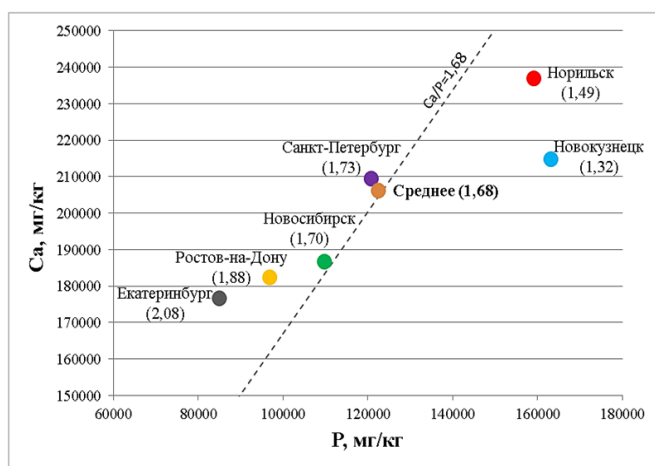


Рисунок 6 – Ca/P отношение в ЗООЧ жителей исследуемых городов

Отношение Ca/P – основное для определения в костной ткани и составляет 2,1 для стехиометрического гидроксилапатита. В реальной кости данный показатель значительно отличается от идеального и составляет от 0,9 до 2,2 (Zipkin, 1970, Betts et al, 1981, Кораго, 1992, Герк и др., 2015 и др.). В ЗООЧ средняя величина Ca/P отношения близка к нормальному (Рис.6). По его величине все исследуемые города делятся на 2 группы: меньше среднего (1,68) – Новокузнецк,

Норильск; больше среднего – все остальные. Показательным также является Th/U отношение (Рис. 7), активно используемое по отношению к костной ткани и зубам. Исследователями установлено, что концентрация данных элементов в организме человека наследует их отношение из окружающей среды, в том числе из горных пород и является индикатором геохимической обстановки (Крымова, 2009; Барановская и др., 2010). Полученная диаграмма Th/U отношения в зольном остатке организма человека показывает, что основная масса проб укладывается в промежуток Th/U отношения от 1 до 5, подтверждая вышесказанное.

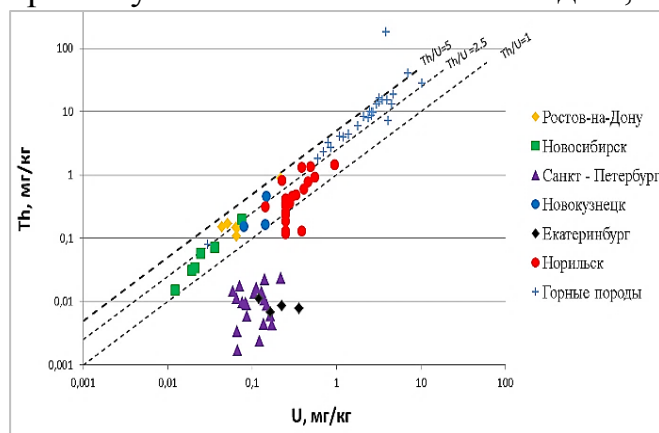


Рисунок 7 – Th/U отношение в ЗООЧ по данным ИСП-МС

Отдельно выделяется группа проб ЗООЧ г. Санкт-Петербурга и Екатеринбурга, демонстрирующая пониженное отношение Th к U. Полученные данные о схожести геохимических черт ЗООЧ жителей различных регионов отражают геоэкологические особенности изучаемых территорий, в особенности специфику техногео.

ПОЛОЖЕНИЕ 3. Главной минеральной фазой зольного остатка организма человека является гидроксилапатит, среди которого выделяются микроминеральные фазы 30 химических элементов, отражающие эколого-геохимическую специфику изучаемых территорий, в том числе

- Оксиды (Fe, Cu, Zn, Pb);
- Хлориды (K);
- сульфиды и сульфаты (Ba, Fe, Zn);
- фосфаты (Ce-La-Nd-Th (Норильск, Новосибирск));
- силикаты (Zr (Норильск));

- **самородные металлы** (Au (Новосибирск, Норильск), Pt (Норильск));
- **интерметаллические соединения** (Fe-Ce (Новосибирск), Fe-As-Ni-Cu (Новокузнецк.), Nb-Ti-Sr (Санкт-Петербург), Pb-Sb-Ti (Санкт-Петербург), Th-Ag (Ростов-на-Дону), Bi-Zn (Екатеринбург)).

Согласно результатам рентгенофазовой дифрактометрии, гидроксилапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является основной минеральной фазой (>99,5%), обнаруживающейся в пробах зольного остатка организма человека (рис. 8), что отражает состав костной ткани человека. Помимо гидроксилапатита на дифрактограмме прослеживаются пики α - (иногда β -) трикальцийфосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и витлокита ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Однако, их количество сравнительно невелико. Появление на рентгенограмме данных минералов демонстрирует изменения, происходящие с костной тканью в процессе сгорания человеческого тела. Известно, что данные минералы появляются на рентгенограмме при воздействии на костную ткань высокой температуры (120-1430 °C).

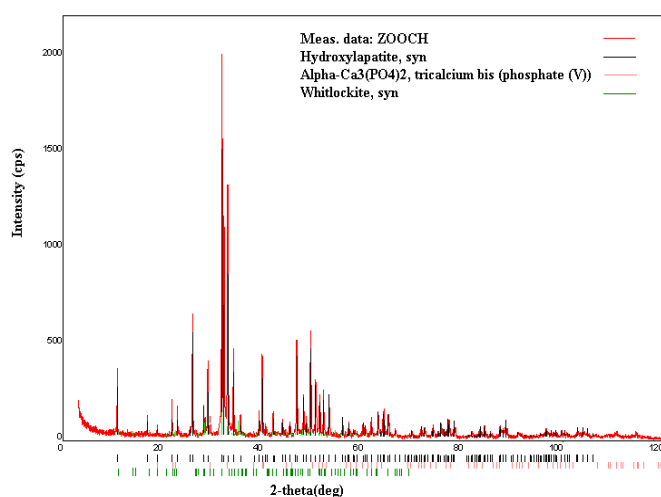


Таблица 3 – Химические элементы в ЗООЧ, образующие минеральные фазы и их встречаемость

Город Элемент	Но- рильск	Ново- кузнецк	Ново- сибирск	Екатерин- бург	Санкт- Петербург	Ростов- на-Дону
O	O	O	O	O	O	O
Na	O	O	O	O	O	O
Mg	O	O	O	O	O	O
P	O	O	O	O	O	O
K	O	O	O	O	O	O
Ca	O	O	O	O	O	O
Al	++	++	++	++	++	++
Si	++	++	++	++	++	++
S	++	++	++	++	++	++
Cl	++	++	++	++	++	++
Ti	+	+	+	+	+	+
Cr	X	X	X	X		
Mn	+	+	+	+	+	+
Fe	++	++	++	++	++	++
Ni	+	+	+	+	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+
Zn	+	+	+	+	+	+
As	X	X			X	
Sr	X			X	X	
Zr	X			X		
Nb					X	
Ag	+	+	+		+	
Sn	X	X		X		
Ba	+	+	+	+	+	+
La	X		X	X		
Ce	X		X	X		
Nd	X		X	X		
Hf	X					
W				X		
Pt	X					
Au	X		X			
Pb	+	+	+	+	+	+
Bi				X		
Th	+		+			+

Примечание: O – матричные элементы, минеральная фаза которых представлена гидроксилapatитом и встречается во всех городах. ++ – часто встречающиеся минеральные фазы, обнаруженные в большинстве проб, + – минеральные фазы, встречающиеся в пробах двух и более городов, X – специфичные минеральные фазы, встречающиеся в пробах одного - трех городов и отражающие геохимические особенности исследуемой территории.

Найденные микроминеральные фазы во многом отражают геохимические особенности исследуемых городов, а также выявляют их характерные геохимические особенности. Особенно ярко геохимическая специфика территории проявляется в наличии уникальных микроминеральных фаз: Pt, Zr (рис. 9), Au в Норильске, отражающая добычу и переработку платиновых руд, Au, Се (рис. 10) – в Новосибирске, проявляющая аффинажное производство, а также деятельность по производству и потреблению порошков на основе диоксида церия, соответственно и т.д.

Установлено, что для городов, специализирующихся на металлургической деятельности, характерно наличие алюмосиликатных, хромосодержащих, серосодержащих минеральных фаз. Данные минеральные фазы отражают повышенную пылевую нагрузку, приходящуюся на жителей крупных металлургических городов, а также высокое содержание серы в атмосферном воздухе крупнейших промышленных центров. С другой стороны, для тех городов, где наблюдается многофакторная нагрузка на окружающую среду, характерно наличие сложных частиц разнообразного состава, содержащих Nb, Sr, W, Bi, Th, Pb, Zn и прочих.

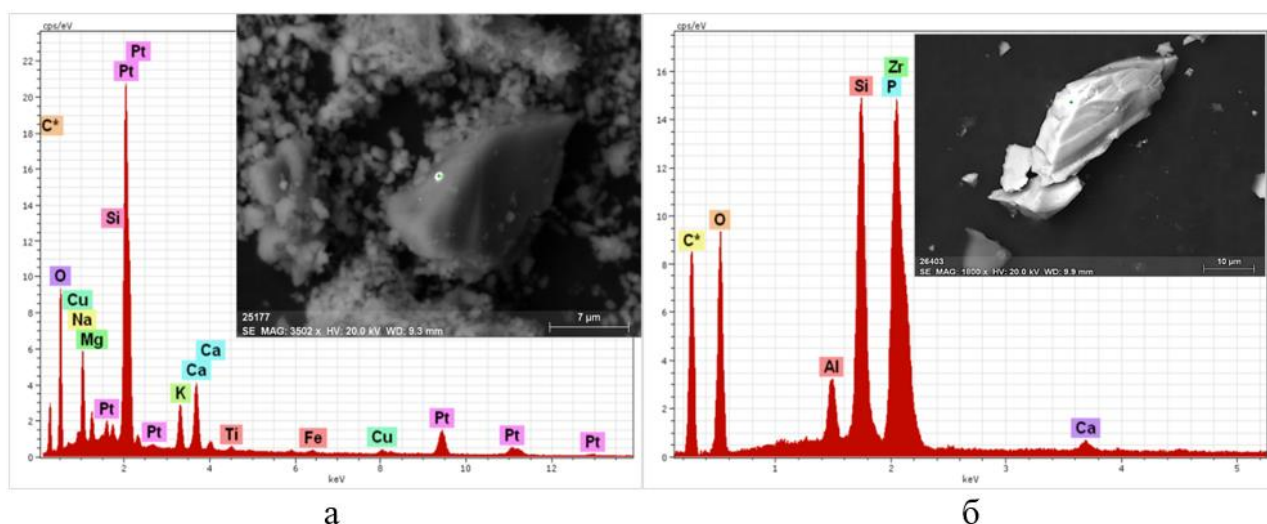


Рисунок 9 – Общий вид и энерго-дисперсионный спектр платиносодержащей (а) и цирконийсодержащей (б) минеральной фазы в ЗООЧ г. Норильска

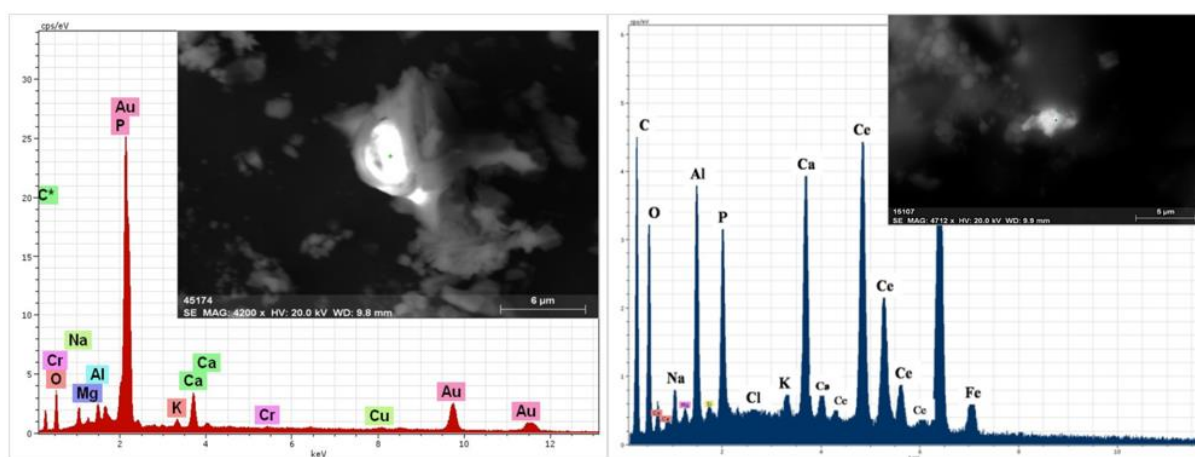


Рисунок 10 – Общий вид и энерго-дисперсионный спектр золотосодержащей и железо-церийсодержащей минеральной фазы в ЗООЧ г. Новосибирска

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Зола костной ткани отражает геохимические особенности сухого материала и может быть использована для исследования минералого-геохимических особенностей исходного объекта.

2. В процессе высокотемпературного озоления костной ткани (1000-1100 °С) происходит концентрирование Li, Na, Mg, Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Sb, La, Ce, Pr, Sm, Gd, W, Au, Bi, U и улетучивание Br, Hg, Sn.

3. Существует зависимость концентрации ряда элементов в озоленной ткани от её концентрации в сухой ткани (Mg, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Cd, Sb, Ce, Pr, W, Pb и U). Таким образом, существует перспектива пересчета концентрации элементов в золе на её содержание в сухом веществе.

4. Минеральные фазы, обнаруженные в золе костной ткани могут иметь первичный (без изменения фазового состава в процессе озоления) и вторичный (новообразованный) генезис. Однако, и те, и другие во многом отражают геохимические особенности сухого и озоленного исследуемого материала.

5. Элементный и минеральный состав зольного остатка организма человека отражает общепринятые представления о составе человеческого тела.

6. Зольный остаток организма человека жителя исследуемой территории может быть использован в качестве индикатора её ландшафтно-геохимической и геоэкологической обстановки.

7. Концентрирующиеся в ЗООЧ элементы отражают основные источники загрязнения окружающей среды: металлургическая промышленность (Норильск, Новокузнецк, Новосибирск) или многофакторная нагрузка (Санкт-Петербург, Екатеринбург, Ростов-на-Дону).

8. Микроминеральный состав ЗООЧ не только подтверждает геохимические особенности исследуемого материала, но и выявляет уникальные особенности, которые не удалось установить с помощью исследования элементного состава материала.

9. Кроме специфических минеральных фаз, ярко отражающих геохимические особенности промышленных предприятий (Pt – в Норильске, Се, Au – в Новосибирске и др.) в ЗООЧ промышленно-ориентированных городов установлено значительное количество алюмосиликатных и серосодержащих минеральных фаз отражающих воздействие пылевого фактора и повышенное количество серы в окружающей среде. В ЗООЧ городов с многофакторной нагрузкой установлено значительное количество сложных микроминеральных фаз Pb, Zn, Sb, Ti, Nb, Sr, W, Bi, Th и других.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК

1. **Дериглазова М. А.**, Рихванов Л. П. Поведение элементов при высокотемпературном озолении костной ткани / М. А. Дериглазова, Л. П. Рихванов // Микроэлементы в медицине. – 2020. – Т. 21. – № 1. – с. 55-63
2. **Дериглазова М. А.**, Отражение среды обитания в минералогических особенностях зольного остатка организма человека / М. А. Дериглазова, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, С. С. Ильенок // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2019. – Т. 25. – № 10. – с. 6-14
3. Рихванов Л. П., Минералого-геохимический состав зольного остатка организма человека г. Норильска как возможный индикатор элементного состава среды обитания / Л. П. Рихванов, **М. А. Дериглазова**, Н. В. Барановская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – №. 9. – р. 67-81
4. **Дериглазова М. А.**, Барановская Н. В. Биогеохимические особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека / М. А. Дериглазова, Н. В. Барановская // Успехи современного естествознания. – 2014. – №. 6. – С. 29-31

Публикации в зарубежных научных журналах и изданиях, включенных в библиографические базы Web of Science и Scopus:

5. Rikhvanov L. P. , Mineral and geochemical composition of human body ash residue of norilsk residents as a possible indicator of elemental composition of the environment / Rikhvanov L. P., **Deriglazova M. A.**, Baranovskaya N. V. // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2017.– Vol. 328.– №. 9. – р. 67-81
6. Rikhvanov L. P. Mineralogical and geochemical features of human body ash residue of spatially-localized technogenic system (Norilsk city) /Rikhvanov L. P., **Deriglazova M. A.**, Baranovskaya N. V., Matveenko I. A. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016.– Vol. 43. – р. 1-7
7. Rikhvanov L. P. , Baranovskaya N. V. , Deriglazova M. A. , Strelnikova A. B. Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Human Body Ash Residue / Rikhvanov L. P., Baranovskaya N. V., **Deriglazova M. A.**, Strelnikova A. B. // Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – р. 454-459

Статьи в журналах и материалы в сборниках научных конференций:

1. **Дериглазова М. А.**, Рихванов Л. П. Особенности микроминерального состава зольного остатка организма человека г. Норильск / М. А. Дериглазова, Л. П. Рихванов // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2017. – 4(9). – с. 44-50
2. **Дериглазова М. А.**, Рихванов Л. П. Минералогия зольного остатка организма человека как отражение технологических процессов при переработке медно-никелевых руд Норильской группы месторождений / М. А. Дериглазова, Л.

П. Рихванов // Материалы Российского совещания с международным участием Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании, Москва.— 2018. — с. 44-48

3. Рихванов Л. П. **Дериглазова М. А.** Минеральный состав зольного остатка организма человека как отражение геохимических особенностей среды проживания / Л. П. Рихванов, **М. А. Дериглазова**, // Сборник материалов Юбилейного съезда Российского минералогического общества 200 лет РМО, Санкт-Петербург. — 2017. — с. 380-382

4. **Deriglazova M. A.** Mineral and geochemical composition of human body ash residue as are flection of environmental factors/ **Deriglazova M. A.**, Rikhvanov L. P., Baranovskaya N. V. // Сборник трудов Международной конференции по медицинской геологии MedGeo, Москва. — 2017. — с. 35

5. **Дериглазова М. А.** Элементный статус зольного остатка организма человека г. Норильска по данным инструментального нейтронно-активационного анализа / М. А. Дериглазова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Том I / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017.— Т.1 — с. 726-727

6. **Дериглазова М. А.** Отражение экологических условий окружающей среды в минералого-геохимических особенностях зольного остатка организма человека города Норильск / М. А. Дериглазова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 Апреля 2016. - Томск: Изд-во ТПУ. — 2016. — Т. 2. — С. 120-122

7. Rikhvanov L. P., Baranovskaya N. V., **Deriglazova M. A.** Geochemical features of human remains (ashresidue) as an indicator of the natural and technogenic living conditions of the individual / L. P. Rikhvanov, N. V. Baranovskaya, **M. A. Deriglazova** // 6th International Conference on Medical Geology (MEDGEO'15): book of Abstracts, Aveiro, 26 July-1 August 2015. — 2015. — p. 91

8. **Дериглазова М. А.** Зольный остаток организма человека как индикатор экологической обстановки урбанизированных территорий / М. А. Дериглазова // Проспект свободный-2015: материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 70-летию Великой Победы, Красноярск, 15-25 Апреля 2015. — Красноярск: СФУ. — 2015. — С. 24-27

9. **Дериглазова М. А.** Минералого-геохимические особенности зольного остатка организма человека / М. А. Дериглазова // Экология России и сопредельных территорий: материалы XIX Международной экологической студенческой конференции, Новосибирск, 24-27 Октября 2014. - Новосибирск: Изд-во НГУ. — 2014. — С. 188