

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт геологии и природопользования
Дальневосточного отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

ДОРОХОВА ЛЮБОВЬ АЛЕКСАНДРОВНА

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

Специальность 1.6.21 – Геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научные руководители:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор Рихванов Л. П.;
кандидат геолого-минералогических наук,
доцент Юсупов Д. В.

Томск – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА: КРИТЕРИИ, ОБЪЕКТЫ, УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ	12
1.1 Техногенные геохимические системы	13
1.1.1 Техногенез горнопромышленных территорий.....	14
1.1.2 Техногенез промышленно-урбанизированных территорий	16
1.1 Минеральные частицы аэрозолей и их влияние на здоровье человека.....	17
1.2 Воздействие токсичных веществ аэрозолей на растительность	21
1.3 Элементный состав тканей древесной растительности как отражение техногенеза	23
1.4 Минеральный состав тканей растений как отражение техногенеза.....	30
1.4.1 Минералы кальция	30
1.4.2 Минералы других элементов в тканях растений	34
1.4.3 Функциональное значение процесса кальцификации в растительных тканях.....	38
1.5 Барьерная функция поверхности листовой пластины древесных растений..	39
ГЛАВА 2 ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИТОРИЙ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1 Влияние алюминиевых заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий	45
2.2 Влияние уранодобывающего предприятий на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий.....	54
ГЛАВА 3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	63
3.1 Методика проведения полевых работ.....	63
3.2 Лабораторные методы исследований.....	65
3.2.1 Пробоподготовка.....	65
3.2.2 Методы определения элементного состава	66
3.2.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА).....	66

3.2.2.2	Определение фтора.....	67	
3.2.3	Методы изучения форм нахождения элементов.....	68	
3.2.3.1	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	68	
3.2.3.2	Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия.....	71	
3.2.3.3	Рентгеновская дифрактометрия.....	72	
3.2.3.4	Авторадиография.....	73	
3.3	Методы обработки аналитической информации.....	74	
3.3.1	Методы математической обработки.....	74	
ГЛАВА 4 БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ВЛИЯНИЯ			
АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ НА ПРИЛЕГАЮЩИЕ ТЕРРИТОРИИ.....			76
ГЛАВА 5 ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ.....			89
В ЛИСТЬЯХ ТОПОЛЯ.....			89
5.1	Образование фторида кальция.....	89	
5.2	Образование сульфата кальция.....	95	
5.3	Биогеохимический кальциевый барьер.....	97	
ГЛАВА 6 БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ВЛИЯНИЯ			
УРАНОДОБЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ПРИЛЕГАЮЩИЕ			
ТЕРРИТОРИИ.....			102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....			112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....			114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....			116

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

воздуха используют широкий набор методов, контролирующих, главным образом, содержание и состав взвешенных микрочастиц (PM_{10}), тогда как состав и генезис более мелких частиц остаются малоизученными.

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

Работы В.А. Алексеев, С.Б. Бортниковой, Н.В. Барановской, В.И. Гребенщиковой, В.П. Зверевой, В.В. Ермакова, Н.С. Касимова, Н.Е. Кошелевой, Е.М. Коробовой, М.С. Панина, Ю.Е. Саета, В.Н. Удачина, М.Д. Уфимцевой, Н.И. Янченко и многих других исследователей сыграли важную роль в становлении и развитии эколого-геохимических исследований компонентов окружающей среды на урбанизированных и горнопромышленных территориях.

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

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

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

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

Основные защищаемые положения:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Полученные результаты используются в лекциях и на практических занятиях учебных курсов «Геоэкология», «Основы биоминералогии», «Ядерно-физические и электронно-микроскопические методы исследования вещества»

основной образовательной программы магистратуры по направлению подготовки 05.04.06 «Экология и природопользование» в ОГ ИШПР ТПУ.

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

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

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

«Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2021); XXI региональной научно-практической конференции «Молодежь XXI века – шаг в будущее» (Благовещенск, 2021); VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 2021).

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

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

Основное содержание работы

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

Во введении обозначена актуальность исследования, цель, задачи, научная и практическая значимость работы, личный вклад автора. **В главе 1** осуществлен анализ современных научных данных, касающихся техногенных систем, состава атмосферных взвесей, их влияния на здоровье человека, растительность, сведений о минералах на поверхности и внутри тканей растений. **В главе 2** приведена краткая эколого-геохимическая характеристика территорий исследования с алюминиевым и уранодобывающим производствами. **В главе 3** описаны

материалы и методы исследования. **В главе 4** охарактеризован элементный состав листьев тополя и минеральных частиц на их поверхности на территориях с алюминиевым производством. **В главе 5** рассматриваются механизмы образования вторичных минералов в листьях тополя в зоне воздействия выбросов алюминиевого производства. **Глава 6** посвящена анализу содержания урана и форм его нахождения в листьях тополя на территории с уранодобывающим производством. Основные выводы представлены **в заключении**.

ГЛАВА 1. БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА: КРИТЕРИИ, ОБЪЕКТЫ, УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Биогеохимическая индикация (БГХИ) представляет собой направление исследований на стыке биогеохимии, как раздела геохимии, и современной экологии, как биологической науки, и использует методы геологических, химических и биологических наук (Ермаков и др., 2018; Тютиков, 2018). Биогеохимическая индикация является частным случаем общебиологической индикации, когда степень техногенного воздействия на окружающую среду определяется по реакциям живых организмов и их сообществ.

С помощью геохимических методов изучают процессы миграции и концентрации химических элементов и их соединений, а также их распределение в различных геосферах. Возможность использования живых организмов в качестве показателя определенных природных условий тоже известна давно (Хотько и Дмитриев, 2015). В методах биоиндикации используется тесная корреляция между показателями видовой чувствительности организмов к техногенным загрязнениям. В качестве биоиндикаторов – живых организмов, по поведению и физиологическим реакциям которых можно судить о состоянии окружающей среды, служат микроорганизмы, водоросли, насекомые, мхи, лишайники, высшие растения, рыбы, моллюски, наземные животные, птицы и др.

Древесные и кустарниковые растения, нарушения физиологических функций у которых (снижение фотосинтеза, дыхания, транспирации, биосинтез вторичных веществ, замедление роста и развития и др.) являются ответной реакцией растительного организма на комплекс негативных факторов, широко применяют для характеристики воздушных загрязнений. Биоиндикаторы при этом должны быть характерными и повсеместно распространенными видами для природной зоны и отдельной изучаемой территории, где располагается исследуемый объект; должны иметь выраженную качественную и количественную реакции на отклонение свойств окружающей среды; их биология должна быть

хорошо известна. Но многие методы биоиндикации достаточно сложны в использовании из-за сложности учета биотических и абиотических факторов, которые влияют на живые организмы в природных условиях, высокой трудоемкости, вариабельности признаков тест-индикатора, невозможности обнаружить проявления деструктивных изменений в организме на начальной стадии – все это существенно ограничивает их широкое использование для биоиндикационных целей.

Вопросам же биогеохимической индикации химических элементов в исследованиях геоэкологической направленности в последнее время уделяется достаточно большое внимание (Гашкина и др., 2015; Моисеенко и Гашкина, 2016; Тютиков, 2017, 2018). Диапазон практического применения метода БГХИ сейчас уже достаточно широк. Реализуется метод БГХИ в практике геохимической индикации горнопромышленных территорий, промышленно урбанизированных территорий, агроландшафтах.

Выбросы большинства производств состоят из многих загрязняющих веществ, отличающихся по химической природе и агрегатному составу, поэтому являются сугубо специфичными. И в этом отношении биогеохимический подход для оценки экологического состояния различных территорий оказывается весьма эффективным для выявления зон риска, экологического бедствия, кризиса (Ковальский, 1974). Для экологической экспертизы могут быть полезны новые комбинированные способы биогеохимической индикации техногенного загрязнения окружающей среды выбросами большинства производств. Например, метод изучения загрязнения окружающей среды аэротехногенной пылью, объединяющий фитоиндикационные и геохимические методы, может быть весьма эффективным.

1.1 Техногенные геохимические системы

Процесс трансформации всех компонентов окружающей среды в результате технической деятельности человека, приводящий к превращению естественных природных систем в природно-технические, называется техногенезом. Термин

впервые был введен А.Е. Ферсманом (1995), обратившим внимание на рассеивание рудной минерализации при изучении геохимии рудных месторождений в условиях их эксплуатации. Изначально система техногенеза в понимании А.Е. Ферсмана ограничивалась геохимическими последствиями деятельности человека в области добычи и переработки полезных ископаемых, но при этом он не отрицал формирования техногенеза и в других направлениях хозяйственной деятельности. В XX-XXI вв. техногенез стал основным фактором преобразования атмосферы, гидросферы, биосферы и литосферы Земли.

С учетом разнообразия проявлений современной инженерно-хозяйственной деятельности человека, классификация техногенеза зависит от формы проявления, характера деятельности, масштаба, механизма, цели и др. (Суздаева и Горюнова, 2014). Техногенез горнодобывающего, градопромышленного профилей зачастую может локально проявляться изменениями физико-химических параметров отдельных компонентов наземной, водной или воздушной сред, не всегда контролируемые имеющимися в экологической практике способами.

1.1.1 Техногенез горнопромышленных территорий

Интенсивное развитие экономики влечет за собой рост потребления минерального сырья, поэтому увеличение объемов добычи полезных ископаемых, освоение земных недр способствуют накоплению горнопромышленных отходов и техногенному загрязнению экосистем (Крупская и др., 2018).

Так, одним из наиболее сильных факторов техногенного преобразования природной среды является горнодобывающая промышленность. Особенность такого негативного влияния – сочетание и значительное усиление друг другом двух факторов: техногенного загрязнения и природных геохимических аномалий, их влияние на природно-промышленную систему (Недра России, 2002).

Ежегодно добывается несколько сотен миллиардов тонн различных горючих полезных ископаемых и минерального сырья (Птицын, 2013). Они подвергаются интенсивному диспергированию в результате добычи, переработки, обогащения руд, размывания хвостохранилищ, открытых горных работ,

транспортировки (рассеяние рудного материала), размещения большого количества отходов (Робертус и Рихванов, 2020). Основную массу (около 90%) от всего объема отходов, образующихся в результате антропогенной деятельности, составляют отходы горнорудной промышленности. Так, в ряде регионов России за время интенсивного развития данной отрасли накопились огромные объемы отходов (пустые породы, шламы, хвосты обогащения и т.д.) В местах накопления отходов образуются техногенные биогеохимические провинции, которые негативно влияют на компоненты природной среды и здоровье населения (Сакладов, 2008).

Загрязнение горнорудных районов и прилегающих к ним территорий, интенсивность и формы его проявления обуславливаются геолого-геохимическими факторами, которые зависят от геологического строения районов месторождений, минерального и химического составов руд, их формы и размеров, их извлечения и механических повреждений, строения и генетической истории (Зверева, 2005), геохимических барьеров, естественной или техногенной миграции компонентов руд, а также технологии переработки значительных масс горных пород, их обогащения и т.д. (Недра России, 2002; Шурова, 2006).

В совокупности все эти факторы образуют малый горнодобывающий цикл техногенеза, приводящий к более интенсивному преобразованию и изменению геологической среды на отдельных, относительно локальных участках, с внедрением более мощных и новых технологий. Но есть еще и большой цикл ценогенеза, включающий транспортировку сырья, переработку и использование первичных ресурсов в различных комплексах.

Вследствие функционирования данных циклов происходит загрязнение не только внешних оболочек Земли, но и существенные изменения в геологической среде, которые связаны с появлением значительного количества хвостохранилищ, золоотвалов и т.п.

1.1.2 Техногенез промышленно-урбанизированных территорий

Достаточно высокие темпы роста населения, урбанизация территорий, деятельность промышленных предприятий значительно ускорились в последние десятилетия, что также приводит к повышению содержания загрязняющих веществ в окружающей среде (Alotaibi et al., 2020). Города-мегаполисы и городские агломерации являются мощными и разнообразными источниками загрязнения окружающей среды. Ежегодно в геосистемы попадает миллионы тонн техногенной пыли различного состава.

Пыль может содержать высокоопасные вещества, – например, радионуклиды, ртуть и т.д. в адсорбированном виде. В городских отходах преобладают следующие элементы: Ni, Cr, Cu, Cd, Zn, Hg, Sn, Pb, Ag; в промышленных отходах часто наблюдается содержание As, Ni, Sb, Mn, Co, Cu, Mo, Sn, W, которые могут в сотни раз превышать кларковые значения, а содержание Cr, Pb, Zn, Cd – в тысячи раз (Птицын, 2013).

Согласно данным (Птицын, 2013), тепловые станции на твердом топливе приносят больше всего радиоактивных элементов в атмосферу, так как уголь содержит значительное количество урана, РЗЭ и других химических элементов. Кардинальное отличие техногенеза в ядерно-топливных циклах от других видов техногенеза в промышленности заключается в том, что в нем принимают участие не только химические элементы, содержащиеся в исходном сырье (урановой руде) и в облигатных технолого-геохимических потоках, но и химические элементы – продукты деления урана (Cs, Ce, Sr, Ru, Kг, Хе, I и др.) и продукты облучения ядерного топлива (Pu, Np, Am, Cm, Cf). Примерно половина сдуваемой с поверхности открытого хвостохранилища радиоактивной пыли выпадает в радиусе от 100 до 200 м (Тютюник, 1996). Техногенные потоки веществ, которые обусловлены большим объемом газообразных, жидких и твердых отходов, нарушают естественные биогеохимические циклы.

Загрязнение атмосферного воздуха и преобразование в нем токсичных соединений оказывает негативное влияние в первую очередь на состояние

растительности, почвенной фауны, в конечном счете – здоровье населения. Поэтому поиск индикаторов, с помощью которых можно оценить экологическую ситуацию любой территории, становится важнейшей задачей современности (Касимов и др., 2012).

1.1 Минеральные частицы аэрозолей и их влияние на здоровье человека

Экологическая ситуация воздушного бассейна оперативно и наиболее ярко отражает экологические риски промышленного техногенеза, Источниками достаточно больших объемов выбросов, которые могут локально изменять химический состав атмосферы на урбанизированных территориях, являются промышленность и транспорт (Moreno et al., 2010). Воздушная среда – это транзитная система, так как в ней сопряженно проявляются процессы эмиссии (выбросов) и имиссии (выпадений) взвешенных веществ и разнообразных поллютантов. Поэтому попадание загрязняющих частиц атмосферных аэрозолей на подстилающие поверхности в виде сухих или влажных осадков оказывает негативное воздействие на компоненты экосистем (Chow and Watson, 1992).

Понятие «атмосферная пыль» не имеет универсального определения; классификация частиц зависит от их вида или величины и отражает специфику направлений исследований (Фетт, 1961; Юнге, 1965; Экология города, 2000; Филимонова, 2017). Под атмосферной пылью чаще всего подразумеваются частицы, имеющие размер менее 10^{-5} см; однако некоторые исследователи называют частицы пыли (независимо от их размеров) аэрозолями (Грин и Лейн, 1972; Пришивалко и Астафьева, 1989). В санитарно-гигиенических работах пылью является концентрация частиц, которая выделена из осадков, воздуха и других субстратов (Воробьева и др., 1992).

Атмосферные аэрозоли состоят из смеси твердых частиц (PM – *particulate matter*) природного (вулканических, терригенных, космических, а также морской и растительной пыли, пали эродированных склонов, обнаженных почв) (Пришивалко и Астафьева, 1989) и антропогенного (сжигание разного вида топлива, пыль, которая образуется в результате геологоразведочных работ, химико-

технологических процессов и т.д.) происхождения. Аэрозоли техногенного происхождения представлены более широким спектром химического состава, чем природные. Чаще всего к таким частицам относят частицы аморфного кварца, оксиды металлов, сульфиды, силикаты, карбонаты и частицы, обогащенные Be, F, Mn, Cr, Ni, Pb, Zn, Cd (Филимонова, 2017).

Химический состав взвешенных частиц зависит от характера промышленного производства, особенностей технологических процессов (Колпакова и др., 2018; Тихонова и др., 2020). Кроме того, токсичность частиц может быть усилена за счет их перемешивания при образовании облаков или захвата ими новых загрязняющих веществ (например, адсорбция пестицидов, промышленных выбросов) (Rodríguez et al., 2001). Химические компоненты твердых частиц часто включают нитраты, сульфаты, следовые количества металлов, полициклические ароматические углеводороды, аллергены разного характера и др. (Xu et al., 2017; Sun et al., 2019; Alemayehu et al., 2020).

С помощью EDX-анализа (Ahmady-Birgani et al., 2015) было обнаружено, что основными элементами взвешенных частиц непылевых аэрозолей являются Al, Mg, Na, Cl, P, S, Ca, K, Fe, Ti, C, O и Si, а в составе пыли в образцах частиц дополнительно появляются такие элементы как As, Pb, Zn, Mn, Sc, W, Nd, Ce, La, Ba и Ni. Пыль, обогащенная кварцем, карбонатом и полевым шпатом, обычно имеет континентальный источник и переносится на малые и средние расстояния (Pue, 1987). Напротив, обогащение мелкозернистыми алюмосиликатами и глинистыми минералами указывает на перенос пыли на большие расстояния. В целом, более мелкие частицы содержат большее количество глинистых минералов и токсичных компонентов (Ahmady-Birgan et al., 2015).

Неблагоприятное воздействие твердых частиц (PM) на организм человека во многом зависит от их размеров и концентрации в воздухе (Veremchuk et al., 2018). Классификация PM для гигиенической оценки и воздействия на здоровье человека основана на их способности проникать в различные части дыхательной системы и вызывать болезни дыхательных путей, – например, астму (Veremchuk et al., 2018; Yan et al., 2020).

Доказано, что твердые фракции аэрозолей с диаметром менее 10 мкм (PM_{10}) способны проникать в гортань, но не могут проникнуть в нижние дыхательные пути. Вдыхаемая в нижние дыхательные пути фракция включает частицы диаметром менее 2.5 мкм ($PM_{2.5}$). Эти частицы являются наиболее патогенными, поскольку способны накапливаться в бронхиолах, альвеолах и легочных капиллярах, проникать в органы и напрямую влиять на клетки различных тканей. Токсикологические исследования подтверждают большую токсичность $PM_{2.5}$ по сравнению с PM_{10} . В экспериментальных исследованиях установлено, что воздействие $PM_{2.5}$ на слизистую респираторного тракта уменьшает толщину эпителия (Carvalho-Oliveira et al., 2015).

Согласно современным данным, наночастицы (частицы с аэродинамическим диаметром менее 0,1 мкм) способны проникать в кровоток и проходить через клеточные мембраны (Ревич, 2018; Степанова и Фомина, 2020), что приводит к нарушению функционирования клетки и ее энергетического обмена. Поэтому загрязнение атмосферного воздуха частицами небольшого размера – PM_{10} и $PM_{2.5}$ – привлекает пристальное внимание исследователей (Степанова и Валеева, 2015; Тафеева и др., 2015; Sgrigna et al., 2016; Jiang et al., 2018; Степанова и Фомина, 2020). Чем меньше размер частиц, тем выше их адгезия, особенно характерно это для частиц размером менее 2,5 мкм.

Мелкие частицы являются, как правило, продуктами сгорания, а крупные образуются в результате механических процессов, – например, при строительстве. Благодаря своим физическим характеристикам – малым размерам – эти частицы вносят свой вклад в загрязнение воздуха и в удаленных от источника районах, так как атмосферными потоками могут переноситься на значительные расстояния (Ni, 2015; Pascal et al., 2016). С дальностью транспортировки и типом минералов связана и округлость пылевых частиц (Zarasvandi et al., 2011; Al-Dabbas et al., 2010). Отношение содержаний крупных и мелких частиц изменяется в зависимости от местоположения территорий, метеорологических условий, а также специфики источников их образования.

Эпидемиологические исследования позволили выявить краткосрочные и долгосрочные последствия наличия в воздухе твердых частиц и показали повышенные уровни заболеваемости, госпитализации и смертности во всем мире (Pascal et al., 2014). Долговременное воздействие высоких концентраций $PM_{2.5}$ ассоциировано с повышенным артериальным давлением и артериальной гипертензией (Колпакова и др., 2020). Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) установила краткосрочные (средние за 24 часа) нормативные значения качества атмосферного воздуха для PM_{10} и $PM_{2.5}$, составляющие 50 мкг/м^3 и 25 мкг/м^3 соответственно (WHO, 2006); нормативного показателя для PM_1 нет. Неблагоприятные климатические факторы и метеорологические условия могут усугубить действие загрязняющих частиц (Fang et al., 2013; 2017). Поэтому проблема загрязнения атмосферы мелкодисперсными частицами вызывает серьезную озабоченность международного сообщества, особенно в развивающихся странах, и требует адекватного решения. Очевидно, что, кроме прямого количественного (чаще всего, весового) анализа загрязнения атмосферы, крайне важно оценивать размерность и вещественный состав частиц, образующих атмосферные аэрозоли.

Для лучшего понимания аэрозольных эффектов требуется детальная информация о распределении в атмосфере аэрозолей разного происхождения, о вариациях их химического и гранулометрического составов, физических свойствах техногенных аэрозолей в воздушном пространстве урбанизированных территорий. Эти данные представляют большой интерес, так как в России существуют обширные городские территории и промышленные комплексы с плохо изученными потенциальными источниками антропогенных аэрозольных частиц, эмиссии из которых могут быть значительными (Черногаева и др., 2019).

Оценка уровня антропогенной нагрузки на атмосферный воздух урбанизированных территорий (Черногаева и др., 2019) показала, что, несмотря на некоторое снижение уровня антропогенной нагрузки за 10-летний период (рис. 1А), наиболее загрязненным остается воздух в промышленных городах Европейской территории России, Урала и Приуралья, особенно в крупных городах юга Сибири

и Дальнего Востока (рис. 1Б, 1В). Поэтому информация о состоянии воздушной среды нужна для оценки характера и силы антропогенного воздействия на биологические свойства реагирующей системы с целью принятия адекватных мер для ее защиты.

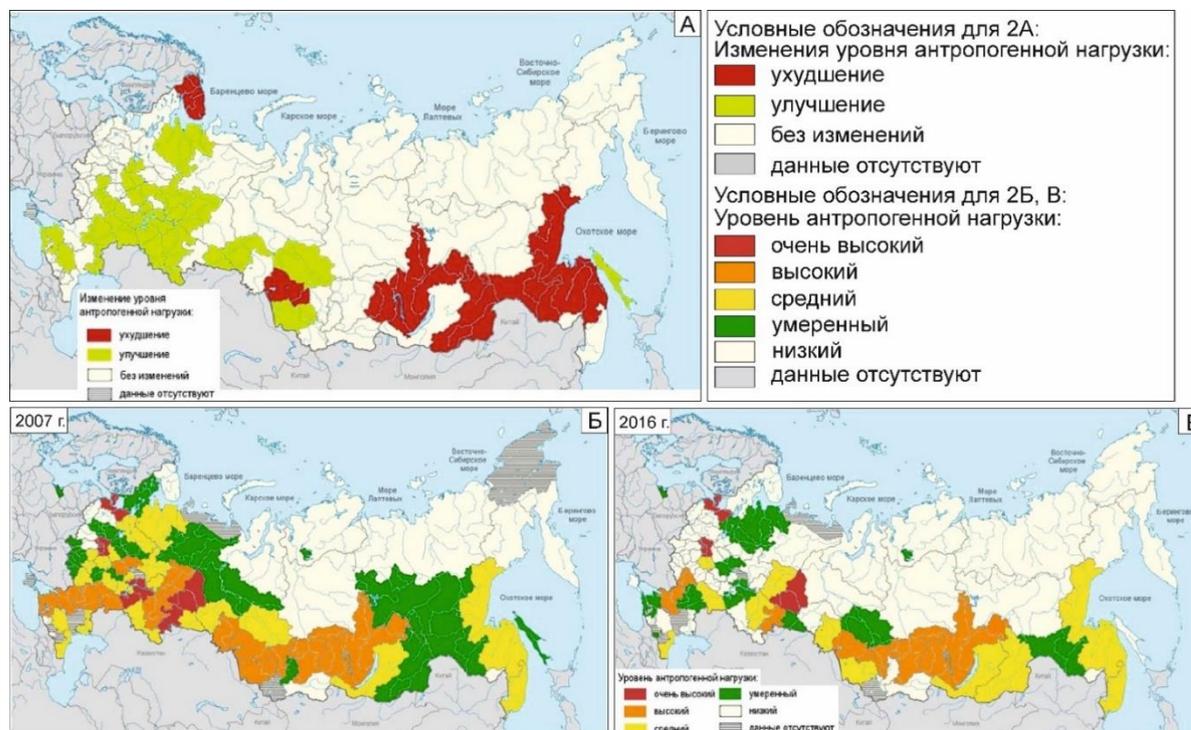


Рисунок 1 – Оценка уровня техногенной нагрузки на территории субъектов РФ: А – сравнительная оценка уровня антропогенной нагрузки за 10-летний период; Б, В – уровни антропогенной нагрузки на атмосферный воздух урбанизированных территорий по данным мониторинга Росгидромета в 2007 и 2016 гг. соответственно (Черногаева и др., 2019)

1.2 Воздействие токсичных веществ аэрозолей на растительность

Химический состав листьев древесных растений является результатом миграции элементов из почвы или их адсорбции листовой поверхностью из воздушной среды (De Temmerman and Hoenig, 2004; Simon et al., 2011, 2014). В городах высокие концентрации тяжелых металлов как в листьях, так и в хвое древесных растений образуются, главным образом, за счет атмосферы (Неверова, 2004).

Поллютанты могут задерживаться на поверхности листьев и других частей растений либо поступать внутрь клеток растительных тканей (Bargagli, 1998).

Осаждаясь на поверхность листа, аэрозольные частицы могут закупоривать устьица (рис. 2). За счет этого увеличиваются чувствительность и уязвимость растений к негативному влиянию загрязнителей вследствие угнетения транспирации и фотосинтеза. Проникая через устьица в межклеточные пространства тканей листа, газообразные загрязнители, детоксикации которых в межклеточном пространстве и в стенках клеток мезофилла не произошло, в клеточном растворе могут формировать еще более токсичные и реактивные радикалы или другие токсичные для растения соединения (Bargagli, 2005).

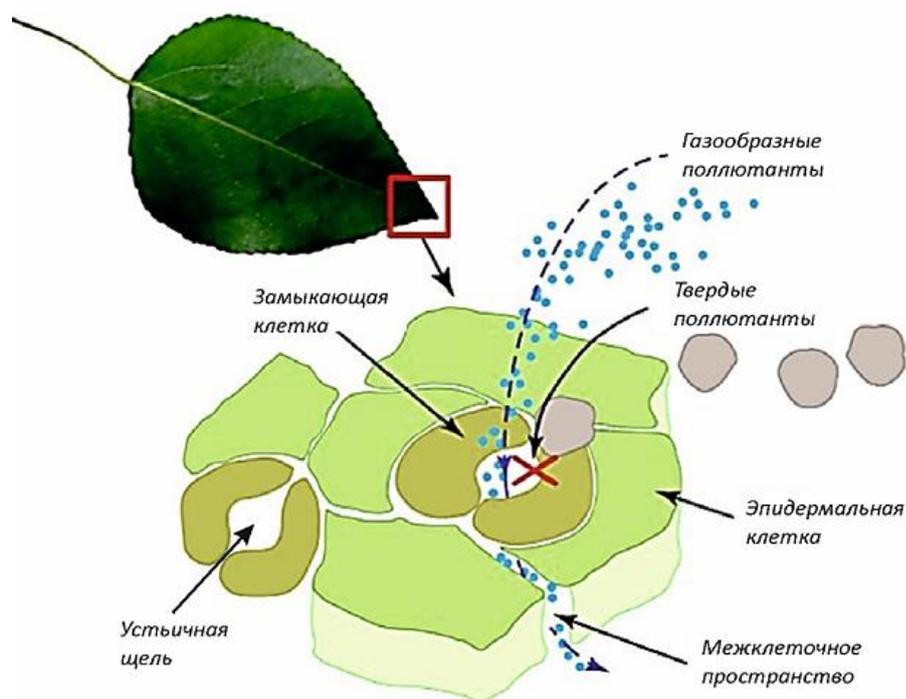


Рисунок 2 – Проникновение газообразных загрязнителей через устьица в межклеточное пространство (по R. Bargagli, 2005)

По площади листа токсиканты, которые поступили извне, распределяются неравномерно. Значительная часть загрязнителей транспортируется или на край пластинки листа, или по проводящей ткани (сосудам ксилемы) в верхнюю часть растений (Шильников и др., 1994). При медленном поступлении и быстром оттоке по ксилеме загрязнители накапливаются в верхней части листовой пластинки и по ее периферии. При постоянном воздействии загрязнителей на края листовой пластинки можно наблюдать увеличение концентрации некоторых элементов

(фтора, азота, оксидов серы) в 15-55 раз по сравнению со средней частью листа (Bargagli, 2005). Загрязняющие поверхность листьев пыль и аэрозоли способны вызывать их перегрев, уменьшать доступность света, замедлять фотосинтез и др.

Различные виды растений избирательно накапливают химические элементы (Алексеев, 2001). Может значительно различаться и уровень накопления элементов частями растений. Листья растений являются прямыми органами-мишенями для атмосферных выпадений, поэтому именно на них обычно наблюдаются симптомы поражения вследствие большей чувствительности к загрязнению этих органов по сравнению с цветками, плодами и другими частями растения (Treshow, 1984; Bargagli, 2005).

Таким образом, растительность является функциональным компонентом геосистем, который отражает геохимические особенности сопряженных сред (Уфимцева и др., 2008). Древесные растения способны перехватывать аэрозольные частицы из атмосферы, что используется как для оценки экологического состояния воздушной среды урбанизированных территорий, так и для ее очищения.

1.3 Элементный состав тканей древесной растительности как отражение техногенеза

Для нормального функционирования микроэлементный состав любого живого организма должен быть постоянным; дефицит, избыток, а особенно попадание не свойственных для организма элементов влияет самым отрицательным образом на его жизнедеятельность. Биологическое значение некоторых химических элементов до сих пор остается спорным: являются ли они необходимыми для жизнедеятельности живого организма или случайно им захвачены. В условиях недостатка физиологически важного элемента в металлоферментах растений он может быть замещен другим – близким по заряду и размеру, но, как правило, это приводит к снижению активности фермента или к прекращению его действия.

Положительное или отрицательное влияние химического элемента может зависеть от формы его нахождения и количества в организме. К наиболее опасным

для живых организмов даже в минимальных дозах относят Be, Cr, Cu, Ni, Se, Mo, Co, Cd, As, Pb, Tl, Hg. Растения наиболее интенсивно поглощают химические элементы в газообразной форме надземными частями и корнями, меньше им доступны формы, растворенные в воде; наименее – элементы, которые находятся в почвообразующих горных породах и в твердой фазе почв. На пути осаждения атмосферных выпадений растительный покров является первым барьером (Terekhina and Ufimtseva, 2020). Часть токсичных веществ, химических элементов, попадая на ассимилирующую поверхность растений, может адсорбироваться листьями, механическим путем или в растворенном виде проникая в устьица. Осаждаясь на поверхности почвы, часть элементов поступает в растения. Негативные факторы, которыми характеризуются техногенно преобразованные территории, подавляют естественные биологические процессы в растениях, вызывая их ослабление, раннее старение, гибель, что в конечном счете влияет на продуктивность насаждений в целом (Неверова, 2004).

Знания закономерностей и факторов формирования элементного и минерального составов растений в различных условиях делает возможным применение биогеохимии растений для разных целей. На формирование элементного состава растений влияют два главных фактора – экологический и генетический, уровень вклада которых зависит от условий среды. Но и по этому вопросу существуют различные мнения.

При техногенном загрязнении окружающей среды, например, тяжелыми металлами экологический фактор становится ведущим. Однако важнейшей детерминантой все-таки является генетически обусловленная чувствительность индивидуальных видов к воздействию различных поллютантов (Soldatini and Guidi, 1994). Биогеохимическое картирование в городских местообитаниях Москвы по листьям липы мелколистной выявило три группы информативных к биоиндикации элементов: Ag, V, Sn, Pb являются хорошими индикаторами, Cr, Ni, Mo – умеренными, Co, Zn – неинформативными (Москаленко, 1991).

Редкоземельные элементы в растениях. Некоторые растения могут накапливать редкоземельные элементы, что обуславливает использование их в

качестве биоиндикаторов РЗЭ (Фомина и др., 2010). Люпин, сахарная свекла, листья деревьев гикори, черника, мятлик, береза обладают значительной концентрационной способностью по отношению к РЗЭ: они накапливают от 0,07 до 2,5% РЗЭ от содержания всех зольных элементов, тогда как в золе других растений РЗЭ присутствуют в количестве 0,02-0,05%; в известковых водорослях обнаружили Pr, Nd и Sm.

Листья травянистого растения *Phytolacca americana* L., растущее на обогащенных РЗЭ почвах (провинция Цзянси, Китай), накапливают РЗЭ больше, чем корни; при этом накопление легких РЗЭ происходит во время их поглощения из почвы, а тяжелых – в процессе транслокации от стебля до листа (Yuan et al., 2018). У растений наблюдается значительная разница в накоплении элементов разными типами тканей, особенно между корнем и верхней частью растения (Nakanishi et al., 1997). Ченг с коллегами (Zhang et al., 2002) показали, что концентрации РЗЭ в корнях, листьях и почве разнятся, что подтверждают и данные Гапеевой и Уварова (2016) – содержание РЗЭ в корнях и почве сильно различается; как правило, в листьях легких РЗЭ больше, чем в корнях.

Корни растений поглощают РЗЭ в основном в водорастворимой форме из почвы. Но при транслокации из корней в листья и их отложении РЗЭ фракционируются, что вызвано недиффузионными анионами в сосудах ксилемы через обменное поглощение (Zhang et al., 2002). По данным (Гапеева и Уваров, 2016), в корнях разных видов растений содержание РЗЭ одного порядка и напоминает распределение РЗЭ в поверхностных водах. Объясняется это тем, что вследствие сжатия лантаноидов, более тяжелые РЗЭ с меньшими ионными радиусами обычно имеют более высокие константы стабильности для естественно релевантных комплексов, чем более легкие. Следовательно, относительное содержание отдельных РЗЭ в ксилеме растений непрерывно изменяется во время транспортировки, и это может зависеть от многих факторов – таких, как концентрация катионов, отличных от РЗЭ, возраст растений, продолжительность транспортировки, а также вид растения.

Анализ распределения минералов РЗЭ в мелкодисперсных частицах аэрозолей в воздушной среде городов (Suzuki et al., 2010; Moreno et al., 2010) показывает более высокую вероятность их антропогенной природы, на основании чего Olmez and Gordon (1985) было предложено использовать концентрации лантаноидов в мелких частицах ($<PM_{2.5}$) в качестве индикаторов выбросов от нефтеперерабатывающих предприятий. Но позднее обнаружено, что естественные/природные закономерности распределения лантаноидов в частицах $PM_{2.5}$ были сильно искажены из-за попадания мелких частиц от применявшихся в нефтеперерабатывающей промышленности цеолитных катализаторов (Moreno et al., 2008, 2010; Censi et al., 2017). Кроме того, установлено, что в атмосфере обогащенные La-частицы могут являться индикаторами не только деятельности нефтеперерабатывающих заводов, но и электростанций, где также используют цеолиты в качестве каталитических конвертеров (Kulkarni et al., 2006, 2007; Celo et al., 2012).

В атмосферных взвешях угольной пыли зафиксировано большое количество содержащих РЗЭ минеральных фаз с размерами частиц от «нано» до десятков микрон, включающих преимущественно фосфаты легких РЗЭ, по составу близкие к монациту, и тяжелые РЗЭ, по составу близкие к ксенотиму, в единичных случаях – частицы силикатов РЗЭ, по составу близкие к ортиту (Голохваст и др., 2014). Предположение об источнике редкоземельных минеральных фаз в атмосферных взвешях, ассоциированном с угольной пылью, подтверждено находками собственных минералов РЗЭ в углях (Шпирт и др., 1999).

Золото в растениях. Хорошей способностью накапливаться в живых организмах обладает золото: по коэффициенту биологического поглощения (>1) оно попадает в группу элементов интенсивного и среднего накопления (по Н.С. Касимову и А.И. Перельману, 1999). В литературе существуют данные о концентрировании золота растениями, которые произрастают на рудных площадях. Так, в коре березы плосколистной зафиксировано золото 0,96-3,27 г/т, а в коре лиственницы даурской – 0,50-4,03 г/т (Бабичка, 1954; Летунова и Ковальский, 1978; Olsen et al., 1981; Kotrba et al., 1994; Юсупов, 2013). В золе берез,

которые произрастают в районах золоторудных месторождений Восточного Забайкалья золота 0,5-10 г/т (Минеев, 1976), а в золе некоторых видов растений Узбекистана его содержание достигало 0,3-36 г/т, во много раз превышая содержание в подстилающей породе.

Ветви рододендрона даурского (3-10 лет) являются практически или совсем безбарьерными к высоким концентрациям золота в коренных породах. В пробах золы сухостоя рододендрона зафиксировано 1,71-3,98 г/т золота, в пробах золы живых ветвей с листьями рододендрона – 0,79-1,85 г/т (Юсупов, 2013). Такое различие обуславливается существованием золота в золе и в живых ветвях в различных формах. Так, в сухих ветвях оно находится в минеральной форме, а в живых – в водорастворимой ионной форме; изменение концентрации золота зависит от периода вегетации и сезона года.

Уран в растениях. Уран является химическим элементом, изучение которого в различных средах наиболее важно с экологической и природоохранной точки зрения (Слуковский и др., 2020). Использование растений для изучения распределения естественных и техногенных радионуклидов в окружающей среде в настоящее время весьма актуально в связи с учащающимися техногенными авариями на предприятиях такого рода. В месторождениях уран присутствует в некоторых комплексах магматических или осадочных пород. Считается, что анализ состава вегетативной массы растительности, произрастающей на таких территориях – один из наиболее информативных биогеохимических методов поиска урановых месторождений.

А.Р. Ялалтдиновой (2015) при изучении распределения и формы нахождения урана в результате техногенного воздействия Ульбинского металлургического завода (г. Усть-Каменогорск) с помощью листьев тополя был доказан в качестве наиболее вероятного воздушный путь поступления урана в растения, а также установлены формы нахождения урана от рассеянной до собственных минеральных фаз.

Одним из значимых индикаторных показателей состояния территории служит Th/U-отношение в биомассе. С помощью f-радиографии было

подтверждено уменьшение величины Th/U-отношения и рост концентрации урана по мере приближения к источнику его выбросов (на примере Ульбинского металлургического комбината), отмечено увеличение плотности треков на единицу площади от осколков вынужденного деления радионуклидов и количество их микровключений высокой плотности (Yalaltdinova et al., 2017).

По значениям этого отношения можно определять природу накопления элементов в городах (ториевая, урановая или смешанная). Пространственно-максимальные концентрации урана в листьях и наименьшие значения Th/U-отношения приурочены непосредственно к зоне влияния источника и уменьшаются во всех направлениях по мере удаления от промышленной зоны. Наиболее ярко это прослеживается по розе ветров.

Количество осадков, направление и скорость ветра, а также рельеф территорий в значительной степени влияют на распространение и накопление радиоактивных элементов растительностью (Yalaltdinova et al., 2017). Согласно данным (Тютюник, 1996), в растениях продукты деления урана накапливаются более интенсивно, чем уран, только в непосредственной близости от источника, а по мере удаления к периферии ореола рассеяния относительное содержание урана в растениях увеличивается и начинает преобладать над содержанием альфа-активных радионуклидов.

Таким образом, с помощью метода биоиндикации выявлены изменения форм нахождения урана в выбросах промышленных предприятий (от рассеянной к собственным минералам) по мере приближения к источнику эмиссии, и доказаны закономерности его пространственного распределения в зависимости от климатических факторов.

Фтор в растениях. Фтор относится к числу сильнейших фитотоксикантов даже в незначительных дозах – его негативное влияние сказывается уже при 0,001 ppm (Rozhkov and Mixajlova, 1989; Baunthiyal and Ranghar, 2014; Baunthiyal and Sharma, 2014; Panda, 2015; Kumar et al., 2017; Rodrigues et al., 2017; Anjos et al., 2018). Из загрязненной почвы фтор поступает в надземные части растения через корни, а

из воздуха поглощается листьями, причем более интенсивно, чем другие поллютанты (Smith, 1988).

Также фтор может осаждаться на поверхность растения в виде пылевых частиц твердых фторидов (AlF_3 , CaF_2 , Na_3AlF_6 и др.) или проникать через устьица внутрь растительной клетки в газообразной форме (Rodrigues et al., 2017). Фтористые соединения не участвуют в метаболизме растений, и при любом пути поступления ионы фтора вызывают одинаковые повреждения растений (Rozhkov and Mixajlova, 1989).

Негативное влияние фторидов заключается в специфическом повреждении растительности. Токсичные вещества попадают в растения за счет их поглощения в основном через устьица из воздуха или/и через корневую систему из водных растворов, в меньшей степени – твердой фазы почв (Волкова и Давыдова, 1987; Дончева, 1978; Рожков и Михайлова, 1989). Содержание фтора зависит от видовой принадлежности растительности, внешних условий, оно увеличивается к концу вегетационного периода. Повышенные концентрации фтора как на поверхности, так и внутри листьев вызывают ожоги, некрозы, способствуют замедлению физиологических функций (Weinstein, 1984; Haidouti et al., 1993; Jha et al., 2009; Baunthiyal and Ranghar, 2014; Baunthiyal and Sharma, 2014; Zouari et al., 2014; Louback et al., 2016; Kumar et al., 2017; Rodrigues et al., 2017, 2018a, 2018b).

Одно из первых признаков воздействия фтора – изменение цвета краевых частей молодых листьев. Поврежденные участки становятся коричневыми, часто отделяются от зеленой части листовой пластинки темно-коричневой, красновато-коричневой или фиолетовой полосой. Другим проявлением воздействия фторсодержащих соединений на растения является хлороз листовых пластин, который в дальнейшем сопровождается отмиранием поврежденных участков (некроз). Видимые признаки хлороза и некроза на листьях растений – первые и наиболее распространенные симптомы воздействия высоких доз фторидов ($> 0,01 \text{ мг м}^{-3}$).

При длительном воздействии невысоких концентраций фтора ($0,0001\text{-}0,0002 \text{ мг м}^{-3}$) в растительных клетках запускаются процессы метаболических изменений,

которые обычно характерны для стареющих растений. И хотя внешние изменения могут быть не столь заметны, но темпы роста растений снижаются (MacLean and Schneider, 1981), энергетический баланс нарушается (Divan Junior et al., 2007), замедляются процессы фотосинтеза (Leese et al., 1986; Ballantyne, 1991; Reddy and Kaur, 2008), углеводного обмена, синтеза белков (Gupta et al., 2009) из-за ингибирования ряда ферментов (Ram et al., 2014), что является причиной деформации клеток и раннего опадания листьев.

Для фотосинтезирующего аппарата наибольшую опасность представляют водорастворимые соединения фтора (Rozhkov and Mixajlova, 1989). Однако в окружающей среде фтор часто взаимодействует с другими элементами в разных формах, что уменьшает признаки выраженной токсичности у растений.

1.4 Минеральный состав тканей растений как отражение техногенеза

Кристаллы разных минералов являются важными структурными элементами растений (Кораго, 1992), но сведения об условиях их формирования, функциях в растениях все еще очень ограничены. Минералы найдены почти во всех растениях, особенно многочисленны они в высших растениях и могут составлять до 85% сухой массы. Известны минералы растений – оксалаты кальция, карбонаты и фосфаты кальция и магния, фосфаты стронция, железа (Перельман, 1989). В подавляющем большинстве минералы растительных тканей (биоминералы) делят на три типа: оксалатные, карбонатные и кремнистые. Из них наиболее распространенными считаются оксалаты кальция (Webb, 1999), кристаллы которого присутствуют в большинстве видов высших растений (Zindler-Frank, 1976). Появление оксалатов и карбонатов кальция обеспечено процессами жизнедеятельности самого растения.

1.4.1 Минералы кальция

Оксалаты кальция. Выдвигались предположения, что кристаллы оксалата кальция являются «отходами», которые производят растения при освобождении ионов щавелевой кислоты и при наличии свободных ионов кальция. Однако частое появление кристаллов в специально дифференцированных клетках, а также

видоспецифичные структуры, которые они образуют, заставили усомниться в этом. Как правило, образование кристаллов оксалата кальция происходит внутри клетки, однако существуют данные и о внеклеточном росте. В основном образование кристаллов оксалата кальция связано с включениями в клеточных вакуолях или клеточных мембран. Исследованиями (Horner and Wagner, 1995) доказано, что образование оксалатов кальция служит для регулирования содержания кальция, изолированного внутри клетки или секретиремого вне клетки в стабильной, нетоксичной форме. Другая его возможная функция – защита и структурное укрепление растений, хранение кальция и др. Внутриклеточный рост кристаллов оксалата кальция не считается патогенным; их размеры, форма, количество и распределение по растению варьируют очень сильно и во многом зависят от его вида – в растениях из 215 семейств найдены разные по форме кристаллы оксалата кальция (табл. 1).

Таблица 1 – Встречаемость кристаллов оксалата кальция в растениях (по Arnott and Pautard, 1970)

Тип кристалла	Где встречается
Монокристалл	широко распространены во многих видах покрытосеменных; в листьях и стеблях, клеточных стенках некоторых водных растений
Рафиды (иглы)	широко распространены во всех частях <i>Yucca</i>
Друзы	встречаются как моногидрат, так и дигидрат во многих растениях, особенно кактусах; в коре; в коре, листьях и черешках голосеменных
Шиловидные	найден во многих растениях как моногидрат (<i>Iris</i>), так и дигидрат (<i>Allium</i>); присутствует в коре; в коре, листьях и черешках голосеменных
Другие формы	«кристальный песок» во многих формах <i>Sambucus</i>

К часто встречающимся формам оксалата кальция относят: призматические кристаллы, имеющие различную форму; шиловидные – удлиненные кристаллы с ребристыми или острыми краями; рафиды – игольчатые кристаллы, заостренные на обоих концах, которые часто собраны в плотные пачки; друзы – сферические агрегаты отдельных кристаллов, представляющие собой массу из множества отдельных мелких кристаллов (Изатулина, 2017).

Форма, локализация и период формирования оксалатов кальция во время онтогенеза растения специфичны и для разных тканей, и для разных видов растений (Lersten and Horner, 2005). Изменение условий произрастания влияет не только на концентрацию оксалата, но также на размер и морфологию кристаллов, – например, мутации в растениях могут изменить форму кристалла (рис. 3) (Franceschi and Nakata, 2005).

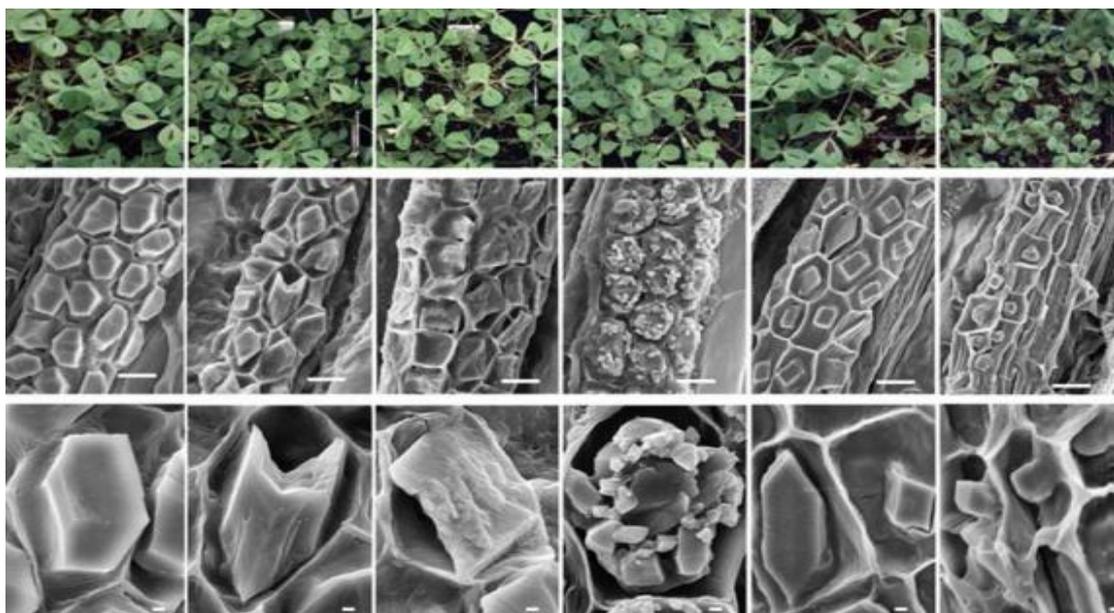


Рисунок 3 – Сравнение фенотипа растений и кристаллов CaO_x

При изучении механизмов образования кристаллов оксалата кальция в листьях *Phaseolus vulgaris* обнаружено, что большая часть кристаллов разной формы и структуры локализована в адаксиальной обкладке сосудисто-волокнистых пучков листьев, а их количество и размер зависят от количества поступающего в растение кальция (Zindler-Frank, 1991, 2000; Kuo-Huang and Zindler-Frank, 1998). Формирование оксалатов происходит в несколько стадий, при этом процесс кристаллообразования «контролируется» растением: внутри будущих кристаллических ячеек еще до того, как кристаллы выпадают в осадок, образуются особые структуры – вакуоли, которые содержат мембраны, каналы и области уплотнения; затем эти мембраны образуют камеры, внутри которых откладываются кристаллы (Кораго, 1992; Webb, 1999).

Минеральные формы встречающегося в растениях оксалата кальция зависят от уровня гидратации – либо в виде уэвеллита (моногидратированный оксалат кальция, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), либо в виде уэдделлита (дигидрат оксалата кальция, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Эти минералы имеются у *Opuntia microdasys* и *Chamaecereus silvestrii* и в мочевых камнях человека (Skinner and Jahren, 2007; Skinner and Ehrlich, 2014).

В молодых листьях большее число кристаллов оксалата кальция, а в зрелых – низкое: например, в листьях дуба в мае обнаружены мелкие кристаллы уэвеллита или рассеянные сферолиты того же минерала, а к осени эти минералы увеличились в размерах и количестве (Кораго, 1992). Этот факт может указывать на использование биоминералов кальция растениями для защиты своих наиболее уязвимых тканей (Marschner, 1995) от травоядных животных. Кроме того, существуют данные, что физиологически активный кальций может детоксифицировать некоторые токсичные элементы, – например, фтор – путем образования с ними нерастворимых соединений. В эксперименте с воздействием растворимых солей фтора на таллом водоросли *Chara fragilis* Desvaux с помощью рентгеновской кристаллографии было доказано образование кристаллов CaF_2 . Их число возрастало с увеличением концентрации фтора (Levy and Strauss, 1973).

Согласно данным (Павлов, 2014), в окрестностях алюминиевого завода в листьях деревьев (тополя бальзамического, вяза приземистого, березы повислой и др.) при сопряженном накоплении фтора было обнаружено заметное увеличение содержания кальция (121-186% от контрольных значений). Кальций обеспечивает защитный эффект благодаря взаимодействию $\text{Ca} - \text{F}$ в растительных тканях. Данный процесс может привести к дефициту физиологически активного кальция в тканях растения (Leese et al., 1986). Но точные механизмы детоксикации соединений F растительными клетками полностью не изучены (Yadu et al., 2016).

Карбонат кальция. Кальций широко представлен в физиологии растений, а жизненные процессы растений связаны с постоянным присутствием углекислого газа, что и приводит к появлению условий, необходимых для возникновения карбонатов. Карбонат кальция широко распространен среди растений (табл. 2), но информации о его структуре немного (Arnott and Pautard, 1970).

Карбонаты возникают исключительно в результате дыхательной или фотосинтетической активности растения, а нерастворимая соль откладывается в клетке, в клеточной стенке или вне ее. Большинство авторов согласны с тем, что карбонат возникает в результате взаимодействия карбоната или бикарбоната с кальцием в щелочных условиях. Но процесс, с помощью которого CO_2 выделяется или поглощается для достижения этой цели, неясен. Необходимо принимать во внимание и то, что многие бактерии обладают способностью откладывать карбонат кальция в различных формах, и весьма вероятно, что бактерии могут быть вовлечены в процесс кальцификации в растениях.

Таблица 2 – Встречаемость карбоната кальция в растениях

Форма CaCO_3	Где встречается
Кальцит	в клеточных стенках многих видов растений; в сердцевине древесины <i>Morus</i> , <i>Salix</i> ; в сосудах <i>Ulmus</i> ; в листьях <i>Lathraea</i> ; в семенах <i>Anchusa</i> , <i>Helianthus</i> ; в клеточных стенках голосеменных
Арагонит	в виде налета/корки на листьях <i>Elodea</i> , <i>Potomageton</i>
«Аморфный»	в клеточных стенках многих видов: в цистелистах <i>Ficus</i> , <i>Cannabis</i> , <i>Acanthus</i> ; в семенах <i>Anchusa</i> , <i>Helianthus</i>

В растениях карбонат кальция представлен двумя полиморфами – кальцитом и арагонитом (Кораго, 1992). Причины формирования той или иной формы карбоната у растений неясны, однако наиболее вероятно, что основным фактором может быть температура (Lowenstam, 1954). Третья форма карбоната кальция – фатерит – у высших растений до сих пор не обнаружена (Brandenberger and Schinz, 1944).

Кристаллы хлорида кальция (CaCl_2) были идентифицированы в листьях алоэ (Wang et al., 2002).

1.4.2 Минералы других элементов в тканях растений

Безбарьерные растения пропускают через мембранную систему значительное количество различных химических элементов. На тех участках сосудистой системы, где ток клеточного сока резко замедляется, может возникнуть

благоприятная ситуация для формирования минералов других элементов. Поэтому, кроме минералов кальция, в растениях могут образовываться и совершенно иные минералы. Размер и форма каждого типа отложений, вероятно, остаются относительно постоянными для вида растения, но существуют значительные различия между ними (табл. 3) (Schraer, 1970).

Таблица 3 – Распределение кристаллических неорганических солей в растениях

Тип	Где встречаются
Оксалаты	встречаются у большинства растительных видов; у большинства видов голосеменных; не обнаружены у <i>Cyperaceae</i> и у некоторых <i>Scrophulariaceae</i>
Карбонаты	чаще всего встречаются в клеточных стенках голосеменных и покрытосеменных, в сердцевине древесины и изредка в листьях
Сульфаты	в паренхиме некоторых растений
Фосфаты	в листьях, стеблях, сердцевине древесины
Силикаты	в ассоциации с кремнием (возможно) в цистолистах
Цитраты, тартраты, малаты	обычно встречаются во фруктах (в перикарпии/околоплоднике), эпидермисе семени и некоторых листьях

Растения в процессе своей жизнедеятельности усваивают кремний из окружающей среды. В растительных тканях он находится в виде водорастворимых соединений (например, в виде ортокремневых эфиров или ортокремневой кислоты) и при определенных условиях может образовывать нерастворимые минеральные полимеры – фитолиты, которые осаждаются в тканях и клетках растений (Колесников, 2001; Соломонова и др., 2013).

Обнаружено осаждение алюминия и кремния в иголках *Pinus srseobus* L. (восточная белая сосна), растущей на кислых почвах в Мускоке (Канада), накопление алюминия при этом возрастало по направлению к кончику иглы (Hodson and Sangster, 2002). В растениях *Cactaceae* (подсемейство *Opuntioideae*) зафиксированы сложные ассоциации множественных биоминералов, – таких как уэвеллит, опал и кальцит (Monje and Baran, 2004).

Некоторые химические элементы могут образовывать металлоорганические соединения, где ионы металлов «цепляются» за свободные связи молекул органических веществ: например, найдено, что хром может находиться в виде

комплекса со щавелевой кислотой, никель – в комплексе с лимонной кислотой и др. Есть сообщения об оксидах, которые содержатся в растениях, хотя число видов таких растений невелико (около 4% от общей массы) (Duke, 1992). В тканях *Stellaria media* (песчанка) был зафиксирован оксид магния, в листьях *Corylus avellana* (орешник) – оксид кальция, в семенах *Cannabis sativa* (марихуана) – оксид железа; в семенах *Gossypium spp.* (хлопок) – оксид алюминия и оксид марганца (Skinner and Jahren, 2007; Skinner and Ehrlich, 2014).

А.Л. Ковалевским с соавторами (1992) в фитошлихах – отмытых водой высушенных и истертых пробах растений, произрастающих на рудных месторождениях, – были выявлены все основные сульфиды: марказит, пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, размеры зерен которых достигали 0,05 мм. В процессе изучения процессов биоминерализации в растениях на рудных месторождениях Сибири на биологических мембранах – на границе между корой и древесиной – обнаружено присутствие биолитов платины и золота (размером 10-20 мкм) (Ковалевский и Ковалевская, 1967; Ковалевский и Прокопчук, 1978). В работе Ковалевский и др. (1978) указано, что в древесных и кустарниковых растениях большое количество золотых частиц (менее 1 км) находится в лубе в концах ветвей диаметром 3-8 мкм (концентрация по безбарьерному типу).

При изучении микроминеральных частиц Au в образцах растений закономерно встают вопросы о происхождении этих частиц: сорбируются ли они поверхностью растения как эоловое загрязнение либо ионное золото абсорбируется растительными клетками? До последнего времени однозначных доказательств того, как золото поглощается растениями – из почвы корнями или же в результате загрязнения образцов пылью – не хватало (Dunn, 1995; Arne et al., 1999; Lintern et al., 2013), так природные концентрации Au в растительности обычно очень низкие – <1-2 ppb (Erdman et al., 1985; Eisler et al., 2004).

Линтерн с коллегами (Lintern et al., 2013) представили неоспоримые доказательства формирования микрочастиц Au в естественных образцах живой биологической ткани, проведя сравнительный анализ содержания частиц золота в листьях и ветках эвкалиптов, растущих на месторождении и в лабораторных

условиях (растения выращивались в почве, насыщенной раствором золота). В ходе работы был установлен факт поступления золота в ткани деревьев из почвы, отмечена наибольшая его концентрация в листьях (рис. 4) и был предложен механизм поглощения золота: золото в ионной форме поглощается из почвы корнями и транспортируется растворами через сосудистую систему.

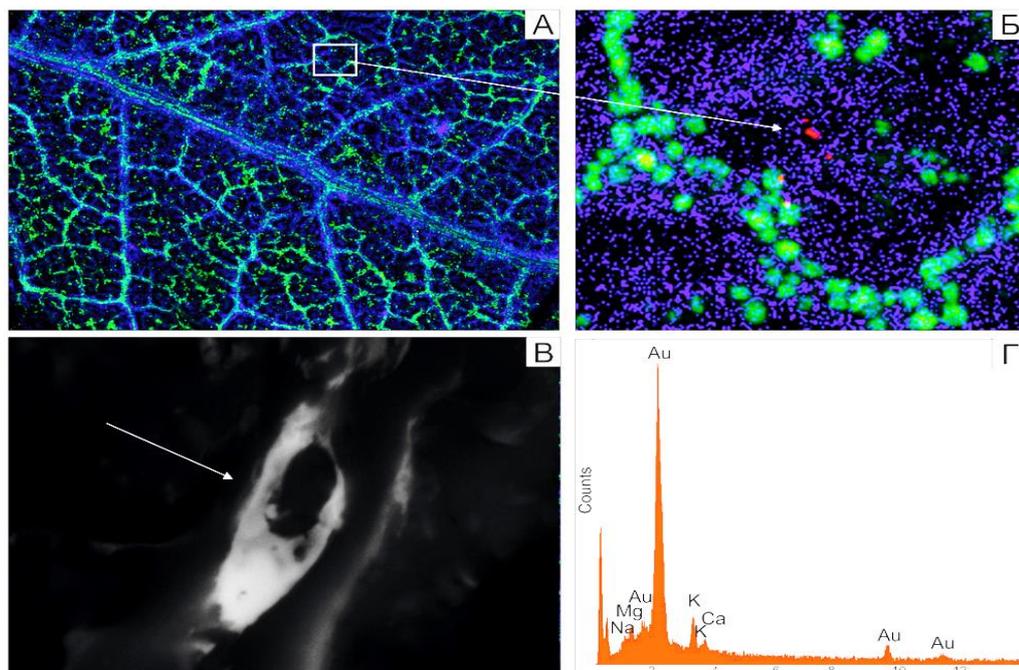


Рисунок 4 – Частицы золота в листьях эвкалипта, растущего на золоторудном месторождении: А – синхротронное изображение, показывающее распределение Cu (синий цвет), Sr (кристаллы оксалата, зеленый цвет) и Au (красный цвет); Б – отдельные зерна Au (красный цвет); некоторые прикреплены к поверхности кристаллов оксалата Ca (зеленый цвет); В – частица Au размером 8 нм и ее спектр (Г) (по Lintern et al., 2013)

Первоначально в клеточном растворе золото находится в субтоксичных концентрациях, но по мере осаждения и формирования частиц в клетках разных тканей его концентрация в растворах постепенно снижается. Самые высокие концентрации обнаружены в листе, где гидростатическое давление сильно колеблется. Золото для растений – токсин, и поэтому, попав с растворами в проводящую систему дерева, оно выводится в кору и листья (Lintern et al., 2013). Пограничные клетки растения и слизь могут задерживать и накапливать большое

количество наночастиц золота (Avellan et al., 2017), а затем транслоцировать их в ткани растения (Stone, 2010; Cifuentes et al., 2010).

По мнению других исследователей (Navarro et al., 2008; Nair et al., 2010), отрицающих механизма поступления золота через корни, есть и альтернативный путь – поглощение поверхностью растений. По их мнению, наночастицы золота из атмосферы могут оседать на листья или верхние корни, проникать через трихомы или устьица и транспортироваться в другие ткани растения. Luo с коллегами (2018) обнаружили наночастицы золота в листьях и коре элодеи канадской, произрастающей в районе гальванического завода. Исследования (Bali et al., 2010) показали, что частицы золота могут поглощаться корнями и транспортироваться в другие органы растения, при этом места их концентрации различаются (Zhang et al., 2011; Luo et al., 2018).

Некоторые минералы устойчивы и сохраняются в растении до самой его гибели, а затем попадают в почву. Некоторые минералы образуют нестабильные формы, которые могут легко разрушаться при изменении физико-химических параметров растворов (старение растения, засуха и т.д.) или превращаются в другие минералы (Кораго, 1992). По мнению (Ковалевский и Прокопчук, 1994), выделение биолитов микроэлементов в растениях можно рассматривать как один из барьерных механизмов тканей организма против их высоких концентраций в среде обитания; посредством физиолого-биохимических механизмов избыток микроэлементов переводится в физиологически неактивную твердую (минеральную) фазу – микробиолиты.

1.4.3 Функциональное значение процесса кальцификации в растительных тканях

Широкое распространение отложений кристаллов оксалата и карбоната кальция в растительных клетках (процесс кальцификации) играет определенную физиологическую роль у высших растений. Среди предполагаемых функций кальцификации – выведение оксалата как отходов обмена веществ, защита от растительноядных животных, поддержание ионного и осмотического равновесия (Franceschi and Homer, 1980). Кроме того, еще одной очень важной функцией может

быть изоляция токсичных веществ с целью их обезвреживания (Mazen and El-Epany, 2000). Включение тяжелых металлов – кадмия и свинца – в кристаллы оксалата кальция в растениях отмечалось ранее у *Eichornia*, только стронция – в рафидах у *Lemna minor* и мелких кристаллах у *Beta vulgaris*, друзах у *Arthrostema ciliatum* и призмах у *Glycine canescens*, только кадмий – у томатов (Van Balen et. al, 1980). Однако же данный вопрос остается открытым (Мазен, 2004).

1.5 Барьерная функция поверхности листовой пластины древесных растений

Ежедневно в мире в атмосферу выбрасывается 200-250 млн. тонн пыли (Бухарина и Двоглазова, 2010), которая обуславливает значительный техногенный пресс на наземные экосистемы. Растения, являющиеся неотъемлемым функциональным компонентом любой геоэкосистемы, определяют важные параметры их состояния за счет снижения негативного влияния аэрозольных частиц на окружающую среду (Nowak et al., 2013; Locosselli et al., 2018; Sicard et al., 2018) путем их фиксации фитомассой (Abhijith et al., 2017). Зеленые насаждения задерживают до 60-70% от общего объема пыли, находящейся в воздухе, при этом листья древесных растений задерживают 20-40% валового количества выпадающей пыли, что составляет 1,2-3,2 г/м² (Бухарина и Двоглазова, 2010). Поэтому считается, что древесная растительность за счет большой площади облиствения обладает наибольшей поглотительной способностью среди растений.

Загрязнение от промышленных объектов имеет локальный характер, но выбросы могут распространяться в атмосфере. При выпадении из атмосферы значительных количеств поллютантов с пылевыми выбросами (чаще всего это наблюдается вблизи крупных промышленных предприятий, хранилищ отходов, автомагистралей) листья и стебли растений выступают в качестве своеобразного фито(био)химического барьера. Листовая пластина является воздушным насосом растительности, который поглощает и накапливает поллютанты, поступающие с промышленными выбросами. Эта функция обеспечивает уменьшение содержания мелкоразмерных частиц "высокого риска" (PM_{2.5}), которые усиливают негативное влияние на здоровье человека (Ito et al., 2011; Bell, 2012) в зависимости от их

состава (Bell et al., 2011; Mostofsky et al., 2012) и, безусловно, на окружающую среду в целом (Gillooly et al., 2016).

Листья растений получают элементы из воздуха как в виде мокрых выпадений (дождь, снег, роса, туман или капли облаков), так и в виде сухих – твердые частицы или газы (Grote et al., 2016). Поэтому именно крупная древесная растительность с мощной и густо облиственной кроной имеет самые высокие показатели по количеству улавливаемой пыли (Агеева и Казанцева, 2012). Пылеосаждающая эффективность листьев зависит от видовых особенностей растения и строения листовой пластинки (опушение, размер листа, наличие складчатости, степень изрезанности и т.д.) (Ерохина и др., 1987; Бариева, 2014). Видовые особенности и состояние листовых поверхностей, их расположение на растении и стадия роста играют важную роль в удержании частиц. На гладких листьях с ненарушенной восковой кутикулой задерживается намного меньше частиц, чем на опушенных: чем больше шероховатость, тем большее количество частиц улавливается (Huang et al., 2016). Наличие эпидермальных волосков (трихом) на поверхности листьев дает возможность улавливать частицы большего размера, а гребни и бороздки, образованные клетками эпидермиса, позволяют задерживаться между ними более мелким частицам (Wang et al., 2010).

Таким образом, морфология поверхности листьев определяет способность растения улавливать пыль (Das and Prasad, 2012), что согласуется и с выводами (Yunus et al., 1985; Pyatt and Haywood, 1989; Hegazy, 1996; Guo and James, 1996; Chaphekar, 2000; Lei et al., 2006; Jamil et al., 2009). Но большая опушенность листьев (Фелленберг, 1997; Чернышенко, 2012) не всегда обуславливает более высокую пылездерживающую способность, и в некоторых исследованиях (Weerakkody, 2018) показана важность при улавливании частиц индивидуального размера листа, а не микроморфологии. Противоречивость результатов можно объяснить тем, что седиментация частиц зависит от ряда факторов: характера поверхности листа, его конфигурации, степени ажурности кроны, аэродинамических условий в кронах деревьев, электростатических эффектов и т.д. Механизмы поглощения элементов листьями разнообразны, но могут включать кутикулу листа, устьица или и то, и

другое. Транспорт элементов через кутикулу листа растет с увеличением количества влаги на поверхности, проницаемости восковой кутикулы, которая увеличивается с увеличением рН.

Изменения, которые происходят у растений на анатомо-морфологическом уровне, характеризуют переход от молекулярно-физиологических к тканевому и организменному уровням устойчивости (Шмальгаузен, 1983; Коршиков, 1996). Химические элементы, поступающие в ткани растений, могут изменять их нормальные морфометрические параметры и физиологические процессы (Кулагин, 2003). О прямой связи между степенью загрязнения окружающей среды и анатомическими изменениями листа, в частности его ассимиляционных тканей по сравнению с покровными, свидетельствуют работы, посвященные исследованиям анатомии листа тополя (Кулагин и др., 2005; Егорова и др., 2008).

Листья – это фитохимический барьер, через который элементы проникают внутрь тканей растений неметаболическим путем (фолиарное поглощение) и далее перераспределяются по другим органам. Процессы поглощения ионов листом включают активный транспорт и пассивную диффузию (Парибок, 1983). В работе Г.М. Илькуна (1978) описываются основные фазы процессов поступления и накопления поллютантов: на первом этапе это сорбция поллютантов кутикулярным слоем и клетками эпидермиса, далее происходит их диффузия через устьичные щели внутрь листа и растворение в воде, насыщающей оболочку листа, а в конце – транспортировка от места поглощения к соединительным тканям растений и накопление внутри клеток.

Таким образом, древесная растительность способна улавливать и задерживать пылеаэрозоли из атмосферы за счет ассимилирующих органов (Юсупов и др., 2016; Yang et al., 2018), что обуславливает использование их в качестве тест-объектов для биоиндикации. В связи с непрерывным воздействием промышленных и транспортных выбросов многие виды деревьев не только рассматриваются, но и используются в качестве биоиндикаторов атмосферных загрязнителей, так как представляют различные уровни реакции. Сравнительный анализ минералого-геохимического состава вегетативной биомассы древесных

растений в совокупности с особенностями строения листа, фиксация их изменения при воздействии разнообразных факторов позволяют охарактеризовать состояние компонентов окружающей среды на техногенно преобразованных территориях с промышленностью, конкретизировать степень влияния определенного фактора на растение, а также определить механизмы устойчивости к стрессорам.

Биоаккумуляционные свойства древесных растений видоспецифичны, также, как и отдельные части и органы деревьев. Они играют разную функциональную роль, следовательно, различаются аккумулирующей способностью. Так, элементный состав листьев растений отражает экологическое состояние окружающей среды за текущий вегетационный период, кора – многолетнее загрязнение, ветви – видовую специфику аккумуляции элементов, годовые кольца – динамику загрязнения за определенные периоды жизни дерева. Листья считаются наиболее показательной частью деревьев для эффективной индикации уровней загрязнения воздуха из-за их морфологических и физиологических изменений – таких как площадь, цвет и количество листьев, а также плотность устьиц и раскрытие пор (Seyyednejad and Kooshak, 2011; Chavan and Sonwane, 2012). Gostin (2009) обнаружил, что загрязнение воздуха от цементных заводов в сочетании с общими загрязнителями (например, автотранспортными средствами) отрицательно влияет на анатомию и структуру листьев *Lotus corniculatus* L., *Trifolium montanum* L., *T. pratense* L. и *T. repens* L.

Тополь бальзамический отмечен как вид с максимальной пылефильтрующей способностью – до 5 г/м² (Бухарина и Двоеглазова, 2010). Его листву используют как информативный и удобный тест-объект в качестве биоиндикатора качества воздуха. Среди других древесных пород тополь (род *Populus*) выделяется быстрым ростом, высокими показателями водоудерживающей способности и выработкой вторичных метаболитов (высокая интенсивность фотосинтеза), а высокой газоустойчивостью, значительной токсикотолерантностью по отношению к любым загрязнителям (Васильев, 1973; Бакулин, 2005; Davydova et al., 2013). Тополя высокочувствительны к выявлению биодоступности химических элементов из почв, так как имеют широкую корневую

систему и высокий показатель емкости поглощения микроэлементов (Каракаева и др., 2013). Однако в ряде работ показано, что основная часть загрязняющих веществ поступает в ассимилирующие органы растений из атмосферы, а не из почвы (Fleck et al., 1999; Ericksen et al., 2003; Gustin et al., 2004; Frescholtz et al., 2003; Касимов и др., 2011; Laacouri et al., 2013; Assad et al., 2016).

С целью улучшения воздушной среды тополь рекомендуют для широкого использования при озеленении городских территорий (Бухарина и др., 2007; Юсупов и др., 2018). В урбанизированной среде тополь имеет ярковыраженную качественную и/или количественную реакцию на изменение окружающей среды или отклонения от экологической нормы (Assad et al., 2016), поэтому из многочисленных представителей древесной растительности тополь зарекомендовал себя еще и как эффективный индикатор загрязнения окружающей среды в целом (Виноградов 2014; Опекунова, 2016; Опекунова и др., 2019).

Впервые использовать листья тополя черного для оценки атмосферного воздуха в промышленных районах предложил R. Djingova с коллегами (1995). Листья тополя способны накапливать специфичные элементы, источниками поступления в окружающую среду которых могут быть выбросы предприятий металлургического, топливно-энергетического, горнопромышленного, машиностроительного, нефтехимического и других промышленных комплексов (Berzina, 1993; Алексеенко, 2006; Berlizov et al., 2007; Есенжолова и др., 2013; Kosheleva et al., 2016; Юсупов и др., 2016).

Преимущество использования листьев тополя в качестве тест-биоиндикатора заключается в их морфологическом и анатомическом строении: высокой плотности ткани, наличии клейкого воска и шероховатости поверхности, особенностях расположения устьиц (на листовой пластине с двух сторон), надежно фиксирующих пылевые частицы на своей поверхности, и сетевой формы сосудистой системы листа (разветвление вторичных сосудистых пучков от одной главной жилки). Все эти особенности позволяют листовой поверхности улавливать и сохранять большое количество загрязняющих частиц (система лист–воздух). Полагают, что именно за счет таких особенностей строения листья улавливают из

атмосферы значительное количество загрязняющих веществ (Laacouri et al., 2013; Assad et al., 2016). Кроме того, в накоплении химических веществ некоторую роль играет их аккумуляция корнями из почвы и поступление по проводящим пучкам в ткани листа (система лист–субстрат). За 4-5 месяцев вегетации листья тополей наиболее полно отражают кратковременный сезонный эффект воздействия различных загрязнителей на окружающую среду.

Тополя произрастают в умеренных регионах северного полушария, и на территории РФ многочисленные гибридные формы и сорта тополей (Царев, 1986) распространены повсеместно. Виды тополя – это полиморфные системы. В естественных насаждениях (например, лесостепи) существуют различные формы тополя – осина, осокорь, тополь белый, которые имеют повышенную энергию роста и устойчивы к неблагоприятным условиям среды (зимостойкость, засухоустойчивость и т.д.), что может служить базой для генетико-селекционных изысканий устойчивых видов, форм, сортов тополя (Царев, 1986).

Многие ученые акцентируют внимание на преимуществах применения растений для определения качества и длительного мониторинга техногенно измененных территорий, так как элементный состав растений является показателем особенностей среды, где они произрастают, и отражает интенсивность техногенного влияния.

Также зеленые растения могут служить индикатором локальных загрязнений за счет аккумуляции загрязняющих веществ на своей поверхности. Повсеместная распространенность тополя на территории РФ как вида древесного растения обуславливает его использование в качестве статистически значимого тест-объекта для пробоотбора по максимально равномерной сети в различных масштабах съемки при биогеохимической индикации аэротехногенного загрязнения горнопромышленных и урбанизированных территорий.

Таким образом, проблема объективной оценки воздушной среды назрела давно. Традиционная оценка ее санитарного состояния не может гарантировать достоверности оценки экологической опасности.

ГЛАВА 2 ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИТОРИЙ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Влияние алюминиевых заводов на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий

Алюминиевая промышленность вносит существенный вклад в загрязнение окружающей среды из-за выброса в атмосферу опасных для всех живых организмов компонентов (Leese et al., 1986; Haidouti et al., 1993; Weinstein and Davison, 2004; Буркат и Друкарев, 2005; Янченко и др., 2014). Алюминиевые производства составляют наиболее токсичную группу техногенных эмиссий, что связано, главным образом, с использованием старых технологий, а в России таких большинство (Павлов, 1998, 2014).

На территории России выделяются города, где проблема загрязнения атмосферного воздуха стоит наиболее остро, а качество его остается неудовлетворительным. Основной вклад в загрязнение воздуха вносит алюминиевая промышленность – на протяжении многих лет в городах с предприятиями алюминиевой промышленности и черной металлургии уровни загрязнения выше на 20 % и более, чем в других группах на территории РФ (Состояние загрязнения атмосферы ..., 2019).

Электролитические технологии производства алюминия создают негативную экологическую нагрузку на окружающую среду за счет эмиссии газообразных (CO , CO_2 , HF , SO_2 , SiF_4 и др.), пылевидных (Al_2O_3 , AlF_3 , NaF и др.), смолистых и прочих соединений, обладающих мутагенной и канцерогенной активностью (Янченко, 2012), а также отработанная футеровка (Янченко и др., 2008; Янченко и Баранов, 2010). Фтористый водород (HF) – наиболее опасный из этих веществ. Он образуется в результате электролиза криолитно-глиноземного расплава и неполной очистки электролизных газов (Буркат и Друкарев, 2005; Куликов и Сторожев, 2012).

На территории Сибири производство алюминия размещено в Красноярске (КраАЗ), Братске (БрАЗ), Шелехове (ИрАЗ), Новокузнецке (НкАЗ) и Саяногорске

(САЗ). Новокузнецк и Шелехов в 2014 г. и в 2017 г. входили в «Приоритетный список городов с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха» (Состояние загрязнения атмосферы ..., 2015; О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации ..., 2018). Братск ежегодно включается в этот список (О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации ..., 2018).

В федеральный проект «Чистый воздух», направленный на улучшение экологической обстановки, вошли Братск, Красноярск, Новокузнецк, где одним из приоритетных загрязняющих веществ являются фтор и его соединения, а мелкодисперсные фракции пыли формируют серьезные медико-демографические потери (О состоянии санитарно-эпидемиологического ..., 2021а, б).

Технология производства. В основе электролитического получения алюминия лежат процессы электролитического разложения Al_2O_3 при 950-970°C в электролизере, который растворен в расплаве на основе криолита (Гринберг и др., 2005; Чернавина и др., 2018).

Глинозем получают различными гидрохимическими методами путем переработки минералов, содержащих соединения алюминия (Производство алюминия ..., 2016, 2019). Основным сырьем при производстве алюминия являются глинозем, угольная анодная масса (предварительно обожженные угольные блоки), криолит, фтористый алюминий, фторид кальция (Huglen et. al., 1993; Grjotheim, Kvande and 1993; Гринберг и др., 2005; Чернавина и др., 2018).

В производстве алюминия используются два типа анодов:

1. Самообжигающиеся аноды Содерберга состоят из анодной массы (прокаленный кокс в смеси с каменноугольным или нефтяным пеком), помещенной в стальную оболочку. Анодная масса обжигается под влиянием высокой температуры.

2. В более современной технологии обожженных анодов используются предварительно обожженные аноды из больших угольных блоков, которые обжигаются в специальных печах, являющихся частью производственных мощностей завода.

В России до 70% алюминия получают с использованием электролизеров с самообжигающимися анодами, или анодами Содерберга (Shahrai et al., 2016), которые по экологическим показателям уступают более современным технологиям. В зарубежной практике доля таких электролизеров составляет всего 26 % (Сомов, 2019). Образование значительных объемов газообразных и твердых выбросов и их концентрирование – главный недостаток электролизеров Содерберга. Большая часть алюминиевых заводов за рубежом оснащена электролизерами с предварительно обожженными анодами, что улучшает технологические показатели: высокий выход по току, стабильность самого процесса электролиза, меньший расход электроэнергии, более высокая экологичность производства и т.д.

Газоочистка, т.е. удаление пыли и аэрозолей из электрофильтров, бывает двух типов – «сухая» и «мокрая». «Сухая» заключается в попадании пыли электрофильтров, которая осыпается с осадительных электродов, в специализированный бункер, который разгружается ежедневно и транспортируется на шламовое поле; «мокрая» газоочистка обеспечивает поступление пыли в мешалки гидросмывов, в дальнейшем также транспортируемой. При «мокрой» газоочистке исключается пыление при хранении и транспортировке.

Пыль электрофильтров – тонкодисперсный техногенный материал с размерами частиц 10-25 мкм в среднем; представляет собой, как правило, криолит, оксиды алюминия, фтористые соли и углерод. В случае, когда процесс электролиза протекает при пониженном криолитовом отношении, пыль электрофильтров содержит значительное количество фтора. Химический состав пыли также может зависеть от способа ее выгрузки из электрофильтров, а дисперсный – от размеров частиц применяемого сырья, объема газоотсоса (чем больше объем, тем крупнее частицы) и т.д. (Сомов, 2019). Присутствие железа в техногенном сырье обусловлено коррозией чугунных и стальных элементов газоочистного оборудования в результате взаимодействия с серой, выделяющейся при коксовании анодной массы (Куликов, 2004; Баранов и др., 2015).

Красноярск. Красноярский алюминиевый завод выбрасывает наибольшее количество загрязняющих веществ в атмосферу (О состоянии и об охране окружающей среды Красноярском крае..., 2021). Исследованиями, проведенными в 1991 г. в пригородной зоне Красноярска (включая пашни и сенокосы), установлено, что ореол загрязнения фтором имеет форму эллипса, вытянутого в северо-восточном направлении. Высокое содержание фтора отмечено вблизи алюминиевого завода, на периферии ореола его концентрация снижается (Ерышова, 1992). Часть территории (около 70 %), покрытая ореолом фтора, загрязнена в чрезвычайно опасной степени. Эти данные подтверждают другие исследования (Talovskaya et al., 2015), в которых установлена такая же закономерность распределения фтора, накопившегося в снеге и почвах (Крупкин и Косицина, 2006; Жбанчиков, 2017), а загрязнение почв распространяется до 30 км (Крупкин и Косицина, 2006).

Установлена прямая зависимость между уровнем загрязнения территории фтором и его содержанием в сельскохозяйственных растениях. Использование растений с участков с очень высокими и высокими концентрациями фтора в почве в качестве пищи для животных неприемлемо (Демиденко и Турыгина, 2019). Это относится и к употреблению молока от коров, которые пасутся на территориях с высокими и даже средними содержаниями фтора (Демиденко и др., 2016).

Показана взаимосвязь между увеличением содержания фтора в снеговых водах и загрязнением почв за счет выпадения мелкодисперсных частиц при выпадении дождей и растаивании снега (Крупкин и Косицина, 2006). Изменение содержания фтора в снеговой воде может обуславливаться различными погодными условиями (количество снега, сила и направление ветра и др.) и разным объемом выбросов загрязняющих соединений в атмосферу.

В 2004 г. зафиксировано повышенные выбросы фтора, что отразилось и на его содержании в снеге за зиму 2004-2005 гг. по сравнению со средними значениями за предыдущие годы (Крупкин и Косицина, 2006).

В настоящее время отмечается тенденция уменьшения содержания фтора во всех природных компонентах – снеге, почвах, сельскохозяйственных культурах и

т.д. за счет улучшения и совершенствования технологии производственного процесса (Косицина, 2009; Жбанчиков, 2017). Однако же уровень загрязнения атмосферы по-прежнему оценивается как очень высокий и высокий (О состоянии и об охране окружающей среды Красноярском крае ..., 2015; 2019; 2021).

Братск. Существует ряд исследований, посвященных анализу атмосферного переноса аэрозолей над г. Братском (Алоян и др., 1998; Янченко и др., 2008). В работах (Янченко, 2007; Янченко и др., 2008) показано, что на рассеивание выбросов фторидов существенное влияние оказывает роза ветров: при северных ветрах на одном и том же расстоянии от источника значения содержания фторидов по потоку меньше, чем при восточных и запад-северо-западных ветрах. В зоне влияния Братского алюминиевого завода (БрАЗ) за год оседает около 17% выбрасываемых соединений фтора; примерно третья часть задерживается за счет неровностей рельефа; на гладкую поверхность такой же площади осаждалось бы около 12% (Янченко и др., 2008).

Фториды с территории Братска могут переноситься с основным направлением воздушных масс на большие расстояния и затем выпадать с осадками в северной части оз. Байкал и на подстилающую поверхность Лено-Ангарского плато (Янченко и др., 2008). Показано, что содержание растворимого фтора в снеге за пределами зоны влияния алюминиевого завода уменьшается за счет растекания воздушных масс повторяющихся приземных инверсий штильных процессов (Давыдова и Волкова, 1988).

Отмечается, что при возрастании количества атмосферных осадков содержание диоксида серы и фтористого водорода в атмосфере снижается (Yanchenko et. al, 2014). Такая же ситуация отмечается и в Пекине (Feng et. al., 2003). В осадках дождя содержание фтора зависит и от температуры атмосферного воздуха: чем она ниже, тем выше концентрация фторсодержащих соединений (Янченко и Баранов, 2015).

На территории Братска установлено увеличение концентрации большинства химических элементов по сравнению с фоновыми (Янченко и др., 2013): на расстоянии 29 км наблюдается превышение F в 36 раз, Ca – в 21, Al – в 7 и Na – в 4

раза по сравнению с региональным фоновым районом. Наибольшие концентрации Al, F, Li, Mg, Cd и Co отмечаются на границе санитарно-защитной зоны БрАЗа (3 км). По результатам снего-геохимической съемки на площади радиусом 15 км в районах НкАЗа и БрАЗа осаждается примерно 15% общего количества соединений фтора, поступивших в атмосферу в результате выбросов (Зырин и др., 1986).

Загрязнение окрестностей г. Братска растворимыми и нерастворимыми соединениями фтора в 2017 г. по сравнению с 2016 г. увеличилось в 2,5 раза. Как и в предыдущие годы, снежный покров в окрестностях города наиболее загрязнен на территориях, находящихся в зоне влияния ОАО «РУСАЛ Братск», где регистрируется наибольшее содержание фтора (О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области ..., 2018). Содержание сульфатов на расстоянии 18 км от БрАЗа выше регионального фона примерно в 10 раз (Давыдова, 1988). Повышенные концентрации фтора в почвах практически совпадает с ореолом в снежном покрове (Янченко, 2007).

В работе Филимоновой (2017) показано, что содержание F, Al, As, Ni, Be, Cd в снеговой воде и в твердом осадке снега взаимосвязано и отражает влияние именно алюминиевого производства. А такие минералы в аэрозолях как кварц, каолинит, полевые шпаты, слюды отнесены к природным минералам. Отмечается, что мелкодисперсные и газообразные соединения фтора могут переноситься на расстояние более чем 50 км (Янченко и др., 2008) независимо от высоты труб.

Саяногорск. Саяногорский алюминиевый завод (САЗ) является одним из лучших алюминиевых заводов в России по технологии производства алюминия и пылегазоочистке. Здесь установлено современное оборудование и технология – обожженных анодов – с сухой газоочисткой. Это способствовало сокращению выбросов соединений фтора и других вредных веществ (кроме SO₂) и снизить энергозатраты (Преловский, 2011).

Однако в окрестностях завода за время работы сформировалась зона экологического неблагополучия, площадью в несколько сотен квадратных километров. Установлено, что на расстоянии 0,5-1,5 км от САЗа подвижные формы фтора в 10 раз превышают ПДК (Щетников, 1996; Щетников и др., 1998); твердые

фторсодержащие частицы оседали на расстоянии 5 км, газообразные фиксировались в 30 км от источника (Волкова и Давыдова, 1987; Садовникова и др., 2006; Давыдова, 2006, 2007). В травянистой растительности содержание фтора в десятки превышает раз фоновые показатели (Преловский, 2011). В других работах зафиксировано интенсивное накопление фтора в преобладающих растениях и в их корнях до 30 см в глубину (Щетников и др., 1998). В 2004-2005 гг. в зерновой продукции обнаружены самые высокие концентрации фтора по сравнению с предыдущими и последующими годами, что объясняется, вероятно, нарушениями газоочистки или технологии производства, а также резким увеличением объемов производства алюминия (Градобоева и др., 2014).

В 4-километровой зоне от САЗа в 1987 г. зафиксировано превышение содержания фтора в костных тканях мелких млекопитающих относительно ПДК в 2,2-5,5 раза (Сараев, 1994; Щетников и др., 1998) и никеля (Щетников и др., 1998), увеличивающееся с годами (Бессолицына и Зайченко, 1996). Причем высокая концентрация фтора зарегистрирована по розе ветров в восточном направлении. По мере приближения к заводу, источнику выбросов, снижается численность насекомых (Бессолицына и Зайченко, 1996); упрощается и снижается общая биомасса растительных и животных сообществ (Давыдова, 2006; 2007; Бессолицына и Балязин, 2009; Преловский и Балязин, 2009). С удалением от центра негативного воздействия видовое разнообразие возрастает, а концентрация фтора в организме снижается (Преловский, 2011).

На территории г. Саяногорска наблюдаются неблагоприятные условия для повышения миграционной способности токсичных выбросов, – например, высокая температура летом в сочетании с сильной сухостью воздуха (Антонов и др., 2006).

По другим многолетним наблюдениям отмечено, что содержание фтора на удалении от завода не велико, однако наблюдается локальное загрязнение, которое включает санитарно-защитную зону завода (Градобоева и др., 2014).

Шелехов. В г. Шелехове основным источником поступления фтористых соединений в окружающую среду является ИркАЗ. Масса выбросов токсичных соединений в атмосферу и их отношение к ПДВ составляет 77 %. Средняя

плотность выпадений фтора увеличилась в 2014 г. в 1,1 раза, по сравнению с 2013 г. Доля водорастворимых фторидов в среднегодовых выпадениях составила 95,7% (О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области ..., 2015).

Предшествующими эколого-геохимическими исследованиями (Филимонова, 2017; Просекин и др., 2021) установлено, что в Шелехове основным источником загрязнения и поступления Al, As, Ni, F-содержащих соединений является алюминиевое производство. На территории, прилегающей к алюминиевому заводу, и пригороде г. Шелехова в снеговой воде содержание никеля превышает фоновые в десятки раз, в твердой фазе – в 2-3 раза. Столь высокие концентрации никеля могут обуславливаться его поступлением в электролит с корректирующими добавками (Головных и др., 2004). Индикаторы газопылевых выбросов алюминиевых заводов – соединения фтора, глинозем и различные его модификации. В снеговой воде максимальное содержание фтора достигает 66 мг/л на расстоянии до 1 км от завода (Белозерцева, 2000).

Пылеаэрозольное загрязнение на территории города формирует специфическую литохимическую аномалию площадью 16 км². Относительно регионального фона пылеаэрозоли обогащены кремнием, алюминием, фтором, натрием, железом, магнием и бериллием в 2-11 раз. Но вклад в выбросы данных элементов вносит отчасти и теплоэнергетические комплексы. Накопление барий-, цинк-, медь-, хром- и свинецсодержащих соединений обусловлено локальными источниками – автотранспортом, строительными работами и сжиганием органического топлива (Филимонова, 2017).

Еще одним доказательством элементов-поставщиков от алюминиевого производства является исследование (Филимонова, 2017), в котором показано, что в зоне влияния теплоэнергетического комплекса при увеличении степени взаимодействия твердого осадка со снеговой водой концентрации фтора, алюминия, марганца, никеля, хрома и меди в растворе убывают, а в зоне влияния алюминиевого завода возрастают.

При сравнении ранее полученных данных (Белозерцева, 2003; Головных и др., 2004, 2014; Знаменская, 2015; Филимонова и др., 2015) отмечаются изменения

в химическом составе атмосферных осадков в южной части Байкала в целом и в Иркутско-Шелеховском промышленном районе – возросла доля фторидов, сульфатов и хлоридов.

Новокузнецк. Основной вклад в загрязнение атмосферы города вносит Новокузнецкий алюминиевый завод (О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия..., 2021). На данном предприятии высокая доля в суммарном объеме выбросов в атмосферу определяется оксидом углерода, диоксидом серы, неорганической пылью, плохо растворимыми неорганическими фторидами, фторидом водорода и др. Установлено, что приоритетными веществами по степени опасности неканцерогенных эффектов являются диоксид серы – 61,04 %, плохо растворимые неорганические фториды – 10,53 %, фторид водорода – 8,94 % (Окс и др, 2019).

За период 2014-2018 гг. зафиксировано загрязнение водорастворимыми формами фтора выше 1 ПДК отдельных участков почв в районе Новокузнецка, а в 2019 г. – на уровне 2 ПДК непосредственно на территории города (О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации ..., 2019). Наблюдается тенденция накопления водорастворимых фторидов в почвах (О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации..., 2016)

Большая повторяемость инверсий в городе, частые туманы, низкие скорости ветра снижают рассеивающую способность атмосферного воздуха, что ведет к накоплению примесей, способных преобразовываться в более токсичные вещества при поглощении их влагой (Материалы к государственному докладу ..., 2011).

Таким образом, технологический процесс и процесс газоочистки в алюминиевом производстве включают комплекс взаимосвязанных физико-химических процессов. Негативное влияние алюминиевого производства на растительность выражается в концентрировании компонентов выбросов в тканях, что приводит их отмиранию (Дончева, 1978).

При воздействии фторсодержащих соединений на растения происходит внутреннее повреждение листовой (хлороз и некроз), деформация листа,

карликовость листа, усыхание растений и ослабление их иммунитета (Волкова и Давыдова, 1987; Давыдова, 2007; Дончева, 1978; Рожков и Михайлова, 1989).

Загрязнение территорий фтором, натрием, алюминием и некоторыми другими компонентами выбросов, несмотря на модернизацию оборудования и технологии, на алюминиевых заводах продолжается (Давыдова, 2013; Grebenshchikova et al., 2021). На распределение фтора оказывают влияние высота зданий и расположение застройки, перепад температур атмосферного воздуха, процессы испарения и другие факторы.

В целом, промышленные выбросы заводов загрязняют окружающую среду и в прилегающих жилых районах (особенно там, где продолжается использование анодов Содерберга), демонстрируя связь со значительным ухудшением здоровья новорожденных (Dai and Jolly, 2012; Den Hond et al., 2016).

Существуют разные пути для того, чтобы снизить техногенную нагрузку воздействия алюминиевых заводов на окружающую среду (Янченко и Ларионова, 2001; Янченко и др., 2008). Возможный путь снижения выбросов соединений фтора – использование литиевых соединений, позволяющие снизить расход фторсолей и выбросы фторидов, снизить расход анодной массы, повысить выпуск алюминия и срок эксплуатации электролизеров, снизить расход электроэнергии (Янченко и Игнатъев, 2000; Баранов и др., 2004). Важен также переход на более экологичные и современные технологии.

2.2 Влияние уранодобывающего предприятий на эколого-геохимическую обстановку прилегающих территорий

Краснокаменск. Добыча урана в России в настоящее время в промышленных масштабах осуществляется единственным предприятием в Читинской области, в г. Краснокаменске – Приаргунским производственным горно-химическим комбинатом (ППГХО), где разрабатываются месторождения Стрельцовского рудного района, в состав которого входит более десяти месторождений урановой руды.

Геологическое строение территории. В результате фундаментальных геологоразведочных работ обнаружено 19 месторождений (рис. 5), одно из самых

крупных – Стрельцовское (Шатков, 2015). Основным источником урана на месторождениях стрельцовского типа является специализированный очаг риолитов и интенсивный вынос урана при его микрокристаллизации на поверхности (Шатков и др., 1970; Rosholt et al., 1971; Shatkova et al., 1973). Вместе с ураном выносятся молибден, фтор, сурьма и некоторые другие элементы.

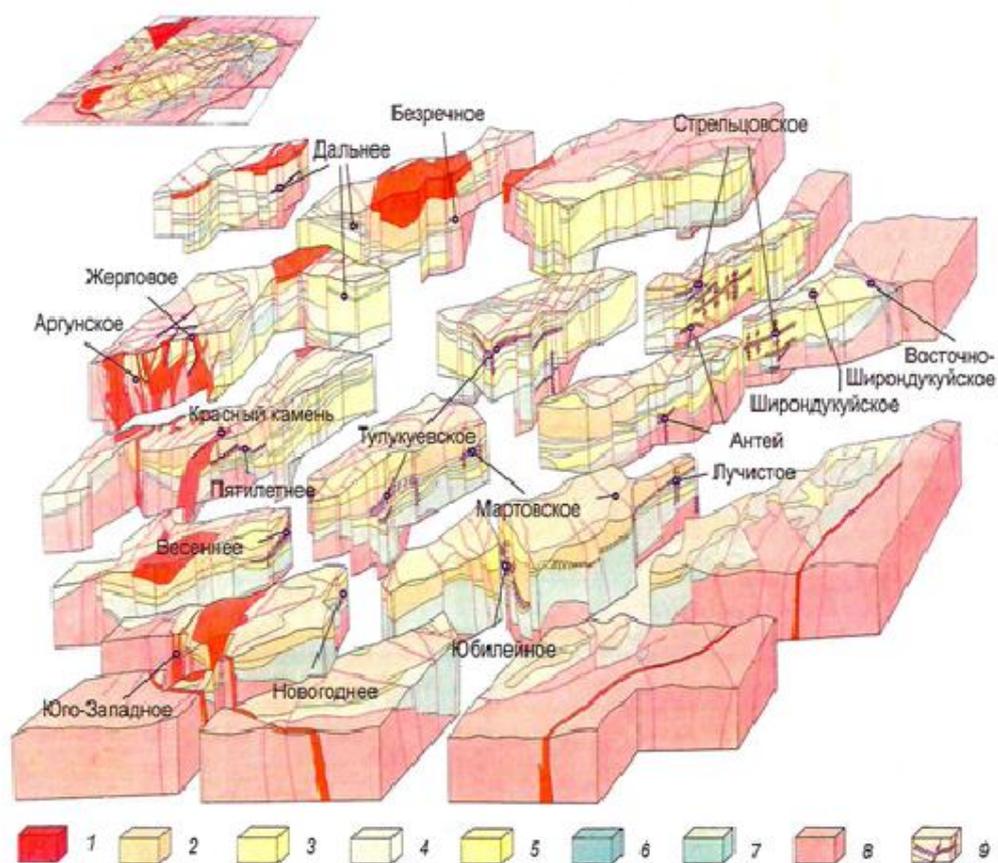
Основными рудными минералами Стрельцовского рудного поля являются урановая смолка (настуран), коффинит, молибденит, пирит, браннерит, а также нерудные минералы – кварц, сидерит, хлорит, анкерит, флюорит, альбит и др. Урановые руды содержат повышенные концентрации молибдена, цинка, свинца и золота. Данная территория представлена повышенным естественным радиационным фоном (Шатков, 2015).

С 1968 г. Комбинат ведет эксплуатацию урана месторождений Стрельцовского рудного узла, обеспечивая 96% (содержание 0,2 % U) всего уранового сырья в России. Особенность Стрельцовского рудного узла заключается в значительных запасах урана и высоком качестве руд (Шатков, 2015). В 2015 г. ППГХО изготовил 1977 тонн концентрата природного урана и добыл более 3 млн. тонн угля (ПАО «ППГХО»). Конечный продукт (закись-окись урана) поставляется для дальнейшего обогащения на предприятия ядерного топливного цикла.

Горнопромышленный комплекс включает в себя рудники, карьер «Тулукуй», хвостохранилища, угольный разрез «Уртуйский», серноокислый, цементный и гидрометаллургический заводы и другие предприятия (рис. 6), негативное влияние которых определяет геоэкологическую ситуацию (Величкин и Чуднявцева, 2009).

На территории производится искусственное озеленение, представленное главным образом тополем бальзамическим (*Populus balsamifera* L).

ПАО «ППГХО» осуществляет добычу урана традиционным горно-шахтным способом и по технологии кучного выщелачивания. Богатые руды сразу поступают на гидрометаллургическую переработку, рядовые – на кучное выщелачивание, бедные – на блочное выщелачивание (Бекман, 2021).



- 1 – дайки и экструзии гранит-порфиров, риолитов (135–137 млн лет);
 2, 3 – литоидные игнимбриты (2 – покров II, 3 – покров I), 140–143 млн лет;
 4 – горизонты туфогенно-осадочных пород;
 5 – покровы трахидацитов;
 6 – щелочные оливиновые базальты;
 7 – покровы субщелочных базальтов и андезибазальтов;
 8 – гранитоидный фундамент кальдеры (лубинский комплекс, 250 млн лет,
 урулюнгуийский комплекс, 774–800 млн лет);
 9 – рудные залежи

Рисунок 5 – Модель размещения месторождений (главных рудных залежей)
 Стрельцовского рудного узла (Шатков, 2015)

Экологическая обстановка. Многолетнее промышленное освоение Стрельцовского рудного поля привело к существенному загрязнению прилегающих территорий. Многочисленные комплексные исследования позволили оценить экологические проблемы в зоне влияния добычи и переработки урановых руд.

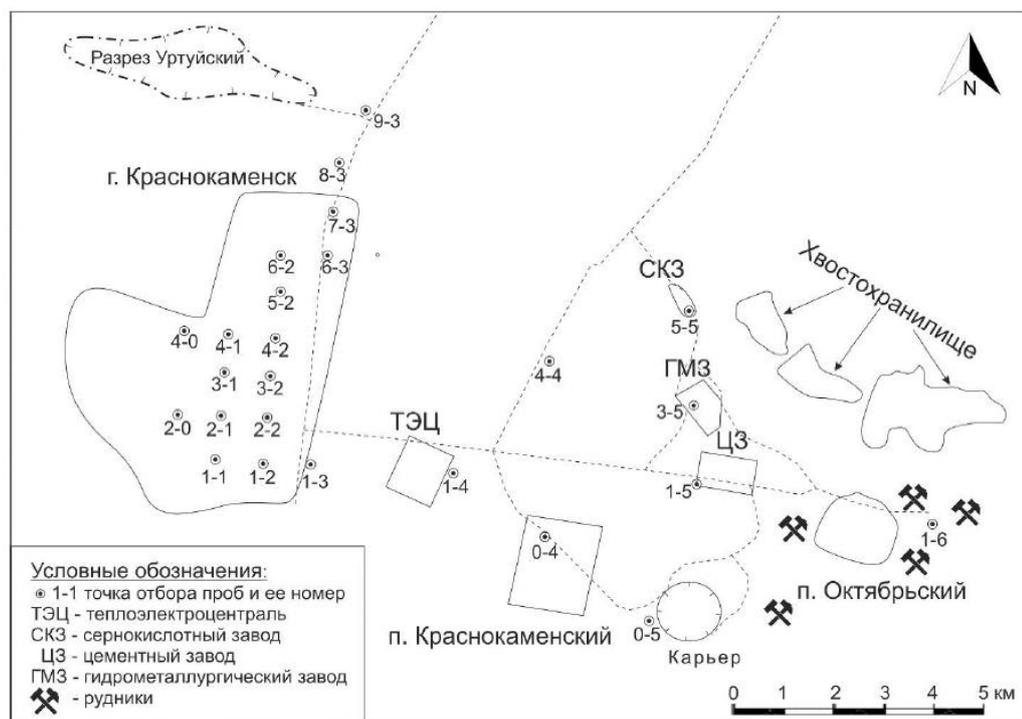


Рисунок 6 – Схематическая карта города Краснокаменска и его промышленной зоны

Показано, что данные процессы сопровождаются не только радионуклидным загрязнением территории (Величкин и др., 2012), аномальные содержания цинка, мышьяка и меди формируются и локализуются в зонах сбросов отходов переработки урановых руд и сопутствующих производств. Здесь имеет место аэральное загрязнение прилегающих территорий за счет ветрового переноса с хвостохранилищ гидрометаллургического и сернокислого заводов.

Главным источником воздействия, связанным с основной и сопутствующей деятельностью предприятия по добычи и переработке урановых руд, являются гидрометаллургический и сернокислый заводы с системой хвостохранилищ, площадка кучного выщелачивания, два действующих рудника, многочисленные шахты, отвалы отработанной породы. С ними связано появление в ландшафтах техногенных аномалий как радиоактивных, так и стабильных элементов.

При добыче руд открытым способом происходит нарушение морфологии природных ландшафтов, это связано с образованием карьеров, угольных разрезов,

отвалов, обширным строительством, что сопровождается изъятием земель из сельскохозяйственного оборота.

Проведенные исследования показали, что содержание урана в почвах Стрельцовского рудного узла увеличилось в 6 раз – с 2-8 до 12-48 г/т (рис. 7) на протяжении более двух десятилетий его эксплуатации (Величкин и Чуднявцева, 2009).

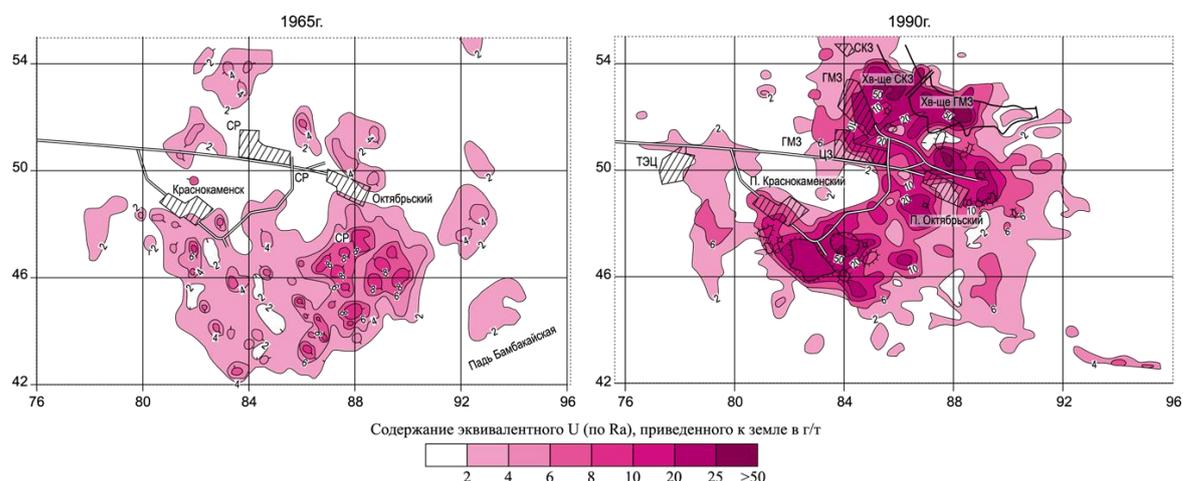


Рисунок 7 – Содержание урана в почвах Стрельцовского рудного поля в 1965 и 1990 гг. (Величкин и Чуднявцева, 2009)

Определение пространственного распределения урана и его форм в листьях тополя методом f-радиографии было применено (Берзина и др., 1993) при изучении выбросов ППГХО (рис. 8).

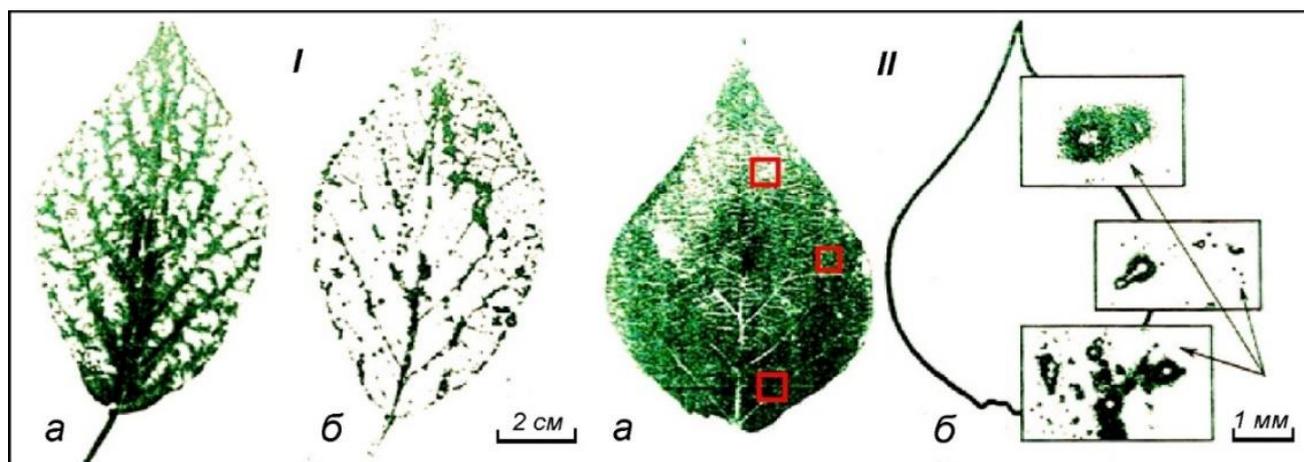


Рисунок 8 – Распределение урана в листьях тополя: I – около отвалов уранового месторождения; II – в 20 км от уранового месторождения: а – лист тополя, б – детектор (Берзина и др., 1993)

Установлено, что если делящиеся элементы поступают в растение через корневую систему, то их проявление повторяет макроструктуру листа (рис. 8, 1б); если радиоактивные пылевидные частицы осаждаются на растение из атмосферы, то делящиеся элементы в листе не повторяет его макроструктуру (рис. 8, 1а).

Особого внимания заслуживает проблема *влияния уранодобывающего производства на здоровье населения*. В результате деятельности ППГХО происходит техногенное загрязнение локальных участков санитарно-защитной зоны (СЗЗ), площадь которой составляет 137 км², а ее зараженная область – 0,755 км² (Шандала и др., 2014).

Поселок Октябрьский строился с 1964 г. для проживания строителей и работников геологоразведочной экспедиции. По мере строительства объектов ППГХО поселок оказался в зоне СЗЗ.

Проведенные исследования в 2005-2010 гг. (Шандала и др., 2013), показали, что основной опасностью для населения было облучение от ингаляционного поступления радона и продуктов его распада; установлены повышенные содержания радона и свинца в продуктах питания: удельная активность ²²⁶Ra в пищевых продуктах выше, чем на фоновых территориях – в пос. Соктуй-Милозан (Шандала и др., 2014)

По данным (Шандала и др., 2014), средняя мощность дозы гамма-излучения в пос. Соктуй-Милозан была 0,14 мкЗв/ч; на территории СЗЗ, за исключением промышленных площадок, – 0,11-5,4 мкЗв/ч. Максимальные уровни зафиксированы в районах хранения урановой руды; за пределами СЗЗ – 0,32 мкЗв/ч (рис. 9). Долгосрочные исследования не показали существенных изменений в значениях мощности дозы гамма-излучения на территории ППГХО. Повышенные уровни были зарегистрированы около отвалов забалансовых руд, хвостов хранилищ и в центральном рудном дворе, где хранится добытая руда.

В ходе другого исследования (Уйба и др., 2009) в пос. Октябрьский была установлена мощность дозы гамма-излучения – 0,09-0,4 и 0,1-2,5 мкЗв/ч внутри жилых помещений и на улице соответственно. Эти показатели выше, чем в 100 км от зоны ППГХО и в пос. Соктуй (0,13-0,18 мкЗв/ч).

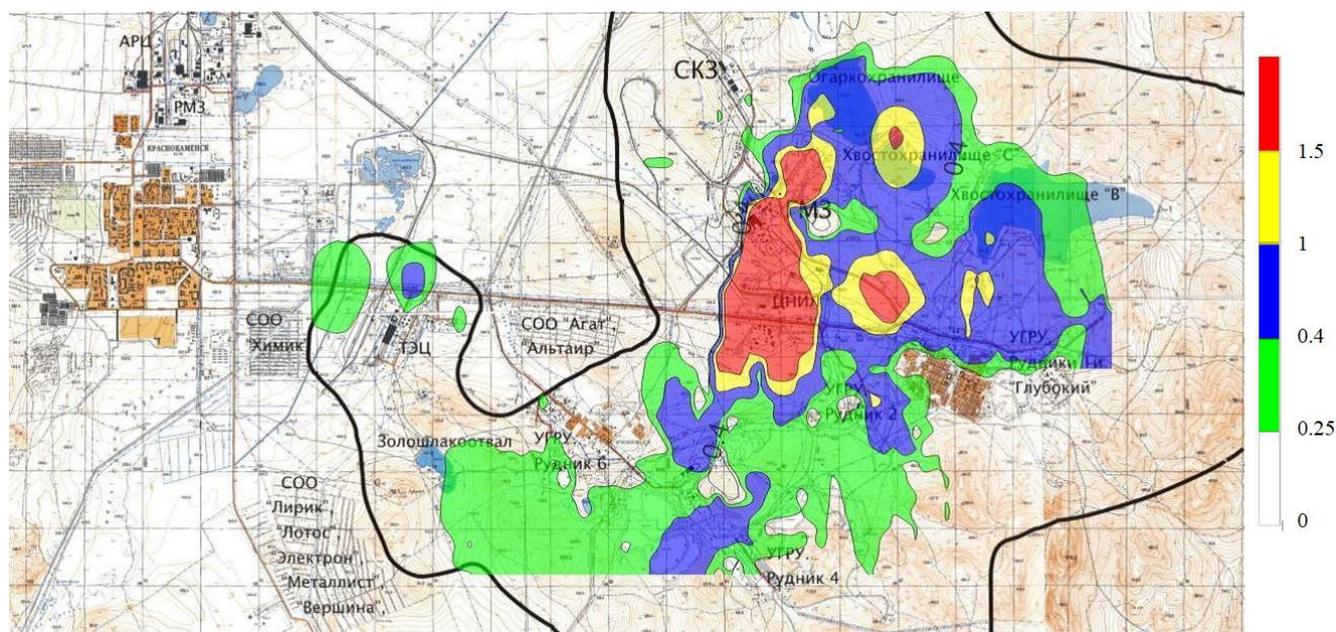


Рисунок 9 – Мощность дозы гамма-излучения (мкЗв/ч) на территории СЗЗ
ППГХО в 2012 г. (Шандала и др., 2013)

По всей территории пос. Октябрьский уровень мощности дозы был характерен для ураноносных территорий.

Для лиц, которые проживали на территории поселка, основным путем облучения было ингаляционное поступление радона и продуктов его распада. Эффективные дозы за счет его ингаляционного поступления составляли в среднем 14 мЗв/год, при возможном диапазоне от 1,3 до 85 мЗв/год (Уйба и др., 2009).

Рабочие, добывающие урановые руды, проводили значительную часть времени в непосредственном контакте с радиоактивными горными массами (Овсейчук и Алексеев, 2009). Основная опасность исходила от вдыхания воздуха, который содержит радон, выделяющийся из руды. Радон и дочерние продукты радона попадают в респираторный тракт, распадаются и распространяются по всему организму, что приводит к облучению бронхиального эпителия, а также других органов и тканей (Тихонов, 2008; 2011 и др.); поражаются сосудистые стенки, как следствие, развиваются гипертоническая болезнь, артрит, артроз; при длительном воздействии радона на организм отмечается высокий уровень распространенности хронического бронхита (Булдаков, 1990).

Установлена связь между высоким радоновым фоном и смертностью от рака органов дыхания и грудной полости (Ненахова и Макаров, 2006; Тихонов, 2011). Исследования по заболеваемости, проведенные в пос. Октябрьский, выявили многочисленные патологические изменения здоровья населения: высокий рост онкологической заболеваемости, смертность взрослого населения, превышение заболеваемости всех групп населения по основным нозологическим формам по сравнению с аналогичными показателями у жителей г. Краснокаменск (Уйба и др., 2009). Анализ заболеваемости детей (до 14 лет) и подростков (15-17 лет) показал, что в целом в пос. Октябрьский заболеваемость в 5 раз выше, чем в Краснокаменске (Уйба и др., 2009).

Отмечается, что заболеваемость всеми формами туберкулеза в зонах повышенного радиационного фона выше, чем в районах, не подвергшихся воздействию радиации (Калечиц и Альхимович, 1990). Так, в 2005-2013 гг. проведен анализ первых случаев туберкулеза у работников на ППГХО в сравнении с постоянными жителями г. Краснокаменска, у которых также выявили данное заболевание в аналогичный период времени. В основной группе заболеваемость туберкулезом выше, чем в контрольной; в первой группе самыми распространенными были тяжелые формы туберкулеза и его внелегочные формы; во второй – только у одного пациента зарегистрирована такая форма туберкулеза. Лечение пациентов в обеих группах было одинаковым. Но сотрудники ППГХО оставались нетрудоспособными значительно дольше (Морева и Савилов, 2016).

Ряд исследователей утверждали, что рост заболеваемости жителей пос. Октябрьский нельзя однозначно связать с состоянием радиационной и экологической обстановки. Известно, что на заболеваемость существенное влияние оказывают многообразные социально-экономические показатели, другие факторы риска, а также состояние службы охраны здоровья (Уйба и др., 2009). Однако существуют отдельные данные, который указывают на то, что сам радиационный агент может не играть определяющую роль, а выступать в качестве потенцирующего воздействия традиционных факторов риска (Trupin et al., 2003; Карпов и др., 2005).

В результате исследований было рекомендовано переселить жителей поселка, также существует запрет о проживании на территории урановых объектов, а норматив по радону (200 Бк/м³) был превышен в 39% жилого фонда (Уйба и др., 2009). В конце концов жителей переселили в г. Краснокаменск, а сам пос. Октябрьский ликвидирован.

Добыча полезных ископаемых негативно влияет на состояние окружающей среды, это выражается в загрязнении ландшафтов токсичными элементами с формированием техногенных геохимических аномалий, а также всех природных компонентов – поверхностных вод, почвы, воздуха, продуктов питания, что в свою очередь сказывается на здоровье людей, находящихся в непосредственной близости от технологических процессов добычи и получения урана.

ГЛАВА 3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований послужила вегетативная масса (листья) тополя, представленная преимущественно листьями тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.), в единичных случаях отбирали листья тополя черного (*Populus nigra* L.). Для идентификации видового названия тополя использовали определители растений (Воробьев и др., 1966; Ворошилов, 1982; Скворцов, 1981, 2007). В процессе опробования было выявлено, что в насаждениях тополя бальзамического до 90% занимают гибриды и сорта-клоны.

3.1 Методика проведения полевых работ

Отбор листьев тополя осуществляли на территории 6 городов (рис. 10) в период 2014-2017 гг. Основой при проведении эколого-геохимических исследований послужили методические рекомендации (Зырин и Малахов, 1981; Инструкция по геохимическим методам..., 1983; Алексеенко, 2000). Были обследованы города с алюминиевыми (Красноярск, Братск, Саяногорск, Шелехов и Новокузнецк) и уранодобывающим (Краснокаменск) производствами.



Рисунок 10 – 1 – исследованные территории, 2 – количество отобранных проб листьев тополя; 3 – алюминиевое и 4 – уранодобывающее производства

Исследования проводили в масштабах 1:200 000 – 1:100 000. Отбор листьев осуществляли в августе – сентябре до наступления фазы их окрашивания, в крупных городах и городах-миллионниках – по площадной сети 2×2 км, в малых и средних городах – 1×1 км, со сгущением сети до 0,5×0,5 км вокруг крупных предприятий (рис. 11).

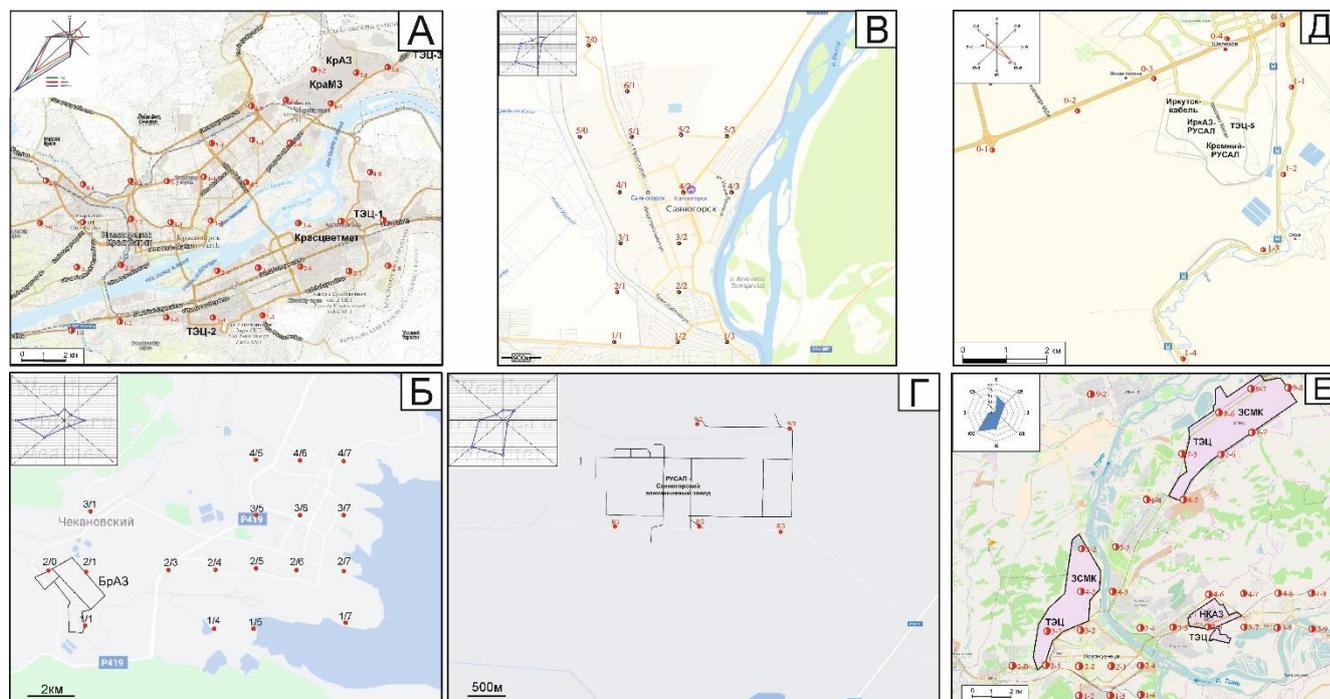


Рисунок 11 – Карты отбора проб: А – Красноярск, Б – Братск, В – Саяногорск, Г – пром зона Саяногорска, Д – Шелехов, Е – Новокузнецк

Необходимым условием для правильной воспроизводимости результатов анализа является правильное взятие средних проб и их подготовка (Ермаков и др., 1972). В каждом населенном пункте пробоотбор осуществляли в течение одного дня. В намеченных точках закладывали пробные площадки размером 10x10 м, на которых с 5 спелых деревьев (возраст 41-55 лет) по окружности внешней нижней части кроны (на высоте 1,5-2 м от земли) отбирали по 20 молодых, но созревших листьев и составляли смешанную пробу. Листья паковали в бумажные крафт-пакеты «Стерит» размером 150×250 мм, затем сушили в лабораторных условиях при температуре 22-25 °С в течение 7 суток. В итоге количество проб из каждого населенного пункта в среднем – 25-30 шт. Масса образца со свежими листьями

составила 100 г, после высушивания – 50 г. Листья не промывали водой, чтобы сохранить пыль и аэрозоли на их поверхности. Всего отобрано 176 проб.

3.2 Лабораторные методы исследований

Основные этапы лабораторно-инструментальных исследования вещества включают его подготовку для проведения разных видов измерений и сами измерения с использованием различных приборов.

3.2.1 Пробоподготовка

Пробоподготовка растительного материала варьировала для разных видов анализа.

Способ **сухого озоления** использовали для получения золы из растительной биомассы. В золе методом ИНАА определяли содержание 28 элементов, ионоселективным методом – содержание фтора; золу использовали также для проведения рентгеновской дифрактометрии и определения фазового состава листьев тополя методом СЭМ с использованием детектора обратно рассеянных электронов (BSE).

Процесс озоления способом сухой минерализации регламентирован ГОСТ 26929-94 (2002). Растительный образец измельчают вручную, навеску массой 10 г в фарфоровой чашке помещают в сушильный шкаф при температуре 80 °С на 6 часов. Затем пробу переносят в кварцевую чашку и обугливают на электрической плитке под тягой при $T=250^{\circ}\text{C}$ до прекращения выделения дыма. По окончании обугливания чашки помещают в муфельную печь и, повышая температуру каждые 30 минут на 50 °С, доводят до 450°С, с этого момента начинается процесс озоления, который продолжается 5 часов. Зола должна иметь равномерный цвет (от белого до пепельно-серого и коричневого), без черных углей (Ковалевский и Ковалевская, 1967; Зырин и Малахов, 1981; Ковалевский, 1991; Алексеенко, 2000).

Пробоподготовка для метода ИНАА – это истирание золы до состояния пудры и упаковка 100 мг навески в алюминиевую фольгу высокой чистоты (Волостнов, 2010). Навеска такой массы исключает эффект самоэкранирования и обеспечивает радиационную безопасность для оператора.

3.2.2 Методы определения элементного состава

3.2.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)

Метод ИНАА заключается в облучении потоком нейтронов стабильных изотопов элементов, которые превращаются в радиоактивные и характеризуются специфическим излучением. Помехи от матричных элементов исключаются или существенно нивелируются различной продолжительностью облучения и охлаждения. Метод ИНАА позволяет определять в образце концентрации 28 элементов. В зависимости от активационных свойств элементов и состава матрицы исследуемой пробы предел их обнаружения может колебаться ($n \cdot 1$ до $n \cdot 10^{-6}$ %) (табл. 4).

Таблица 4 – Пределы обнаружения содержания элементов в природных средах (биота, почва и т.д.)

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

Содержание химических элементов: Ca, Na, Fe, As, Zn, Nd, Cr, Co, Sb, Br, Ba, Rb, Cs, Sr, Hf, Ta, Sc, Tb, Sm, Eu, La, Ce, Yb, Lu, U, Th, Au, Ag в образцах золы листьев тополя определяли по аттестованной методике в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (ТПУ). В качестве стандартного использовали образец листа березы (ГСО 8923-2007).

В контейнер для облучения помещают 20 образцов золы листьев тополя и эталон. Пробы облучают пять часов в постоянном вертикальном канале потоком тепловых нейтронов с интегральной дозой ($2 \cdot 10^{17}$ – $1,5 \cdot 10^{18}$) н/см².

Регистрацию гамма-излучения осуществляют на детекторе из сверхчистого германия GX3518, рабочий диаметр 58,5 мм, высота 59 мм (Canberra Inc.), сопряженным с зарядочувствительным предусилителем (модель 2002 CSL) и спектрометрическим усилителем (модель 2022). Источники высокого и низкого напряжения – модель 3106D и модель 1000 соответственно. Многоканальный анализатор амплитуд импульсов в стандарте NIM «Multiport II», при поддержке программного обеспечения Genie 2000, модель S501 v3.1, проводит калибровку спектра по энергии, поиск пиков и расчет их площади, а также величину фона под пиками, ширину пиков и погрешность. Обработку спектральных данных (идентификация, расчет содержаний заданного набора элементов) производят с использованием специальной программы ЛЯГИ 2012 v1,0 LIFE и рассчитывают содержание элементов в образцах золы. Относительная погрешность определений – 1-17%. Достоверность результатов анализа обуславливается удовлетворительным внутренним лабораторным контролем в количестве 5% от общего числа проб.

3.2.2.2 Определение фтора

Определение содержаний фтора в растительной биомассе осуществляли ионоселективным методом в Институте почвоведения СО РАН (г. Новосибирск, аналитик В.В. Дёмин). Навеску золы 0,5 г сплавляют с 1 г соды при температуре 1000°C в платиновых тиглях. Полученный сплав растворяют горячей деионизированной водой, доводят до 100 мл и помещают в полиэтиленовую посуду (Конарбаева, 2008; Методика определения фтора..., 1989). Отбирают аликвоту раствора (20 мл), нейтрализуют HCl и водным раствором NH₃ до pH=5,4 по индикатору конго-рот, добавляют цитратный буферный раствор с pH=5,7. (Головкова и Краснова, 1988); добавляют раствор «БРОИС» в соотношении 1:1 и проводят измерение ЭДС согласно инструкции на электрод.

3.2.3 Методы изучения форм нахождения элементов

Сбор и идентификация минералов в атмосферной пыли имеет большое значение для определения ее источника (Davis, 1984; Bergametti et al., 1989; Merrill et al., 1994; Avila et al., 1997). Существуют два типа методов определения форм нахождения элементов. К прямым относятся электронная микроскопия (оптическая, просвечивающая, растровая), рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы, радиографический метод и др.; к косвенным – статистические методы обработки (корреляционный, факторный и кластерный анализы) для выделения ассоциаций химических элементов и установления взаимосвязей между ними.

3.2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Электронно-микроскопическое исследование элементного и минерального состава поверхности листьев тополя с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N с приставкой Bruker XFlash 5010 (приставка обеспечивает обнаружение элементов от В до Am, с пределом обнаружения порядка десятков ppm – 0,00n%), с разрешением 129 eV для проведения рентгеноспектрального анализа (Bruker..., 2010) проводили в ОГ ИШПР ТПУ.

СЭМ позволяет получать изображение с высоким пространственным разрешением и большой глубиной поля зрения (Гоулдстейн и др., 1984; Рид, 2008). Метод неразрушающий, имеет точность определения по основным элементам порядка $\pm 1\%$; определяются элементы с атомным номером >3 ; низкие пределы обнаружения позволяют определять примеси и следы элементов; незначительно время анализа (1-5 мин.); можно анализировать отдельные зерна минералов *in situ*, без их нарушения; (Suzuki, 2006; Yudha et al., 2019).

СЭМ предоставляет информацию о типе, размере, форме и морфологии твердых частиц, а также о расположении и текстурных особенностях частиц (Tate et al., 2003), что помогает определять источник происхождения и историю переноса материала (He et al., 2007).

Для электронно-микроскопического анализа отбирали среднюю по размерам листовую пластинку, из нее скальпелем вырезали фрагмент 5×8 мм между главной и четвертой от основания жилкой второго порядка, фрагмент абаксиальной или абаксиальной стороной вверх закрепляли с помощью двустороннего углеродного скотча на предметном столике (рис. 12), обдували сжатым воздухом. Исследовали образец при ускоряющем напряжении 20,0 кВ и низком вакууме с помощью детектора вторичных электронов (SE) и детектора обратно рассеянных электронов (BSE). На участках поверхности, вызывающих особый интерес, составляли карты распределения элементов.



Рисунок 12 – Схема подготовки растительного материала для анализа методом СЭМ: место отбора фрагмента (слева); подготовка материала для СЭМ (справа)

Информация об образцах формируется следующим образом: источник электронов (электронная пушка) в СЭМ генерирует падающий сфокусированный электронный пучок, который возбуждает атомы на поверхности образца и генерирует множество ответных сигналов – испускание оже-электронов, вторичных электронов, обратно рассеянных электронов, рентгеновских лучей и др., что фиксируется детекторами различных типов (Seibert, 2004).

Проводимость поверхности – важное требование для наиболее эффективного анализа образцов в СЭМ. Образцы органической природы являются диэлектриками, накапливают заряд на своей поверхности, который в условиях изоляции от заземления влияет на электроны первичного пучка. Первичный пучок отклоняется от первоначальной траектории, в результате происходит локальное изменение выхода вторичных электронов, что приводит к искажению изображения

(рис. 13). Поэтому существует необходимость устранения заряда с исследуемого вещества и экранирование падающего пучка от накопленного заряда перед его помещением в камеру микроскопа.



Рисунок 13 – Изображение с эффектом «зарядки»

Снижение и/или устранение «зарядки» образца добиваются одним из трех способов: корректировкой ускоряющего напряжения, нанесением проводящего покрытия и использованием низкого вакуума (Практическая электронная растровая микроскопия..., 1978). Нанесение проводящего покрытия обеспечивает увеличение проводимости образца и удаляет заряд за счет заземления. В качестве проводящего покрытия используют углерод (Sawidis et al., 2011; Rodriguez-Germade et al., 2014), золото (Maher et al., 2008) или сплав золота с палладием (Аюпов и др., 2018). Выбор материала и толщины покрытия, которая должна быть меньше, чем размер предполагаемых деталей изучаемого образца, требует индивидуального подхода и зависит от особенностей образца, методов исследования и др.

Напыление тонкого слоя золота на образец существенно улучшает контраст электронно-микроскопического изображения, поэтому для получения

изображения частиц с большим увеличением и контрастом напыляли поверхность листьев тополя золотом. Устройство для напыления SA7625, Quorum Technologies, позволяет нанести покрытие толщиной ~17 нм. Для контроля толщины слоя покрытия применяли латунную пластинку. Образцы с напылением исследовали в режиме высокого вакуума с использованием детектора обратно рассеянных электронов.

Для получения информации о фазовом составе пробы исследовали золу листьев тополя в режиме низкого вакуума с использованием детектора обратно рассеянных электронов (BSE). Навеску золы наносили на углеродную ленту разряженно с целью снижения «зарядки» образца, а также варьировали давление в вакуумной камере от 50 до 100 Па, чтобы снизить «зарядку» поверхности изучаемого образца за счет ионизации газа у его поверхности и предотвращения его разрушения впоследствии.

Для проведения микроскопических исследований отбирали образцы с высокими концентрациями элементов на основании результатов ИНАА.

3.2.3.2 Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия

Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия является высокоскоростным методом анализа, который позволяет получать информацию о составе минеральных включений с помощью специальной приставки – энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) (Аkkas et al., 2015). Принцип работы ЭДС заключается в регистрации детектором ЭДС характеристического рентгеновского излучения, которое возникает в ответ на воздействие пучка электронов на поверхность образца. Главное преимущество элементного анализа – высокая локальность, но при этом минимальный размер анализируемой области должен составлять не менее 1мкм. В отдельных случаях – в зависимости от материала образца, тока пучка, ускоряющего напряжения – анализируемая область может быть уменьшена до десятков нанометров.

Детектор ЭДС позволяет определять элементный состав микровключений и микрочастиц. Анализируется именно элементный состав, а не химический,

молекулярный, минеральный и т.д. С помощью ЭДС можно классифицировать частицы по составу для оценки содержания минералов в пыли. Например, существует высокая вероятность того, что частицы, обогащенные Ca, Ca-Mg, Si-Al и Si, содержат основные поверхностные минералы – кальцит, доломит, глинистые минералы и кварц соответственно (Engelbrecht et al., 2009).

Идентифицировать минеральную фазу с высокой точностью позволяет рентгеноструктурный анализ, но не ЭДС-анализ. В связи с этим нами была использована специальная методика, предложенная С.С. Ильенком (2017), которая позволяет определять отдельные минеральные частицы. Последовательно снимаются два энергетических спектра – спектр частицы и спектр, вмещающей матрицы. Это позволяет частично избежать рассеивания электронного пучка до и после взаимодействия с поверхностью исследуемого образца (Гоулдстейн и др., 1984), а дальнейшее сравнение спектров дает возможность вычленить вклад матрицы в спектре интересующих частиц (по высоте и пропорциям пиков). По нормализованному элементному составу проводится поиск возможных минералов с использованием минералогической базы данных mindat.org.

В случае обнаружения нескольких минералов, близких по составу, производится дополнительная диагностика по морфологии кристалла и возможному происхождению; если эти критерии не являются информативными, то минерал идентифицируют согласно входящим в его состав элементам (силикат, оксид, сульфид и т.д.). В процессе изучения образцов было проанализировано более 1000 энергодисперсионных спектров, определен элементный состав частиц, получены карты распределения элементного состава как для каждого элемента, так и в цветочкодированном режиме с наложением одной карты на другую.

3.2.3.3 Рентгеновская дифрактометрия

Метод рентгеновской дифрактометрии позволяет определять минеральные фазы по их атомной структуре. С его помощью изучаются твердые вещества, имеющие кристаллическую структуру. Анализ образцов выполняли в отделении геологии ТПУ с помощью дифрактометра Bruker «D2 Phaser» со скоростью

движения детектора $0,5^\circ/\text{мин}$, вращением датчика с начального угла 9-100 до конечного – 700.

Измельченной до состояния пудры золой листьев тополя заполняли кювету из кварцевого стекла, шлифовали поверхность, помещали в гониометрическую приставку. Дешифровку полученных спектров выполняли с помощью программы EVA. Благодаря встроенному в программное обеспечение справочнику сравнивали интенсивности эталонных и полученных пиков, определяя качественный состав исследуемого образца; далее сравнивали значения главных интенсивностей и межплоскостных расстояний с табличными, записывали недостающее значение корундового числа, набирая таким образом совокупность минералов, которые соответствуют содержанию вещества исследуемого образца. Использование корундового числа в дальнейших расчетах позволяет получить наглядную диаграмму о предположительном составе исследуемого образца и его процентном содержании в общем составе.

3.2.3.4 Авторадиография

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

Нами был использован современный метод беспленочной авторадиографии с фосфорной пластиной высокого разрешения (тип SR) с фотостимулируемыми кристаллами (BaFBr:Eu^{2+}). Люминофорный экран-планшет фиксирует и сохраняет фотолюминесцентный рисунок образцов, экспонированных аналогично классической радиографии с рентгеновской пленкой. Образцы листьев на плотной бумажной подложке размещаются под полиэтиленовую пленку толщиной 5-8 мкм для предотвращения загрязнения фотопластины.

Подложку с листьями накрывали фосфорной пластиной и помещали для экспозиции в светонепроницаемый бокс с дополнительной свинцовой защитой.

Время экспозиции составляло от 50 до 100 часов. Для контроля работы пластины и ориентации изображений образцов использовали стандарт – радиоактивную метку с ориентирующим характерным рисунком. Для коррекции фона и влияния космического излучения фосфорная пластина экспонировалась без образца аналогичное время. Сканирование пластин выполняли на приборе «Cyclone Plus Phosphor Imager» с красным твердотельным лазером (МГУ им. М.В. Ломоносова). Время сканирования – 9 минут. Разрешение – 600 точек на дюйм, что соответствует 42 микронам на один пиксель изображения.

Полученные изображения обрабатывали с помощью программ OptiQuant и ImageJ. Для анализа распределения радиоактивных частиц на поверхности листа использовали такие параметры как суммарная фотолюминесценция – DLU (цифровая световая единица) и плотность фотолюминесценции DLU/мм². Для установления плотности распределения частиц с люминесцентным откликом (предположительно радиоактивных частиц) идентифицировали все точки на фотопластине с DLU выше 1000. Точки, лежащие вне площади поверхности листа, учитывались как фоновые.

3.3 Методы обработки аналитической информации

3.3.1 Методы математической обработки

Для обобщения результатов аналитических исследований, выявления взаимосвязей и закономерностей создали базу данных, на основании которой проводили дальнейшую обработку с помощью программного обеспечения Microsoft Office Excel, Corel DRAW и Statistica 8.0.

Результаты ИНАА анализов были сведены в базу данных, которая обрабатывалась с использованием Statistica (10.0). При статистической обработке определяли следующие основные параметры: объем выборки, среднее значение, медиана, мода, максимальные и минимальные значения, стандартное отклонение, коэффициент вариации. Использовали также факторный (метод главных компонент) и кластерный (метод Варда) анализы (Михальчук и Языков, 2014).

В оформлении рисунков и карт применяли программные средства Surfer, Origin, CorelDRAW. Для выявления закономерностей распределения элементов в золе листьев тополя строили картосхемы по результатам площадного опробования, оцифровывали карту фактического материала с помощью программы Surfer и строили для каждого элемента или их суммы картосхемы распределения элементов в виде изолиний равных содержаний.

Для построения карт-схем распределения химических элементов в изолиниях концентрации использовался метод интерполяции Kriging – для равномерной сети опробования; метод естественной окрестности – «Natural neighbor» – для неравномерной сети, где имеются скопления выборочных точек в одних подобластях исследуемой территории и разреженные выборочные точки в других подобластях. Розы ветров построены за теплый период года – с 1 июня до даты отбора проб, по данным сайта www.rp5.ru.

ГЛАВА 4 БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ВЛИЯНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЗАВОДОВ НА ПРИЛЕГАЮЩИЕ ТЕРРИТОРИИ

Сведенные в базу полученные аналитические данные позволили выявить закономерности в геохимической специфике населенных пунктов на основании состава и частоты встречаемости элементов в листьях тополя (Дорохова, 2020).

Характеристика элементного состава минеральных частиц на поверхности листьев исследованных населённых пунктов с алюминиевым производством по частоте встречаемости элементов представлена в таблице 5. Специфическими элементами для данных территорий являются фтор, натрий, кальций и алюминий. Элементный состав находит отражение в минеральном составе фаз, найденных на поверхности листьев тополя (табл. 6).

Таблица 5 – Частота встречаемости химических элементов на территории населенных пунктов с алюминиевым производством

	Красноярск	Братск	Саяногорск	Шелехов	Новокузнецк
C	M	M	M	M	M
O	M	M	M	M	M
Mg	M	M	M	M	M
Al*	M	M	M	M	M
Si*	M	M	M	M	M
P*	M	M	M	M	M
S*	M	M	M	M	M
Cl*	M	M	M	M	M
K*	M	M	M	M	M
Ca*	M	M	M	M	M
F	S	S	S	S	S
Na	++	++	+	++	+
Ti	++	++	+	++	++
Cr	+	+	++	++	+
Mn	++	++	++	++	++
Fe	++	++	++	++	++
Co			+		
Ni	+	+	+	+	++
Cu	+	X	+	+	+
Zn	+	X			++
As			+		X
Y		X	X		
Zr	+	+	+	+	+

Продолжение таблицы 5

Sn				X	X
Sb				X	X
Ba	++	+	+	++	++
La	+	X	+	+	X
Ce	+	X	+	+	X
Nd	+	X	+	+	X
Pr	+	X	+	+	X
Sm	+	X	+	+	X
Eu			X		
Dy			X		
Yb			X		
Th		X	X	X	
W	X			X	X
Pb	S		X	+	

*Примечание: M – матричные элементы листа; ++ – часто встречающиеся элементы, обнаруженные в большинстве проб; + – элементы, редко встречающиеся в пробах, S – специфичные элементы, встречающиеся в пробах 1-3х городов и отражающие геохимические особенности исследуемой территории; X – единичные находки; * – элементы, находящиеся не только в матрице листа, но и образующие свои минеральные фазы*

C, O, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca являются матричными элементами, так как входят в структуру клеток тканей листа, вследствие чего встречались во всех образцах с территорий разных городов. Матрица всех исследуемых образцов листьев тополя в различных городах однородна по составу.

Минеральные частицы представлены широким спектром элементного состава, обогащенные чаще всего следующими элементами – Fe, Ti, Cr, Mn Zn и др. Размер частиц в образцах варьирует от нескольких десятков микрон до меньше микрона.

На всех исследуемых территориях зафиксированы разноразмерные микросферулы, состоящие из оксидов железа, алюминия и в разных случаях с примесями марганца, цинка, никеля или меди.

Для микроскопических исследований выбирали минеральные фазы, основываясь на отражающей способности вторичных электронов; порообразующие минералы не рассматривали.

Таблица 6 – Наличие минеральных фаз в городах с алюминиевым производством

Минеральные фазы, содержащие	Город				
	Красноярск	Братск	Саяногорск	Шелехов	Новокузнецк
Al-Si-Fe-O	+	+	+	+	+
Al-F	+	+		+	+
K-Cl		+		+	
Ca-P-F			+		+
Ca-P-F-Fe	+				
Ca-S-O	+		+	+	+
F-Ca	+	+	+	+	+
Na-Al-F	+	+	+	+	
Na-Cl					+
Ti-O		+		+	+
Ti-W-O					+
Cr-Mn-O			+		
Fe-O	+	+	+	+	+
Fe-S	+	+		+	
Fe-Ti-O	+	+	+	+	+
Fe-Ti-Mn-O	+	+		+	
Fe-Ti-Mn-Zn-Pb-O	+				
Fe-Cr-O	+			+	
Fe-Cr-Ti-O	+	+			
Fe-Cr-Ni-O				+	
Fe-Cr-Mn-O		+			
Fe-Cr-Mn-Ni-O		+			
Fe-Mn-O	+	+			+
Fe-Ni-O	+	+		+	
Fe-Ni-S			+	+	+
Fe-Cu-O	+			+	
Fe-Cu-S			+	+	
Fe-Cu-Zn-O	+				
Fe-Cu-Zn-Sb-Ba-O				+	
Fe-Cu-Ba-O					+
Fe-Zn-O	+			+	
Fe-Zn-S					+
Fe-Sn-O					+
Fe-Ba-O		+			
Ni-Fe-F-O				+	

Продолжение таблицы 6

Cu-Zn-O		+			
As-Fe-S					+
As-Co-Fe-S			+		
Zr-Si-O	+	+	+	+	+
Sn-O				+	
Sb-O					+
Ba-S-O	+		+	+	+
РЗЭ(легкие)	+	+	+	+	+
РЗЭ(тяжелые) -Y			+		
W-O	+			+	
Pb-O			+	+	
Pb-S	+				
Pb-Ti-O	+				

Присутствие большого количества соединений железа может обуславливаться его наличием в техногенном сырье, коррозией элементов газоочистного оборудования, которые изготовлены из чугуна и стали и при взаимодействии с серой, выделяющейся при коксовании анодной массы (Куликов, 2004; Баранов и др., 2015), наличием рядом заводов ферросплавов. Соединения Fe и Mn могут быть результатом действия теплоэнергетического комплекса. Такие элементы как Zn, Pb, Cr, Mn, Co, Cu могут накапливаться под воздействием автотранспорта, дорожного и жилищного строительства; содержание высоких концентраций никеля может быть обусловлено и его поступлением в электролит с корректирующими добавками (Головных и др., 2004; Филимонова, 2017). На территории Красноярска свинец является специфическим элементом за счет влияния предприятий по поставке цветного металлопроката для строительных и производственных нужд.

На примере НКАЗ определены размеры зоны негативного влияния алюминиевого производства на окружающую среду: высокие концентрации фтора (153-598 мг/кг сухой массы) обнаружены в массе листьев образцов, взятых в двухкилометровой зоне от завода (рис. 14). Образцы, взятые рядом с заводом, имели высокую концентрацию фтора (1001 мг/кг сухой массы). Растения поглощают фтор из атмосферного воздуха интенсивнее, чем другие токсичные

соединения. Известно, что в условиях повышенного содержания в воздухе фторидных соединений до 80% их количества находится в листьях деревьев (Павлов, 2005). Наименьшая концентрация фтора (7-21 мг/кг сухой массы) определена в пробах, отобранных в жилой зоне в 10 км от завода. Наибольший вред от фтора отмечен в пределах 2 км от источника загрязнения, что согласуется с данными (Павлов, 2005; Franzaring et al., 2007; Янченко и др., 2008; Runova et al., 2012).

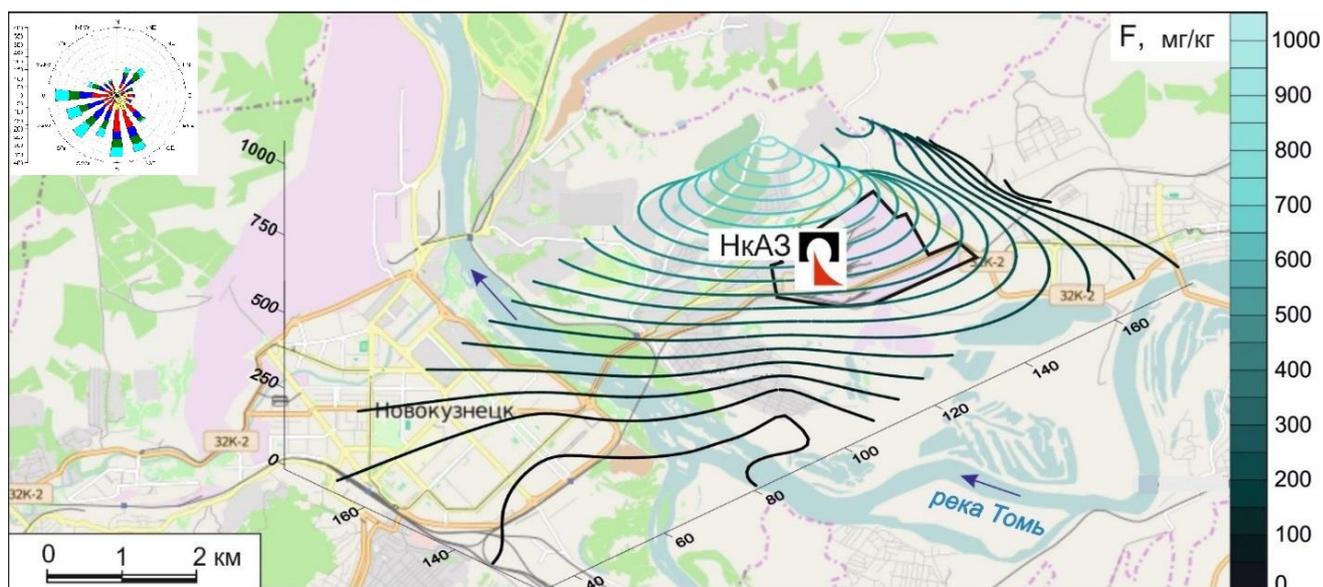


Рисунок 14 – Пространственное распределение концентраций фтора в районе НкАЗ, мг/кг (Yusupov et al., 2021)

В России в алюминиевой промышленности доминирует производство Al с самообжигающимися анодами, или анодами Содерберга. В результате SEM-EDS-исследований на поверхности листьев тополя в зоне влияния таких алюминиевых заводов, как Красноярский алюминиевый (КрАЗ) (рис. 15), Братский алюминиевый (БрАЗ) (рис. 16), Иркутский алюминиевый (ИркАЗ) (рис. 17) обнаружены минеральные фазы, отражающие специфику данной технологии производства. К ним относятся фторид кальция; Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту; Al-F-содержащие частицы; вторичный фторид кальция в устьицах, по составу близкий к флюориту (Дорохова, 2019; Дорохова и Юсупов, 2021). На территории Новокузнецка завод также работает по технологии

Содерберга, однако здесь в зоне влияния НкАЗа на поверхности листьев тополя обнаружены минеральные частицы фторида кальция, Al-F-содержащие частицы и устьица с фторидом и сульфатом кальция (рис. 18) (Дорохова, 2018).

Некоторые различия в составе газопылевых выбросов при одинаковой технологии зависят от качества и вида сырья, способа очистки электролизных газов – нарушениях в технологии очистки или их некачественной деятельности и низкой эффективности.

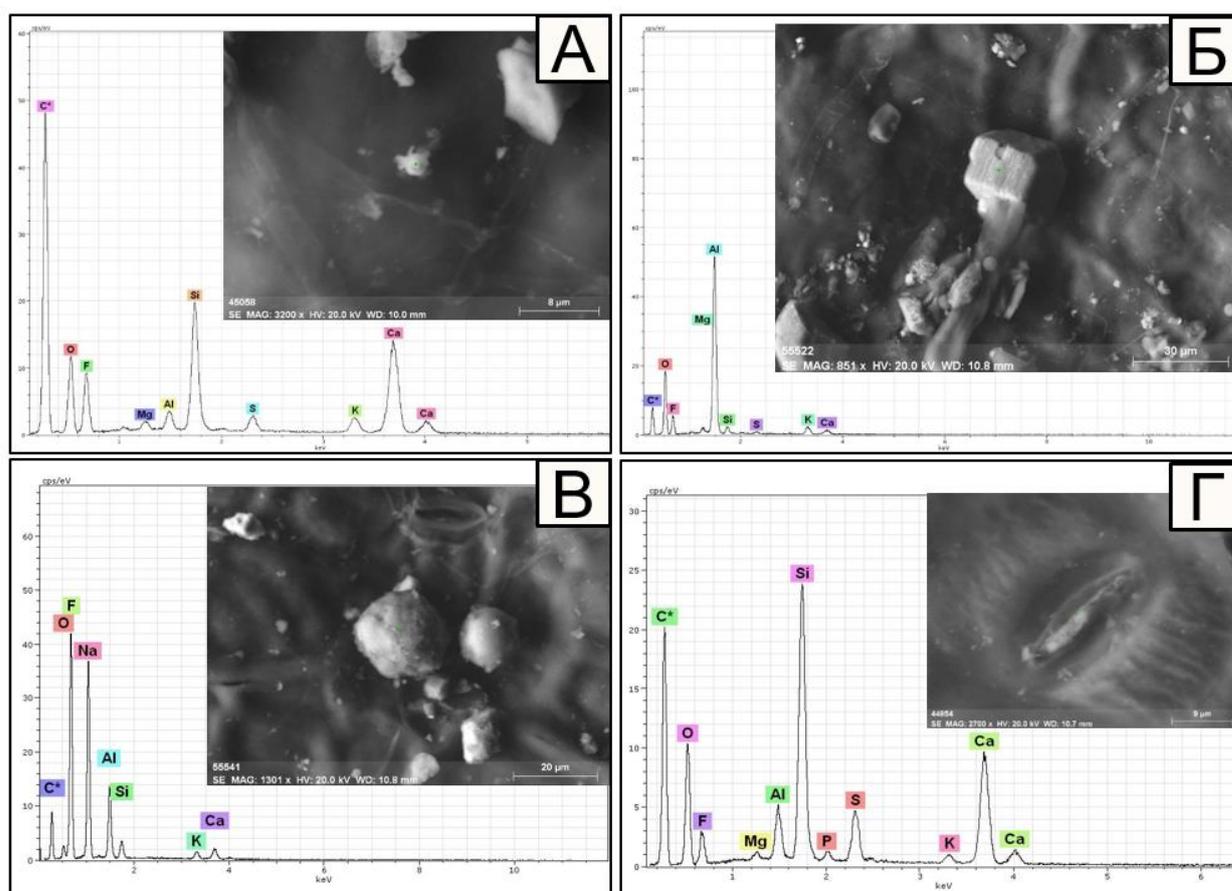


Рисунок 15 – Минеральные фазы на поверхности листа тополя в зоне влияния КрАЗ: а – минеральная фаза фторида кальция; б – Al-F-содержащая минеральная фаза; в – Na-Al-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к криолиту; г – устьице с фторидом кальция, по составу близкого к флюориту

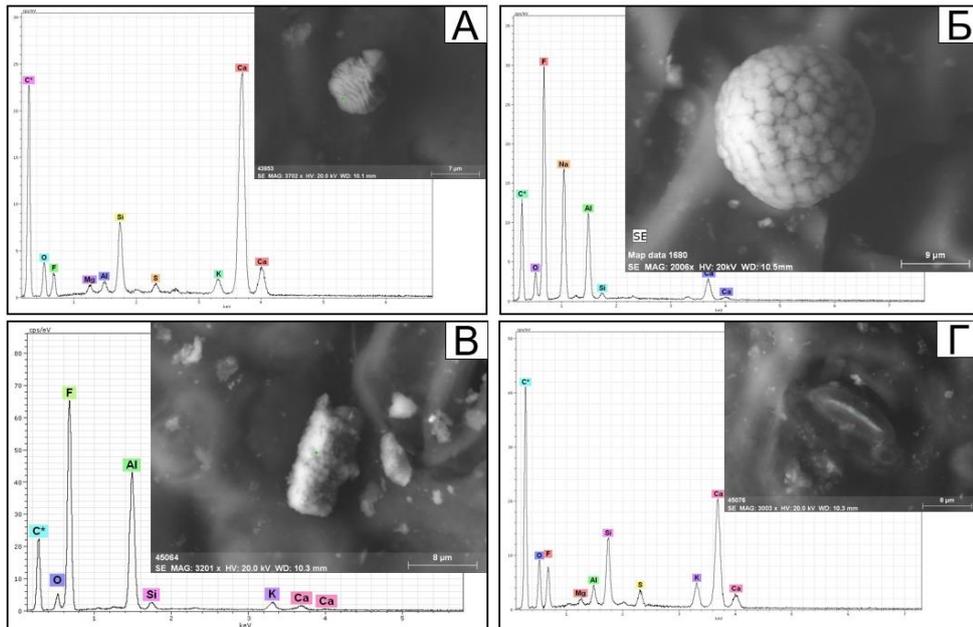


Рисунок 16 – Минеральные фазы на поверхности листа тополя в зоне влияния БрАЗ: а – минеральная фаза фторида кальция; б – Na-Al-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к криолиту; в – Al-F-содержащая минеральная фаза; г – устьице с фторидом кальция, по составу близкого к флюориту

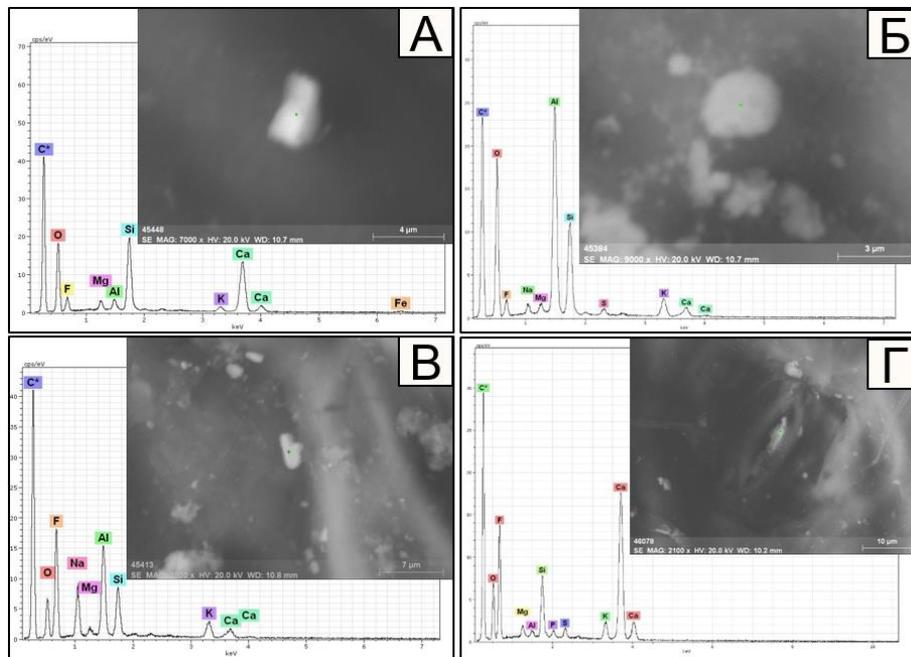


Рисунок 17 – Минеральные фазы на поверхности листа тополя в зоне влияния ИркаЗ: а – минеральная фаза фторида кальция; б – Al-F-содержащая минеральная фаза; в – Na-Al-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к криолиту; г – устьице с фторидом кальция, по составу близкого к флюориту

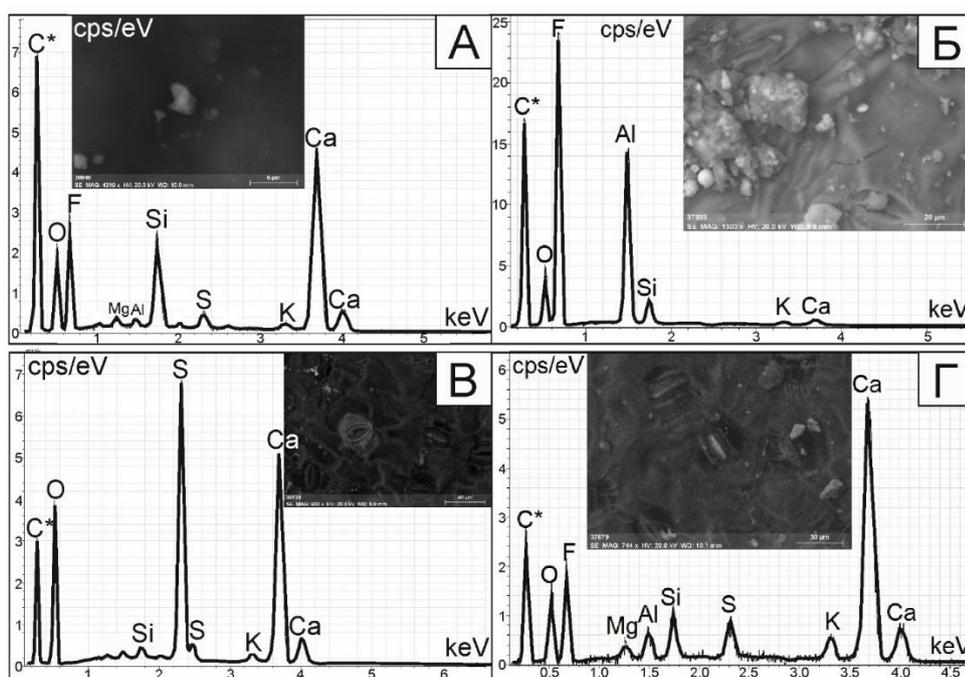


Рисунок 18 – Минеральные фазы на поверхности листа тополя в зоне влияния НкАЗ: а – минеральная фаза фторида кальция; б – Al-F-содержащая минеральная фаза; в – устье с сульфатом кальция, по составу близкого к гипсу; г – устье с фторидом кальция, по составу близкого к флюориту

На Саяногорском алюминиевом заводе (САЗ) используется более экологичная, но вместе с тем и более дорогая технология производства алюминия – обожженные аноды. Здесь на поверхности листьев тополя зафиксировано меньшее количество и разнообразие специфических минеральных фаз. В зоне влияния САЗ обнаружены минеральные фазы фторида кальция (рис. 19) и в единичном случае – Na-Al-F-содержащие минеральная фаза.

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

По данным (Rodriguez et al., 2012), влияние F на листья *Eucalyptus rostrate*, *Populus hybridus* и хвою *Pinus radiata* наиболее заметно проявилось на расстоянии 3500 м от алюминиевых заводов. Газообразные соединения фтора могут перемещаться на значительные расстояния от источника выбросов, но до 15% общего количества фтора выпадает в осадок в радиусе 15 км от алюминиевых

заводов. Мелкодисперсные и газообразные соединения, в зависимости от направления и силы ветра, могут перемещаться на расстояние до 50 км (Янченко и др., 2008), и в почве и вегетативных органах растений могут обнаруживаться высокие концентрации фтора (Runova et al., 2012).

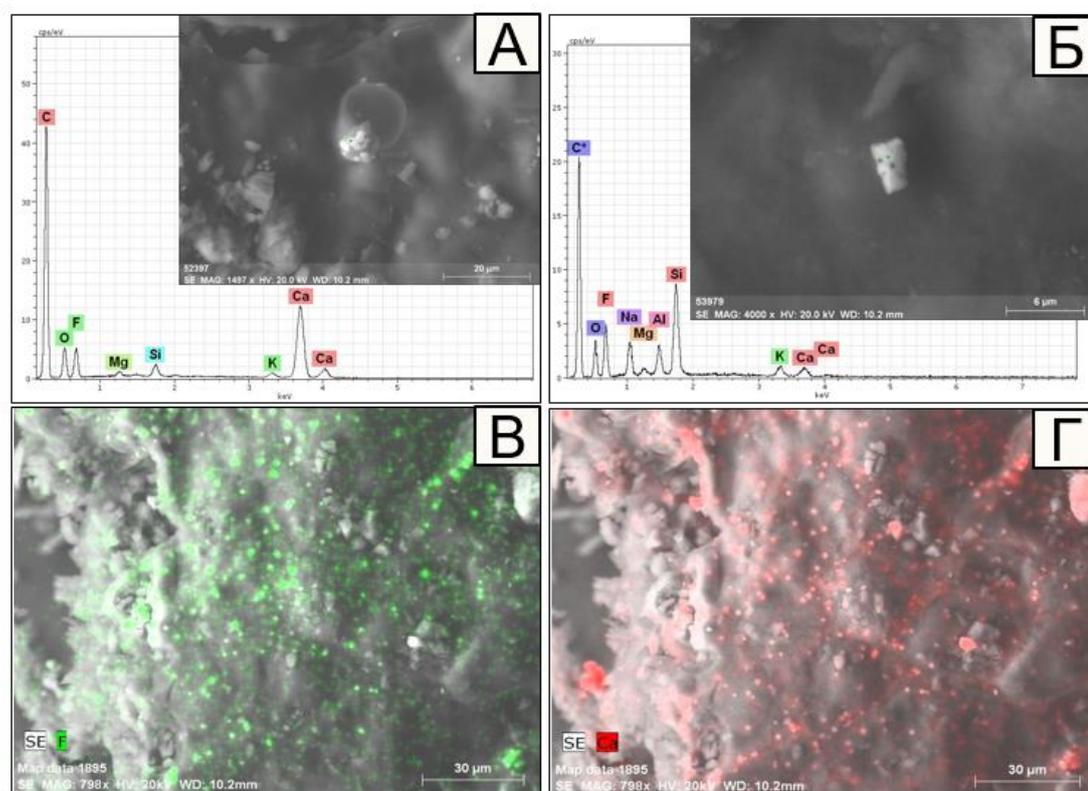


Рисунок 19 – Минеральные фазы, обнаруженные в зоне влияния САЗ алюминиевых производств на поверхности листа тополя: а – минеральная фаза фторида кальция; б – Na-Al-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к криолиту; в, г – распределение F и Ca по поверхности листа

В состав электролита входят Na_3AlF_6 Al_2O_3 (1,5-8%), CaF_2 (1,5-4%), MgF_2 (2-5%), AlF_3 (2,5-5%) (Беляев и Грейвер, 1963; Янко, 2007).

Криолит (Na_3AlF_6) является одним из главных составляющих электролизного расплава (83-85,6%), необходимого для получения первичного алюминия, и главным источником фтора. Он является самым летучим и нестабилен в твердом состоянии и может разлагаться (Гротгейм и Уэлч, 1980; Янченко, 2012).



Данная реакция может привести к образованию очень мелкого материала, поскольку включает быстрое и одновременное формирование двух разных кристаллических веществ. Отмечается, что несмотря на то, что процесс испарения выносит материал в газовой форме, его необходимо рассматривать и как вклад в унос твердого материала, поскольку при выходе из электролизера он конденсируется (Гротгейм и Уэлч, 1980).

В промышленный электролит обычно добавляют избыток фтористого алюминия в отличие от криолита, что выражается в криолитовом отношении – молярное отношение $\text{NaF}:\text{AlF}_3$. Для криолита такое отношение имеет значение 3; электролит с таким соотношением фтористых соединений нейтрален. Электролит промышленных электролизеров обычно характеризуется криолитовым отношением меньше 3. Такие электролиты являются кислыми. Если же криолитовое отношение принимает значение больше 3, т.е. в электролите будет избыток фторида натрия против нормального состава криолита, он будет щелочным. В действительности такое отношение электролитов варьирует в пределах 2,3-2,8 %.; поддержание обеспечивается избытком фтористого алюминия примерно 2,5-5,0 %.

Таким образом, чтобы иметь нужное значение криолитового отношения, в электролит всегда добавляют фтористый алюминий. Последний является очень летучим, а при нагревании на воздухе способен переходить из твердого состояния в газообразное, при этом минуя жидкую фазу.

Фторид кальция является главной добавкой для криолитно-глиноземного расплава. Он используется с целью снижения потерь алюминия и снижения температуры плавления. Другие источники фторидов – это отработанная футеровка, подача глинозема в электролизер, обработка электролизеров, открытый электролит и др. Также твердые фториды могут образовываться и выделяться в то время, когда из электролизной ванны выделяются пары электролита при высокой температуре (960°C), которые в более холодных участках пространства и в воздухе превращаются в твердые аэрозоли и уносятся с отходящими анодными газами. Другим источником может быть механический унос загружаемых солей.

В эпицентре негативного влияния БрАЗа на поверхности листьев тополя обнаружен слой, покрывающий большую часть листа и состоящий преимущественно из алюминия и фтора (рис. 20), что нетипично для листьев.

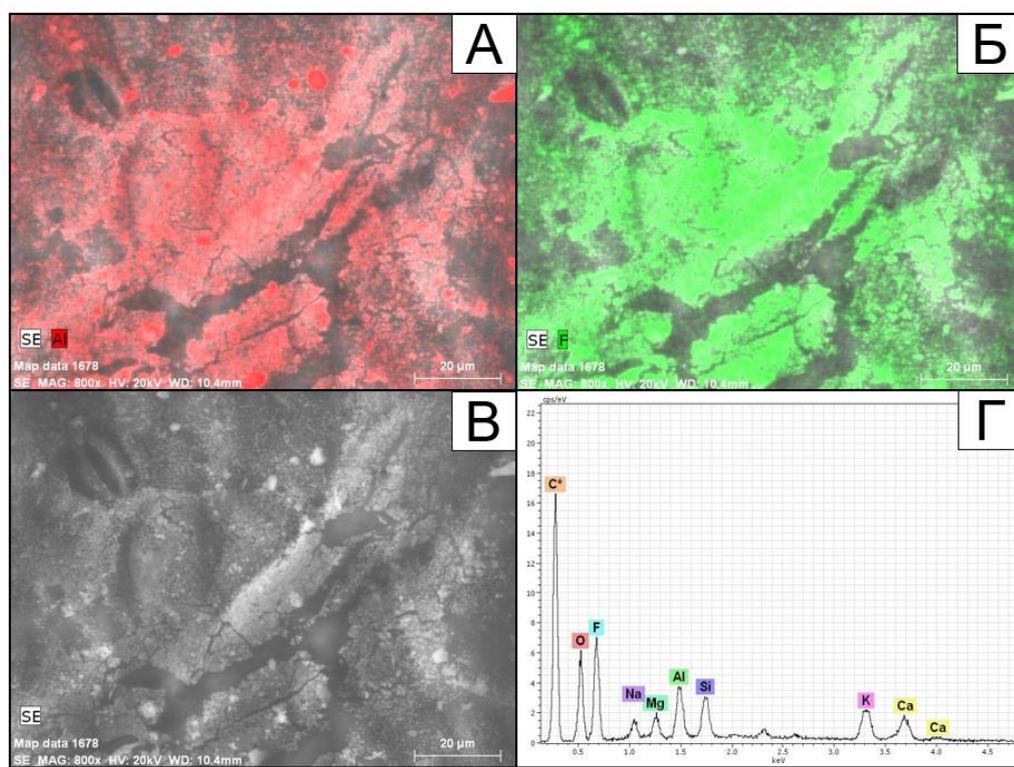


Рисунок 20 – А, Б – распределение Al и F по поверхности слоя, покрывающего лист; В – общий вид фрагмента листа в режиме BSE; Г – энергодисперсионный спектр участка слоя

Наши исследования частично согласуются с работами Янченко с коллегами. По ранее проведенным исследованиям вещественного состава твердого осадка снега и пыли неорганизованного газоотсоса (в зоне влияния БрАЗ) выявлено, что твердый осадок снега содержит оксиды алюминия (корунд и другие формы) и кремния, и криолита, а пыль – то же и хиолит, фторид натрия. Такой состав на расстоянии 3 км от алюминиевого завода – отражение специфики его воздействия (Янченко и др., 2013; Янченко и Яскина, 2014).

Еще одним подтверждением наших результатов является работа (Филимонова, 2017), в которой установлено, что в твердом осадке снежного покрова в зоне влияния БрАЗа преобладают частицы техногенного происхождения: оксиды и силикаты алюминия, оксиды железа, алюминия, а также сульфаты железа.

Однако в данной работе фтор обнаружен только в мелкодисперсных частицах, которые отбирали в районах, прилегающих к алюминиевому заводу. В наших же результатах фтор наблюдается в составе разноразмерных частиц и на большом расстоянии от заводов.

Состав газопылевых выбросов определяют качество и вид сырья, специфика технологии и способ очистки электролизных газов. Так, мокрая газоочистка позволяет лучше улавливать сернистые соединения, сухая – проводить наиболее полную очистку от соединений фтора, но она малоэффективна по отношению к соединениям серы. Несмотря на то, что на заводах преимущественно используется газоочистка мокрая, везде (кроме Братска) наблюдается присутствие сернистого ангидрида. Вероятно, такие различия свидетельствуют о нарушениях в технологии очистки или их некачественной деятельности и низкой эффективности.

В работе (Суходолов и др., 2018) установлено, что уменьшение концентрации элементов (в частности, F) по мере удаления от алюминиевых заводов определяется не мощностью фторсодержащих выбросов, а формами их нахождения в атмосфере, высотой источников организованных и неорганизованных выбросов на различных заводах и другими природными и техногенными факторами. Наши результаты подтверждают эту информацию, так как на значительном удалении от алюминиевых заводов обнаружены преимущественно минеральные фазы фторида кальция, в единичных случаях – Al-F-содержащая и Na-Al-F-содержащая минеральная фаза, по составу близкая к криолиту.

Таким образом, элементный и минеральный составы листьев тополя отражают специфику алюминиевого производства. Нами определены различия в составе твердых выбросов алюминиевых заводов в зависимости от применяемой технологии. На территории большинства заводов обнаружены минеральные фазы фторида кальция, Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту, F-Al-содержащие частицы и вторичный фторид кальция в устьицах, по составу близкий к флюориту.

Исключениями являются Новокузнецкий алюминиевый завод, в зоне влияния которого в устьицах листьев найдены вторичные минеральные фазы гипса и

отсутствуют частицы криолита, и Саянский алюминиевый завод, где на поверхности листьев обнаружены многочисленные частицы фторида кальция и в единичных случаях – Na-Al-F-содержащие минеральные фазы, по составу близкие к криолиту.

ГЛАВА 5 ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ЛИСТЬЯХ ТОПОЛЯ

5.1 Образование фторида кальция

Газообразные соединения фтора выпадают с атмосферными осадками на подстилающую поверхность почвы (Koblar et al., 2011) и оказывают негативное воздействие на растительность (Haidouti et al., 1993; Louback et al., 2016; Kumar et al., 2017), животных (Death et al., 2015) и людей (Fordyce, 2011). Фторид полезен для здоровья человека в следовых количествах ($<1,5$ мг/л), укрепляя апатитовую матрицу зубов и скелетные ткани, однако при длительном пребывании человека в окружающей среде, содержащей значительное количество HF, вызывает флюороз (Rashid et al., 2018). Попадание в организм человека HF приводит также к возникновению мукозита, раздражающе действует на кожу, органы дыхания и разрушает костную систему.

Фтор, даже в небольших количествах, является сильнейшим фитотоксическим загрязнителем (Baunthiyal and Ranghar, 2014; Baunthiyal and Sharma, 2014; Panda, 2015; Kumar et al., 2017; Rodrigues et al., 2017; Anjos et al., 2018). Например, сернистый газ оказывает видимое влияние на растения при концентрации 1 ppm, а влияние фтора заметно даже при 0,001 ppm. Из загрязненной почвы фтор поступает в надземные части растения через корни, а из воздуха поглощается листьями. Фтор может осаждаться на поверхность растения в виде пылевых частиц твердых фторидов (AlF_3 , Na_3AlF_6 и др.) или проникать через устьица внутрь растительной клетки в газообразной форме (Rodrigues et al., 2017). Из атмосферного воздуха фтор поглощается растениями более интенсивно, чем другие поллютанты (Smith, 1988). Фториды не участвуют в метаболизме растений, и независимо от того, каким образом ионы фтора попадают в растения, они вызывают аналогичные повреждения.

Многими исследователями описаны результаты фтористого загрязнения на растения (Jha et al., 2009; Rodrigues et al., 2017; Rodríguez et al., 2020) – появление хлороза, в дальнейшем ткани растений высыхают, меняют цвет и становятся

некротическими. F и фторсодержащие соединения отрицательно влияют на рост и развитие растений. Они изменяют проницаемость мембран растительных клеток (Rodrigues et al., 2017, 2018a, 2018b; Kumar et al., 2017), вызывают анатомические и ультраструктурные изменения клеток (Fornasiero, 2001), нарушая метаболические процессы, связанные с фотосинтезом (Baunthiyal and Ranghar, 2014; Baunthiyal and Sharma, 2014; Ballantyne, 1991; Reddy and Kaur, 2008), дыхание (Kumar et al., 2017), углеводный обмен (Divan Junior et al., 2007), белки (Gupta et al., 2009), синтез некоторых ферментов (Ram et al., 2014) и др. Один из первых «симптомов» воздействия фтора – изменение окраски молодого края листа: поврежденные части становятся коричневыми и зачастую отделяются от зеленой части листовой пластинки темно-коричневой, красно-коричневой или пурпурной полосой (Fornasiero, 2001).

Еще одним признаком воздействия соединений фтора на растения является хлороз пластинки с последующим отмиранием поврежденных частей (некроз). Видимые признаки хлороза и некроза на листьях деревьев – первые, наиболее важные и наиболее частые симптомы воздействия высоких доз фторидов ($> 0,01$ мг/м³). Низкие концентрации фтора (0,0001-0,0002 мг м-3) в клетках растений вызывают метаболические изменения, характерные для стареющих растений. На сегодняшний день точные механизмы поглощения соединений фтора в клетках еще полностью не изучены (Yadu et al., 2016).

Нами были обнаружены инвазивные микроотверстия в эпидерме листьев тополей (рис. 21), что является свидетельством влияния завода (Дорохова, 2018a). Диаметр ожоговых некротических пятен равен 1 – 2 мм (рис. 21 А), а микроотверстий, расположенных в их эпицентре, – ~60 мкм (рис. 21 В, С). Концентрация фтора на краях инвазивных микроотверстий достигала 18 масс. %, на периферии некротических участков – менее 1 масс. %. Для образцов, расположенных вне зоны влияния НкАЗа, наличие фтора в таком количестве не обнаружено. Это указывает на воздействие фторсодержащих выбросов, поступающих с завода.

Существуют данные о том, что физиологически активный кальций может детоксифицировать фторид путем образования с ним стабильных комплексов, тем самым делая фторид неактивным (Ramagopal et al., 1969). Этот процесс может привести к дефициту физиологически активного кальция в тканях растения (Leese et al., 1986). В эксперименте с использованием растворимых солей фтора воздействовали на таллом водоросли (*Chara fragilis*). С помощью рентгеновской кристаллографии было доказано образование кристаллов CaF_2 . Их число возрастало с увеличением концентрации фтора за счет присутствия в тканях карбоната кальция (CaCO_3).

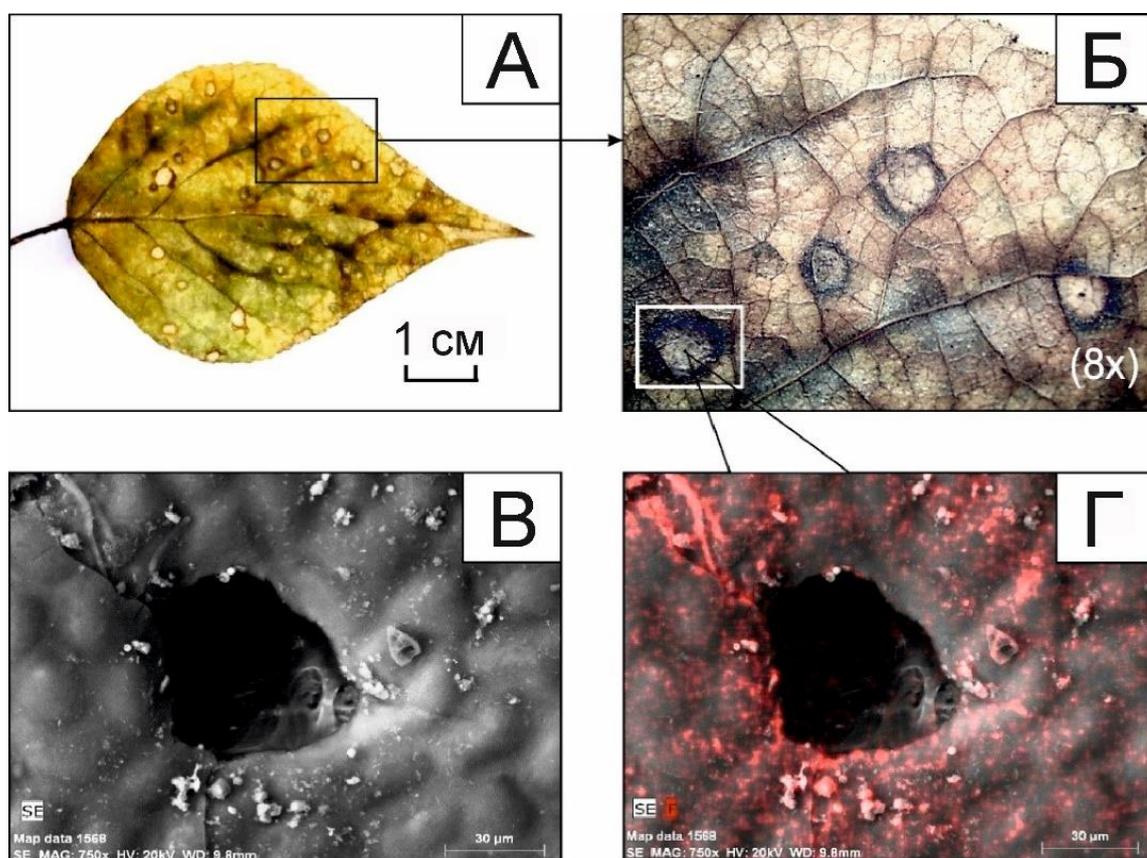


Рисунок 21 – Проявление хлороза (А) и некроза (Б-Г) на листьях тополя как реакция на химическое воздействие зоне влияния НкАЗа (Yusupov et al., 2021)

Известно, что кальций обеспечивает защитный эффект благодаря взаимодействию $\text{Ca} - \text{F}$ в растительных тканях (Levy and Strauss, 1973). Следовательно, представляется возможным использовать зеленые растения как биоиндикаторы фторидного загрязнения либо в целях фиторемедиации для

удаления F из почвы и воды (Rodriguez et al., 2012; Baunthiyal and Ranghar, 2015; Ram et al., 2014). Последнее означает, что у растений есть механизмы для детоксикации F. Но процесс детоксикации соединений фтора клетками растений изучен недостаточно. Практически не исследованы механизмы устойчивости тополя к воздействию HF на биохимическом и ультраструктурном уровне. Исследования, связанные с анатомией клеток и тканей, могут способствовать пониманию способов, с помощью которых растение на физиологическом и биохимическом уровне способствует детоксикации F.

В результате SEM-EDS-исследований в устьицах листьев тополя, отобранных в зоне влияния алюминиевого завода, обнаружены минеральные фазы фторида кальция (рис. 22), по составу близкие к флюориту – CaF₂. Это проявление воздействия на листья аэрозолей фтористого водорода.

Флюорит в устьицах образовался в результате взаимодействия фтористоводородной кислоты с катионами кальция, в избытке содержащимися в транспирационной влаге листа (Глазовская, 1988). Этот процесс можно показать на примере реакций диссоциации фтористоводородной кислоты (1) и химического соединения (2):



Образование фторида кальция в устьицах листа тополя происходит по следующей схеме: газообразный фторид водорода из атмосферы в виде аэрозоля осаждается и накапливается на поверхности листа; далее при его контакте с атмосферными осадками, туманом или росой образуется фтороводородная кислота, которая взаимодействует с катионами кальция в присутствии углекислого газа и воды в устьицах, и в результате образуется слабо растворимый вторичный минерал – фторид кальция (Дорохова и Ильенок, 2018).

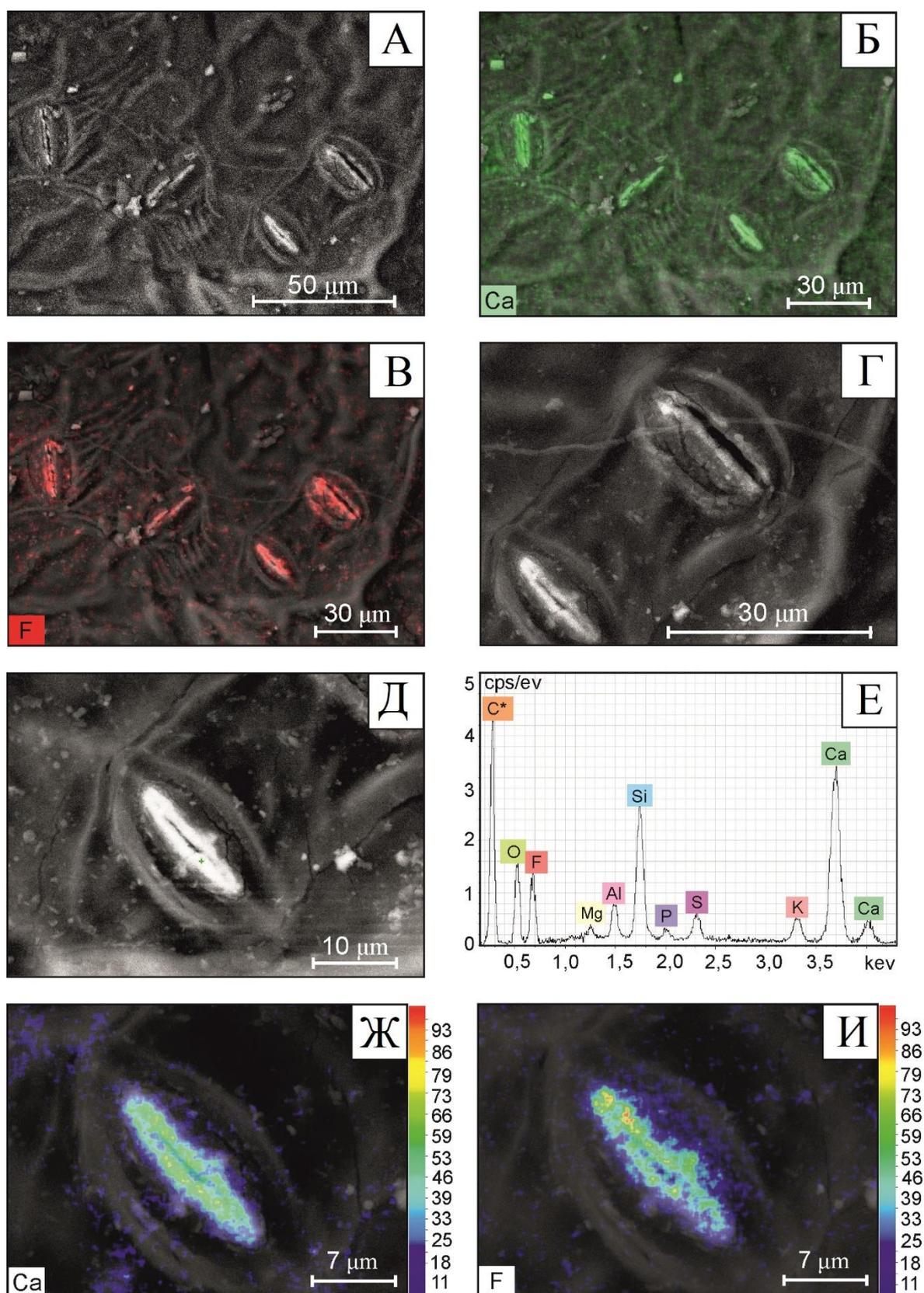


Рисунок 22 – Минеральная фаза фторида кальция в устьицах листьев тополя (Yusupov et al., 2021): А, Г, Д – общий вид; Б, В, Ж, И – распределение кальция и фтора в устьицах листа; Е – энергодисперсионный спектр (С, О, Si, Mg, Al, P, К – матричные элементы)

Для реакции образования флюорита приведен расчет термодинамических параметров (ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0) в интервале температур $T = 0 - 50$ °C, с шагом 10 °C:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298.15}^0 + \Delta C_{p,298.15}(T - 298.15), \quad (3)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298.15}^0 + T \Delta C_{p,298.15} \ln \frac{T}{298.15}, \quad (4)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (5)$$

$$\Delta H_{298.15}^0 = \Delta H_{f,298.15}^0[\text{CaF}_2] - (2 \cdot \Delta H_{f,298.15}^0[\text{F}^-] + \Delta H_{f,298.15}^0[\text{Ca}^{2+}]), \quad (6)$$

$$\Delta S_{298.15}^0 = S_{298.15}^0[\text{CaF}_2] - (2 \cdot S_{298.15}^0[\text{F}^-] + S_{298.15}^0[\text{Ca}^{2+}]), \quad (7)$$

где справочные значения $S_{298.15}^0$, $\Delta H_{f,298.15}^0$, $C_{p,298.15}$ продуктов и исходных веществ реакции: $\Delta H_{f,298.15}^0$ (kJ/mol) (Robie and Hemingway, 1995), $S_{298.15}^0$ (J/mol·K) (Robie and Hemingway, 1995), $C_{p,298.15}$ (J/mol·K) (Мищенко и др., 1974) для Ca^{2+} (aq. ion) – -543.0 ± 1.0 , -56.2 ± 1 , 26.28 соответственно; для F^- (aq. ion) – -335.4 ± 0.7 , -13.8 ± 0.8 , 20.79 соответственно; для CaF_2 (s) – -1228.0 ± 2.0 , 68.9 ± 0.3 , 67.03 соответственно.

Расчет константы равновесия реакции образования фторида кальция (K_p):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{eq}, \quad (8)$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}, \quad (9)$$

Расчет минимально необходимого содержания химических элементов в растворе:

$$K_{eq} = \frac{1}{K_{st}} = \frac{[\text{CaF}_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2} = \frac{1}{s(2s)^2} = \frac{1}{4s^3}, \quad (10)$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1}{4K_{eq}}}, \quad (11)$$

где $[\text{Ca}^{2+}] = s$, $[\text{F}^-] = 2s$, $[\text{CaF}_2] = 1$.

Результаты расчетов приведены в таблице 7.

Согласно результатам термодинамического расчета, реакция образования флюорита может протекать самопроизвольно в интервале температур от 0 до 50 °C.

Таблица 7– Результаты расчетов термодинамических параметров образования флюорита в интервале температур 0-50 °С, с шагом 10 °С (Yusupov et al., 2021)

Параметры	Т, °С						
	0	10	20	25	30	40	50
ΔH_f^\ominus , kJ / mol	-14.18	-14.19	-14.20	-14.20	-14.20	-14.21	-14.22
ΔS_f^\ominus , J / mol · К	152.77	152.74	152.71	152.70	152.69	152.66	152.63
ΔG_f^\ominus , kJ / mol · К	-55.91	-57.44	-58.96	-59.73	-60.49	-62.02	-63.54
K_{eq}	$4.91 \cdot 10^{10}$	$3.94 \cdot 10^{10}$	$3.21 \cdot 10^{10}$	$2.91 \cdot 10^{10}$	$2.65 \cdot 10^{10}$	$2.21 \cdot 10^{10}$	$1.87 \cdot 10^{10}$
$\lg(K_{eq})$	10.69	10.60	10.51	10.46	10.42	10.34	10.27
[Ca ²⁺], mol / L	0.00017	0.00019	0.00020	0.00020	0.00021	0.00022	0.00024
[F ⁻], mol / L	0.00034	0.00037	0.00040	0.00041	0.00042	0.00045	0.00047
$\lg[Ca^{2+}]$	-3.76	-3.73	-3.70	-3.69	-3.67	-3.65	-3.62
$\lg[F^-]$	-3.46	-3.43	-3.40	-3.39	-3.37	-3.35	-3.32

Полученные нами результаты по накоплению фтора в листьях тополя и микроскопические исследования повреждений листьев, вызванных фторсодержащими соединениями, а также формирование в устьицах листьев минеральной фазы фторида кальция, как механизма иммобилизации ионов фтора, служат обоснованиями использования тополя в качестве индикаторного растения при мониторинге загрязнений, поступающих с выбросами алюминиевых заводов.

5.2 Образование сульфата кальция

Производство алюминия сопровождается выбросами в атмосферу газообразного диоксида серы. Он токсичен и вызывает хлороз и некроз у растений (Rinne et al., 2010), также он повреждает растения, снижая их рост и нарушая различные физиологические и метаболические процессы (Agrawal et al., 2006). Главными источниками серы в производстве алюминия являются вторичный криолит, глинозем и анодная масса, поступающая в электролит. В результате использования нефтекоса для получения анодной массы с наиболее высокими содержаниями серы, в процессе газоочистки образуются сульфаты, в растворах

газоочистки вырастает содержание сульфат ионов, что приводит к их осаждению при получении криолита.

Исследования позволили обнаружить, что в зоне влияния алюминиевого завода происходит замещение устьиц листьев тополя новообразованным минералом – сульфатом кальция (рис. 23). Механизм его образования в устьицах листа тополя следующий: в результате неполной сероочистки с отходящими газами электролизного производства в атмосферу поступает диоксид серы, который взаимодействует с атмосферными осадками, туманом или росой с последующим образованием слабой сернистой кислоты (12):

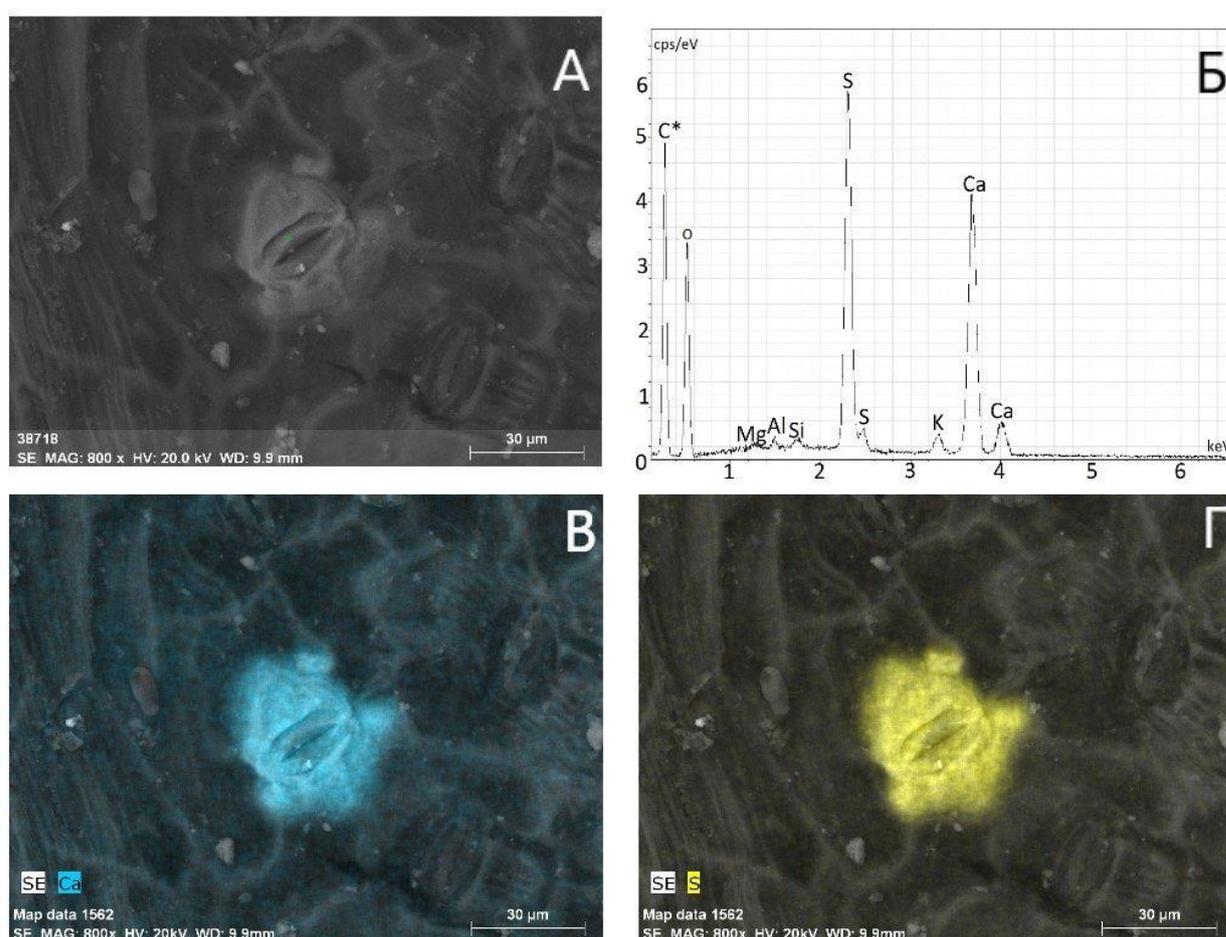
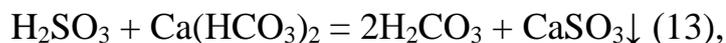
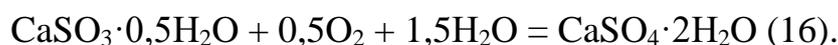
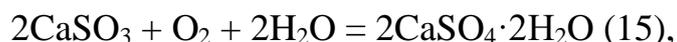


Рисунок 23 – А – устьице листа тополя, замещенное сульфатом кальция; Б – энергодисперсионный спектр; В, Г – распределение кальция и серы соответственно (Дорохова, 2018б)

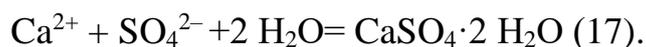
На поверхности листа сернистая кислота реагирует с гидрокарбонатом и карбонатом кальция, которые содержатся в транспирационной влаге устьица листа (см. раздел 5.3). В результате такого взаимодействия образуется сульфит и бисульфит кальция (13,14):



Эти соединения в дальнейшем окисляются в двуводный сульфат кальция (15, 16) (Дорохова, 2018):



Другой путь образования гипса – превращение сернистой кислоты в серную в атмосфере, с последующим ее взаимодействием с катионами кальция в устьицах листа по уравнению (17):



5.3 Биогеохимический кальциевый барьер

В проводящих тканях листа тополя обнаружено большое количество фитолитов карбоната кальция (рис. 22). Наличие карбоната кальция подтверждает механизмы образования флюорита и сульфата кальция. Фитолиты представляют собой монокристаллы ромбоэдрической формы с размером граней 12 мкм (рис. 24 А, В, Г). Форма и состав характерны для кальцита. По результатам рентгеноспектрального анализа (РСА) данные минералы (рис. 25) имеют следующий элементный состав (масс. %): Са – $39,18 \pm 0,96$; О – $59,18 \pm 7,48$; Mg – $0,15 \pm 0,04$; Al – $0,58 \pm 0,06$; Si – $0,21 \pm 0,04$; К – $0,7 \pm 0,06$. Эти кристаллы заполняют всю проводящую систему листа.

Поскольку устьица растений играют главную роль в газообмене между внешней и внутренней средами листа, то именно в них на пути фторида водорода и диоксида серы возникает биогеохимический кальциевый барьер, который уменьшает проникновение этих токсичных соединений в важные органоиды клеток листа.

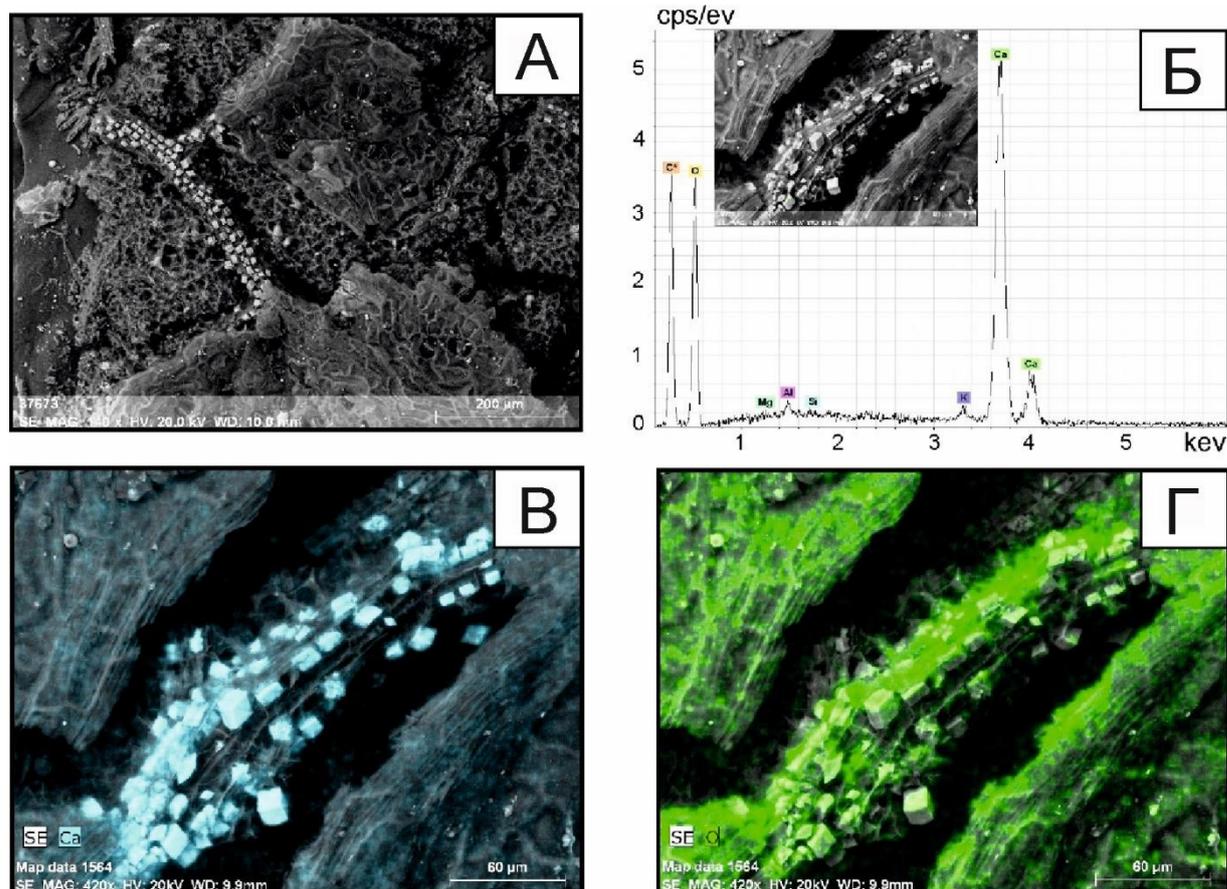


Рисунок 24 – Результаты SEM-EDS-анализа: кристаллы кальцита в проводящей системе листа: А – общий вид; Б – энергодисперсионный спектр; В, Г – распределение кальция и кислорода (Yusupov et al., 2021)

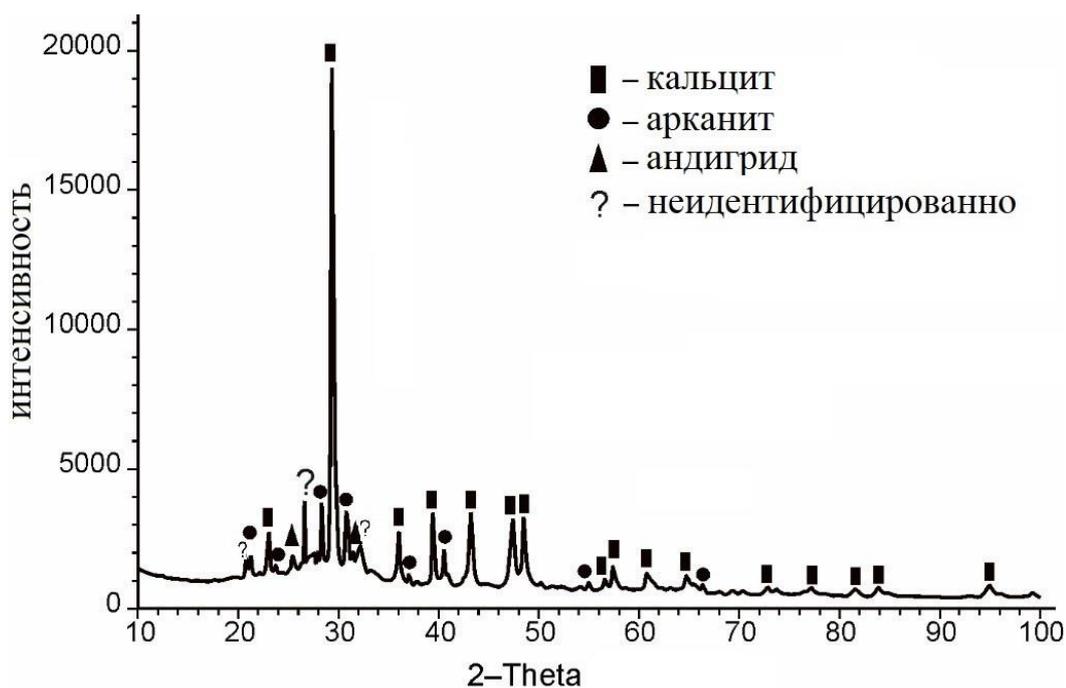
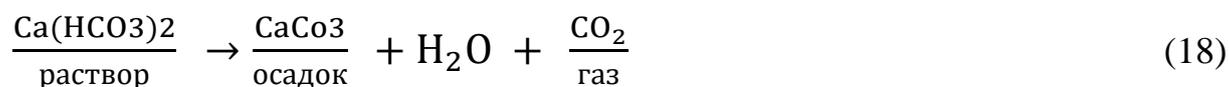


Рисунок 25 – Результаты РСА-анализа в листьях тополя (Yusupov et al., 2021)

Часть влаги на поверхности листа расходуется на транспирацию, где присутствуют ионы HCO_3^- и Ca^{2+} . Источник появления кальцита, – вероятно, различные обменные реакции: физико-химические, биогеохимические. Также кальцит может выпадать из растворов на термодинамических и биогеохимических барьерах. При нарушении карбонатного равновесия в связи с повышением температуры, происходит выделение части растворенного CO_2 в атмосферу и осаждение из растворов кальцита, поскольку при повышении температуры уменьшается растворимость CO_2 .

Нарушение карбонатного равновесия может быть также результатом поглощения из раствора CO_2 фотосинтезирующими организмами. В природных водах содержание растворенного $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ близко к насыщению, и в случае нарушения карбонатного равновесия гидрокарбонат кальция, находящийся в растворе, переходит в CaCO_3 , при этом освобождающаяся углекислота улетучивается, а кальций выпадает в осадок (18):



Ниже приведены расчеты термодинамических параметров, доказывающих возможность образования фитогенного кальцита (табл. 8).

Таким образом, в проводящей системе листа существует большое количество включений минеральных форм кальция. Кальций играет важную физиологическую роль для сосудистых растений. С помощью кальция в них регулируются многие процессы: от развития растения до адаптивных реакций; он необходим для нормального функционирования мембран и играет важную роль в их проницаемости. Так, если растение произрастет в среде с недостатком кальция, увеличивается проницаемость мембран и они перестают быть барьером; уменьшается интенсивность транспирации, снижается устойчивость к неблагоприятным условиям (Hodges, 1976; Кузнецов и Дмитриева, 2005); доказано его участие в открытии–закрытии устьиц (Inoue et al., 2010; Chen et al., 2013). Поступление кальция в растение осуществляется в ионной форме Ca^{2+} через корневые волоски из почвы. Анопластный транспорт Ca оказывает влияние на

транспирацию, что может привести к избыточному поступлению элемента к наземной части растения (White, 2000). Кальций накапливается в старых частях растения и не способен к реутилизации.

Таблица 8 – Результаты расчетов термодинамических параметров образования кальцита в интервале температур 0-50 °С, с шагом 10 °С (Yusupov et al., 2021)

Параметры	T, °C						
	0	10	20	25	30	40	50
ΔH_T° , kJ / mol	35.23	35.58	35.93	36.10	36.27	36.62	36.97
ΔS_T° , J / mol • K	231.84	233.10	234.31	234.90	235.48	236.61	237.71
ΔG_T° , kJ / mol • K	-28.10	-30.43	-32.76	-33.94	-35.11	-37.47	-39.84
K_{eq}	$2.36 \cdot 10^5$	$4.10 \cdot 10^5$	$6.88 \cdot 10^5$	$8.82 \cdot 10^5$	$1.12 \cdot 10^6$	$1.78 \cdot 10^6$	$2.76 \cdot 10^6$
$\lg(K_{eq})$	5.37	5.61	5.84	5.95	6.05	6.25	6.44
$[Ca^{2+}]$, mol / L	0.010	0.0085	0.0071	0.0066	0.0061	0.0052	0.0045
$[HCO_3^-]$, mol / L	0.020	0.017	0.014	0.013	0.012	0.010	0.0090
$\lg[Ca^{2+}]$	-1.99	-2.07	-2.15	-2.18	-2.22	-2.28	-2.35
$\lg([HCO_3^-])$	-1.69	-1.77	-1.85	-1.88	-1.92	-1.98	-2.05

Большинство авторов согласны с тем, что кальцит возникает в результате взаимодействия карбоната или бикарбоната с кальцием в щелочных условиях. Но процесс, с помощью которого CO_2 выделяется или поглощается для достижения этой цели, не ясен.

Две основные формы карбоната кальция, обнаруженные в растениях, – это ромбоэдрический кальцит и ромбический арагонит. Причины преобладания той или иной формы у растений (смеси редки) не ясны, но по имеющимся данным наиболее вероятно, что основным фактором является температура (Lowenstam, 1954). Однако наличие именно кальцита и возможность его образования доказана в данном исследовании разными методами анализа, а также термодинамическими расчетами.

Таким образом, можно сделать вывод, что совместное нахождение трех минеральных фаз в листьях тополя (флюорита – в устьицах, кальцита – в проводящих тканях) не случайно и взаимосвязано. Одним из механизмов,

обеспечивающих устойчивость растений к токсическим веществам, является иммобилизация токсикантов в труднорастворимые неорганические соединения, не участвующие в физиологических процессах. Образование кристаллов CaF_2 может быть одним из механизмов устойчивости *Populus balsamifera* к воздействию газообразных соединений фтора и серы.

В процессе взаимодействия ионов кальция из внутреннего источника с фтористым водородом или с соединениями серы из внешнего источника в устьичном аппарате листьев возникает фитохимический кальциевый барьер для осаждения и нейтрализации токсичных компонентов. Поскольку ионы кальция изнутри взаимодействуют с фтористым водородом снаружи растения – в устьичном комплексе – фитохимический кальциевый барьер накапливает и нейтрализует фторид. Условием, обеспечивающим барьер в устьице листа, является высокая концентрация кальция, что было замечено, когда мы обнаружили многочисленные фитолиты кальцита в проводящих тканях листьев тополя.

Поскольку в настоящее время полная технологическая очистка выбросов алюминиевой промышленности невозможна, растения принимают значимое участие в улавливании токсичных соединений из биосферы. В работе нами показано, что листья тополя благодаря биогеохимическому кальциевому барьеру выполняют исключительно важную средоочищающую функцию – нейтрализуют кислотообразующие компоненты выбросов, содержащиеся в приземном воздухе, в инертные минералы (фтористый водород во флюорит, а диоксид серы – в сульфат кальция).

ГЛАВА 6 БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ВЛИЯНИЯ УРАНОДОБЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ПРИЛЕГАЮЩИЕ ТЕРРИТОРИИ

Индикаторные элементы уранодобывающей промышленности исследовали на примере г. Краснокаменска. Частота встречаемости элементов в минеральных частицах в листьях тополя исследуемого населенного пункта представлена в табл. 9, специфическим элементом здесь является, главным образом, уран.

Таблица 9 – Частота встречаемости химических элементов, образующих минеральные фазы в листьях тополя на территории Краснокаменска

Элемент	Частота встречаемости	Элемент	Частота встречаемости
C	M	Fe	++
O	M	Zn	X
Mg	M	Y	X
Al*	M	Zr	+
Si*	M	Ba	+
P*	M	La	++
S*	M	Ce	++
Cl*	M	Nd	++
K*	M	Pr	++
Ca	M	Sm	++
F	X	W	X
Ti	++	Th	++
Cr	++	U	S
Mn	+		

*Примечание: M – матричные элементы листа; ++ – часто встречающиеся элементы, обнаруженные в большинстве проб; + – элементы, редко встречающиеся в пробах; S – специфические элементы, встречающиеся в пробах 1-3 городов и отражающие геохимические особенности исследуемой территории; X – единичные находки; * – элементы, находящиеся не только в матрице листа, но и образующие свои минеральные фазы*

Элементный состав находит отражение в минеральных фазах, обнаруженных на поверхности листьев тополя: Al-Si-Fe-O; Ti-Fe-U-O; Fe-O; Fe-S; Fe-Ti-O; Fe-Cr-O; Fe-Mn-O; Fe-Zn-O; Zr-Si-O; Ba-S-O; PЗЭ(легкие); Ce-Fe-Mn-O; W-O; Th-Ti-Fe-P-O; U-O. Минеральные фазы, в свою очередь, свижаютельствуют о

наличии действующих предприятий и их технологий – в данном случае уранодобывающей промышленности.

Расчет статистических параметров содержания элементов в золе листьев тополя на территории селитебной и промышленной зоны г. Краснокаменска представлен в табл. 10.

Таблица 10 – Статистические параметры среднего содержания элементов в золе листьев тополя (мг/кг) в промышленной и селитебных зонах г. Краснокаменска

	Промышленная зона					Селитебная зона				
	Мода	Медиана	Минимум	Максимум	КВ	Мода	Медиана	Минимум	Максимум	КВ
Na	615,42	456,06	315,62	1568,19	68	1400,25	843,86	296,64	4316,54	85
Ca	145214,86	147484,42	113523,30	168192,33	12	141312,64	141871,46	114088,13	164704,92	9
Sc	0,21	0,20	0,13	0,38	38	0,39	0,32	0,17	1,38	71
Cr	0,53	0,35	0,18	1,94	109	4,98	1,30	0,35	60,23	280
Fe	710,47	685,93	353,09	1548,77	53	1436,54	1116,80	462,81	5282,24	72
Co	6,70	6,79	4,13	9,09	26	12,33	9,41	4,66	40,41	72
Zn	1242,95	1156,02	445,82	2379,22	66	965,52	901,39	363,61	1828,23	52
As	1,39	1,34	0,69	2,94	50	2,05	1,32	0,20	12,02	129
Br	51,97	43,15	17,98	102,90	59	119,65	48,32	13,18	953,36	183
Rb	42,00	35,70	19,56	104,16	62	30,78	31,63	11,27	60,98	45
Sr	2061,90	1857,59	1506,82	2931,91	26	1343,50	1311,16	867,79	1739,61	19
Ag	0,15	0,15	0,15	0,15	0	0,15	0,15	0,15	0,15	0
Sb	0,47	0,14	0,02	2,13	159	0,17	0,13	0,00	0,57	99
Cs	23,37	6,13	0,38	110,59	166	2,01	0,38	0,03	27,11	313
Ba	205,25	218,02	107,05	294,60	27	184,97	190,94	107,73	259,22	22
La	1,86	1,53	1,07	2,95	36	1,80	1,56	0,82	4,84	50
Ce	4,02	3,52	1,63	7,21	50	3,67	3,04	0,50	10,16	57
Nd	0,92	0,45	0,45	3,72	125	1,51	0,66	0,45	6,56	110
Sm	0,02	0,02	0,02	0,02	7	0,23	0,22	0,02	0,60	73
Eu	0,03	0,03	0,00	0,06	64	0,04	0,03	0,00	0,13	81
Tb	0,02	0,02	0,01	0,06	77	0,02	0,01	0,01	0,08	84
Yb	0,10	0,11	0,03	0,18	53	0,12	0,09	0,03	0,28	69
Lu	0,01	0,01	0,00	0,02	88	0,01	0,01	0,00	0,05	79
Hf	0,16	0,15	0,10	0,25	28	0,19	0,18	0,04	0,39	50
Ta	0,01	0,01	0,01	0,02	79	0,02	0,01	0,00	0,08	101
Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00	25
Th	0,61	0,59	0,33	1,06	34	0,62	0,48	0,26	1,97	67
U	4,54	3,95	1,27	12,16	80	1,27	0,61	0,12	5,93	128

В промышленной зоне в золе листьев тополя установлено максимальное содержание урана –12,2 г/т, что превышает региональный фон более, чем в 80 раз

(по неопубликованным данным Д.В. Юсупова). В селитебной зоне максимальное значение достигало 5,9 г/т, превышая региональный фон в 40 раз.

Значение Th/U отношения в золе листьев на территории г. Краснокаменска <1 , что свидетельствует об эмиссии урана в окружающую среду, вызванной добычей и первичной переработкой урановых руд (Юсупов и др., 2016; Дорохова и Силенко, 2017).

Коэффициент вариации показывает степень рассеивания концентрации элементов в исследуемой выборке относительно среднего значения (Беус и Григорян, 1975). Так, в промышленной зоне у урана выборка классифицируется как сильно неоднородная, а в селитебной – как крайне неоднородная.

С помощью кластерного анализа (рис. 26) выявили наиболее сильные корреляционные связи элементов и получили группы элементов с наивысшими значениями сходства (парных коэффициентов корреляции Пирсона r). Для приведения значений к одному уровню была осуществлена стандартизация. В качестве дистанционного коэффициента взяли $1 - \text{пирсон } r$ и использовали метод Варда.

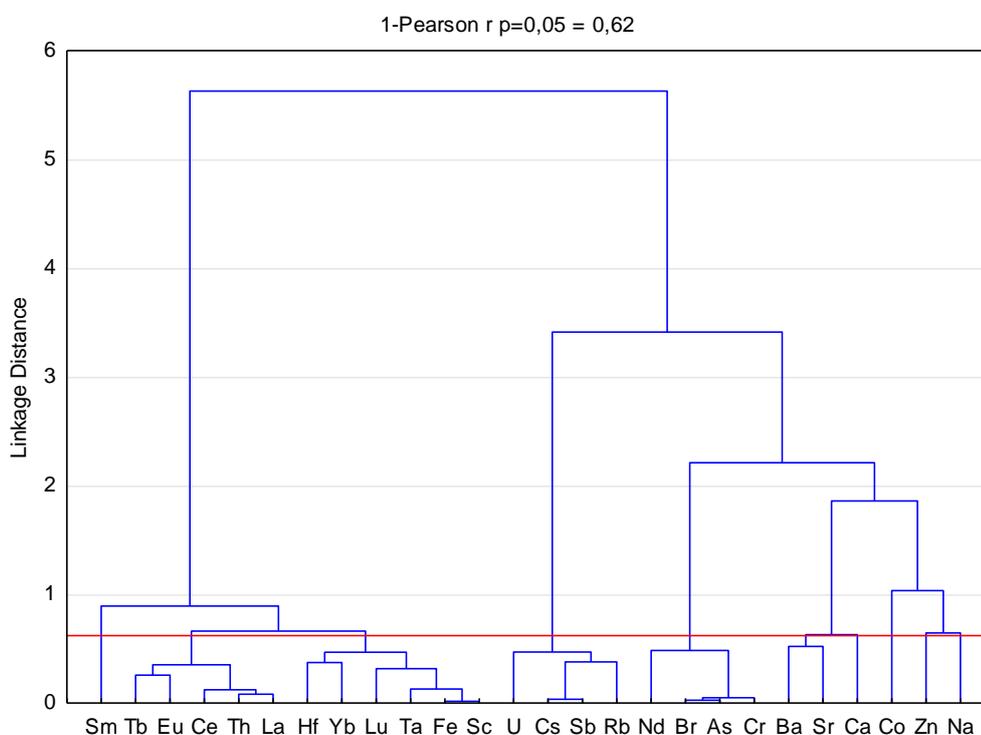


Рисунок 26 – Дендрограмма корреляционной матрицы химических элементов в золе листьев тополя на территории г. Краснокаменка

В работе использовали факторный анализ методом главных компонент (табл. 11). С его помощью определили влияние факторов на взаимосвязь элементов между собой. Такой анализ позволяет выявить силу факторов и их количество, оказывающих влияние на дисперсию содержания элементов.

Анализируя полученные данные, можно говорить о сильной корреляционной связи ассоциации следующих элементов: Rb–Sb–Cs–U. Данная ассоциация представлена преимущественно рудообразующими элементами и элементами-спутниками процесса рудообразования. Эта же группа элементов имеет общий источник поступления с отрицательной корреляционной связью.

Таблица 11 – Результаты факторного анализа на территории г. Краснокаменска

Элемент	Фактор 1	Фактор 2	Элемент	Фактор 1	Фактор 2
Na	0,01	0,14	Ba	-0,03	0,10
Ca	0,21	0,26	La	0,92	-0,30
Sc	0,96	0,11	Ce	0,83	-0,41
Cr	0,00	0,06	Nd	0,05	0,09
Fe	0,93	0,09	Sm	0,50	0,44
Co	-0,29	0,25	Eu	0,88	-0,10
Zn	-0,10	-0,28	Tb	0,77	-0,06
As	0,02	0,05	Yb	0,76	0,24
Br	0,03	0,03	Lu	0,82	0,28
Rb	0,23	-0,72	Hf	0,80	0,03
Sr	-0,20	-0,43	Ta	0,88	0,10
Sb	0,12	-0,87	Th	0,93	-0,10
Cs	-0,10	-0,91	U	0,00	-0,89

По результатам ИНАА в золе листьях тополя аномальное содержание урана наблюдается на территории промышленной зоны (рис. 27). Наибольшее значение приходится на точку отбора пробы 1-5. Это обусловлено, главным образом, техногенным фактором – открытой и подземной разработкой месторождений, а также первичной переработкой урановой руды.

На поверхности листьев тополя, отобранных в промышленной зоне Приаргунского горно-химического комбината и на протяжении 4 км в восточном направлении, выявлены микрофазы оксидов U размером от 1,6 мкм до 5 мкм (рис.

28). Найденные микрочастицы собственных урановых минералов – яркий пример воздействия данного предприятия на природную среду (Юсупов и др., 2019).

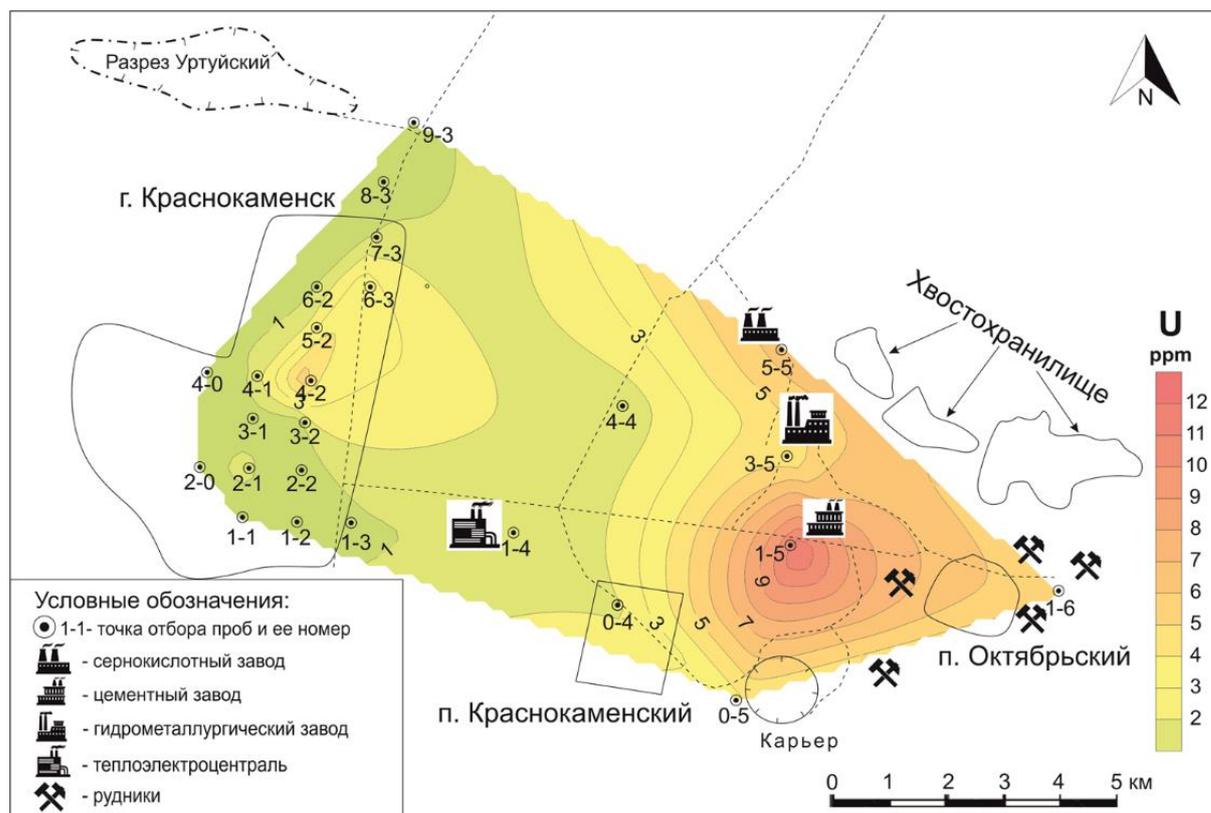


Рисунок 27 – Распределение урана в золе листьев тополя на территории промышленной зоны г. Краснокаменска

В работе (Ran et al., 2020) указано, что частицы урана размером 1-5 мкм могут достигать периферических ветвей бронхиального дерева. Частицы размером 0,2-1 мкм в основном откладываются в легких (включая бронхиолы, альвеолярные протоки, альвеолы и альвеолярные мешочки), а часть абсорбируется в кровь. Нерастворимые аэрозоли, которые попадают в организм через дыхательные пути, обычно откладываются в легких, но они могут медленно растворяться и попадать в кровь или близлежащую лимфу. Следовательно, концентрация урана в атмосферных частицах (особенно в мелких частицах) играет важную роль в поддержании здоровья населения и как индикатор загрязнения атмосферы.

В листьях тополя, отобранных в селитебной зоне Краснокаменска, фиксируется меньшее содержание урана, это свидетельство целесообразного выбора места для строительства города. Однако в черте города (более чем 10 км от

ППГХО) отмечаются единичные точки с повышенным содержанием урана (5,93 мг/кг, при среднем значении 1,27), где также обнаружены минеральные частицы (в единичном случае) с содержанием урана 7 масс. % размером до 3 мкм.

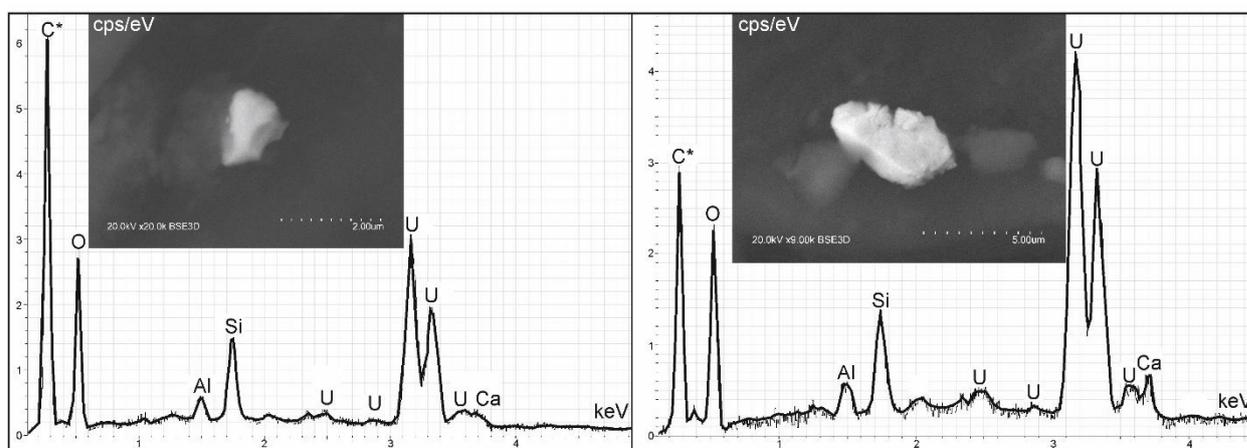


Рисунок 28 – Частицы оксида урана на поверхности листа тополя на территории г. Краснокаменка и их энергодисперсионный спектр (Дорохова и др., 2021)

Авторадиография. Методом авторадиографии листьев тополя проб с максимальным содержанием U по данным ИНАА установлено распределение урана на их поверхности.

Исследования проводились с двух сторон листа. В ходе экспериментов существенной разницы между ними не обнаружено. В целом плотность треков выше, чем на фоновых участках (табл. 12). Площадь фона соответствовала средней площади листа. Погрешность измерений фона – 10%. Средняя плотность частиц, рассчитанная в пределах площади листа в расчете на среднюю его поверхность, была на 10-30% выше, чем плотность частиц на пустых участках (фон).

Характерный рисунок треков не совпадает с анатомическими частями листа и носит спонтанный характер, что подтверждает ветровой путь поступления урана с аэрозольными частицами.

Численный анализ процессов переноса урана. Для численной интерпретации полученной экспериментальной информации целесообразно использовать соотношения, описывающие процессы переноса примесей в атмосфере от точечных и площадных источников, в рамках постановок обратных задач.

Таблица 12 – Плотность распределения микрочастиц с люминесцентным откликом на поверхности листьев тополя в промышленной зоне ППГХО

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

Для расчета полей концентраций примеси обычно используется (в разных модификациях) следующее уравнение (Бызова и др., 1991):

$$\frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial q}{\partial x} + v \frac{\partial q}{\partial y} + w \frac{\partial q}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x} k_x \frac{\partial q}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} k_y \frac{\partial q}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial z} k_z \frac{\partial q}{\partial z} + \alpha q = F(t, \vec{x}) \quad (19)$$

с дополнительными граничными и начальными условиями.

Здесь оси x и y расположены в горизонтальных направлениях, ось z в вертикальном, t – временная переменная, u, v, w – составляющие скорости ветра вдоль осей x, y, z ; k_x, k_y, k_z – коэффициенты турбулентного обмена, α определяет трансформацию примеси за счет превращений; F – функция, описывающая пространственно-временную структуру источников в области Ω .

Базовой формулой для расчета длительного загрязнения является соотношение (Берлянд и др., 1984; Рапута, 2007):

$$\bar{q}_{\bar{\tau}} = \int_0^{\infty} q \rho_{\tau, \bar{\tau}}(q) dq, \quad (20)$$

устанавливающее связь между концентрацией $\bar{q}_{\bar{\tau}}$ за длительный период времени $\bar{\tau}$ и q – разовыми концентрациями за интервал времени $\tau \ll \bar{\tau}$; $\rho_{\tau, \bar{\tau}}$ – плотность вероятности распределения разовых концентраций. Значение q определяется из решения уравнения турбулентной диффузии (19).

В случае легкой примеси, с учетом (19) - (20), следует (Берлянд и др., 1984):

$$\bar{q}(r, \varphi) = \frac{\theta_1 P(\varphi + 180^\circ)}{r^2} \cdot e^{\frac{-\theta_2}{r}} \quad (21)$$

Здесь r, φ – полярные координаты расчетной точки. Агрегированные комплексы параметров θ_1, θ_2 оцениваются по данным наблюдений с использованием метода наименьших квадратов. В частном случае, по измерениям в двух точках, их можно определить из решения соответствующей системы уравнений.

Замечание. На значительных удалениях от источника (порядка 10 км) изменение концентрации с расстоянием r приближается к следующей зависимости (Рапуга, 2007):

$$\bar{q}(r, \varphi) = \frac{\theta \cdot P(\varphi + 180^\circ)}{r},$$

где оценка неизвестного параметра θ проводится по экспериментальным данным.

В табл. 14 представлены результаты биогеохимического мониторинга урана в г. Краснокаменске и прилегающей к нему промышленной зоне.

Предварительное рассмотрение данных в таблице 13 позволило выявить определенную динамику уменьшения содержания урана в листьях с удалением от хвостохранилища в западном и северо-западном направлениях. Западное направление включает точки отбора проб (1-5), (0-4), (1-4), (1-3), (1-2), (1-1); северо-западное – (3-5), (4-4), (8-3), (6-2), (9-3). Обнаруженные закономерности дали основание для более углубленного численного анализа данных биомониторинга в указанных направлениях.

Предположение о малой высоте подъема примесей позволило внести дополнительное упрощение в модель (21). В этом случае множитель $e^{\frac{-\theta_2}{r}}$ близок к единице на сравнительно небольших расстояниях от источника и можно ограничиться при проведении оценивания по направлению одной точкой наблюдения. Анализ рис. 27 показывает вполне удовлетворительное соответствие результатов моделирования данным измерений.

Таким образом, с помощью биогеохимических исследований показано, что для листьев тополя уран может быть индикаторным элементом уранодобывающей промышленности, минеральная форма его нахождения – оксид урана.

Таблица 13 – Содержание урана (мг/кг) в золе листьев тополя в точках отбора на территории г. Краснокаменска и его окрестностей

Номер точки	U	Номер точки	U
0/4	1,84	4/0	0,99
0/5	3,70	4/1	0,84
1/1	0,12	4-1	0,84
1/2	0,42	4-2	5,93
1/3	0,82	4-4	1,28
1/4	1,27	5/2	2,12
1/5	12,16	5-5	6,89
1/6	5,01	6/2	0,44
2/0	0,16	6/3	3,64
2/1	1,35	7/3	0,76
3/1	0,46	8/3	0,31
3/2	0,17	9/3	0,20
3/5	4,20		

На рис. 29 приведены результаты численного восстановления концентраций урана с использованием модели (21) (Рапута и др., 2021).

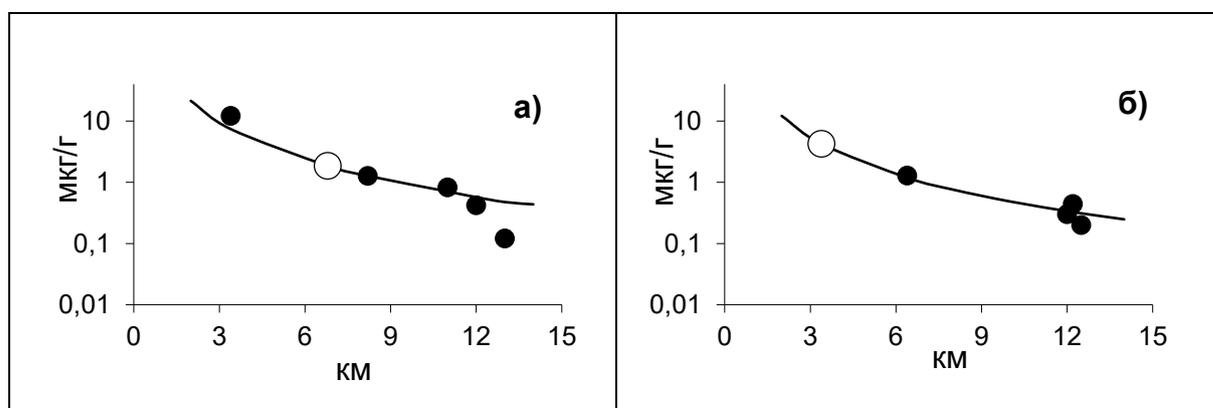


Рисунок 29 – Измеренные и численно восстановленные содержания урана в западном (а) и в северо-западном (б) направлениях от хвостохранилища Приаргунского горно-химического комбината. Светлые и тёмные кружки – опорные и контрольные точки измерений; _____ – результаты моделирования

В промышленной зоне в золе листьев тополя установлено максимальное содержание урана – 12,2 г/т и наибольшее среднее среди всех изученных нами городов, превышая региональный фон в 80 раз. С помощью СЭМ на поверхности листьев тополя, отобранных в промышленной зоне ППГХО, обнаружены

многочисленные микрочастицы оксидов урана размером до 5 мкм, что свидетельствует о ветровом переносе загрязняющих веществ из первичных источников техногенного воздействия.

В листьях тополя, отобранных в селитебной зоне Краснокаменска (>10 км от источников), концентрация урана меньше. Здесь отмечаются единичные точки с повышенным содержанием урана, где обнаружены единичные минеральные частицы размером ~3 мкм. Эмиссия урана техногенным фактором, вызванным открытой и подземной разработками месторождений, а также первичной переработкой урановой руды.

Методом автордиографии доказан ветровой путь поступления урана с аэрозольными частицами. С помощью математического моделирования выявлена динамика уменьшения содержания урана в листьях с удалением от хвостохранилища в западном и северо-западном направлениях. Результаты проведенных исследований подтверждают возможность использования индикаторных свойств листьев тополя для оценивания загрязнения окружающей среды при атмосферном переносе аэрозольных примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

В зоне влияния алюминиевых заводов в устьицах листьев тополя установлены вторичные фазы фторида кальция и сульфата кальция, по составу близкие к флюориту и гипсу. В проводящих тканях листьев тополя обнаружено большое количество кристаллов карбоната кальция ромбоэдрической формы – кальциты. Предложен механизм их образования и формирования

биогеохимического кальциевого барьера в ответ на воздействие кислотообразующих фтор- и серосодержащих газообразных веществ на ткани листьев тополя.

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

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

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

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

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

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- БГХИ – биогеохимическая индикация
- БрАЗ – Братский алюминиевый завод
- ВАК – Высшая аттестационная комиссия
- ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения
- ГОСТ – Госстандарт России (Государственный стандарт)
- ДВО – Дальневосточное отделение
- ИГиП – Институт геологии и природопользования
- ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ
- ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ
- ИркАЗ – Иркутский алюминиевый завод
- ИРТ-Т – исследовательский реактор тепловой-Томский
- ИШПР – инженерная школа природных ресурсов
- КраАЗ – Красноярский алюминиевый завод
- МГУ – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
- МИНОЦ – Международный инновационный научно-образовательный центр
- НкАЗ – Новокузнецкий алюминиевый завод
- ОГ – отделение геологии
- ПАО – Публичное акционерное общество
- ПДВ – предельно допустимые выбросы
- ПДК – предельно допустимая концентрация
- ППГХО – Приаргунское производственное горно-химическое объединение
- РАН – Российская академия наук
- РЗЭ – редкоземельные элементы
- РСА – рентгеноспектральный анализ
- РФ – Российская Федерация
- САЗ – Саяногорский алюминиевый завод
- СЗЗ – санитарно-защитная зона
- СО – Сибирское отделение

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ТПУ – Томский политехнический университет

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр

BSE – обратно рассеянные электроны

EDX (EDS) – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

PM – particulate matter (взвешенные частицы)

SE – вторичные электроны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агеева, Е. А. Оценка пылеудерживающей способности листьев деревьев и кустарников в насаждениях г. Тюмени / Е. А. Агеева, М. Н. Казанцева // Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2012. – № 31. – С. 88-91.
2. Алексеенко, В. А. Основные факторы накопления химических элементов организмами / В. А. Алексеенко // Сорасовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – №8. – С. 20-24.
3. Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия: Учебник / В. А. Алексеенко. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
4. Алексеенко, В. А. Эколого-геохимические изменения в биосфере. Развитие, оценка / В. А. Алексеенко. – М.: Универ. Книга Логос, 2006. – 520 с.
5. Аюпов, Д. А. Физико-химические методы исследования строительных материалов Инструментальный анализ: учебное пособие / Д. А. Аюпов, В. Х. Фахрутдинова, Д. Б. Макаров. – Казань: Изд-во Казанск. Гос. архитект.-строит. ун-та, 2018. – 166 с.
6. Бабичка, И. Золото в организмах. Геохимические методы поиска рудных месторождений / И. Бабичка. – М.: Иностран. лит., 1954. – 373 с.
7. Бакулин, В. Т. Использование тополя в озеленении промышленных городов Сибири: краткий анализ проблемы // Сибирский экологический журнал. – 2005. – № 4. – С. 563-571.
8. Баранов, А. Н. Исследование влияния выбросов алюминиевых заводов Байкальского региона на коррозионную стойкость оборудования и сооружений / А. Н. Баранов, Н. И. Янченко, Е. А. Гусева // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2015. – № 2. – С. 69-72.
9. Баранов, А. Н. Получение литиевых продуктов из сибирских рассолов для экологизации производства алюминия / А. Н. Баранов, А. Г. Вахромеев, Н. И. Янченко [и др.]. – Иркутск: изд-во ИрГТУ, 2004. – 125 с.
10. Барановская, Н. В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных

экосистем: автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 03.02.08. / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2011. – 46 с.

11. Бариева Р. Н. Анализ химического состава листвы и листового опада в комплексе мероприятий по мониторингу атмосферы Нижнекамской промышленной зоны: автореф. дис. ... к-та хим. наук: 03.02.08 / Бариева Райхан Назифовна. – Казань, 2014. – 16 с.

12. Бекман, И. Н. Охрана труда в атомной отрасли: учебник и практикум для среднего профессионального образования / И. Н. Бекман. – М.: Издательство Юрайт, 2021. – 347 с.

13. Белозерцева, И. А. Воздействие техногенных выбросов на почвенный покров верхнего Приангарья (на примере зоны влияния Иркутского алюминиевого завода): дис. ... канд. геол.-мин. наук: 11.00.11 / Белозерцева Ирина Александровна. – Иркутск: Институт географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2000. – 161 с.

14. Белозерцева, И.А. Особенности элементного химического состава снегового покрова и почв в зоне влияния Иркутского алюминиевого завода / И.А. Белозерцева // Геохимия. – 2003. – № 6. – С. 681-685.

15. Беляев, А. И. Основы металлургии. Легкие металлы. Т.3 / А. И. Беляев, Н.С. Грейвер. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 519 с.

16. Берлянд М. Е. Теоретические основы и методы расчёта поля среднегодовых концентраций примесей от промышленных источников / М. Е. Берлянд, Е. Л. Генихович, С. С. Чичерин // Труды ГГО. – 1984. – Вып.479. – С.102-110.

17. Бессолицына Е. П. Влияние металлургического предприятия на состояние мезонаселения почв степных геосистем / Е. П. Бессолицына, И. В. Балязин // География и природные ресурсы. – 2009. – № 4. – С. 44-49.

18. Бессолицына Е.П. Оценка состояния биотических компонентов ландшафта в зоне влияния Саянского алюминиевого завода / Е. П. Бессолицына, О. А. Зайченко // География и природные ресурсы. – 1996. – № 3. – С. 38-46.

19. Беус А. А. Геохимические методы поисков и разведки месторождений полезных ископаемых / А. А. Беус, С. В. Григорян. – М.: Недра. – 1975. – 280 с.
20. Булдаков, Л. А. Радиоактивные вещества и человек. / Л. А. Булдаков– М.: Энергоатомиздат, 1990. – 160 с.
21. Буркат, В. С. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия / В. С. Буркат, В. А. Друкарев В.А. – Санкт-Петербург: Любавич, 2005. – 275 с.
22. Бухарина И. Л. Экологобиологические особенности древесных растений в урбанизированной среде / И. Л. Бухарина, Т. М. Поварницина, К. Е. Ведерников. – Ижевск: Ижевская ГСХА. – 2007. – 216 с.
23. Бухарина, И. Л. Биоэкологические особенности травянистых и древесных растений в городских насаждениях: монография / И. Л. Бухарина, А. А. Двоглазова. – Ижевск: изд-во «Удмуртский университет», 2010. – 184 с.
24. Бызова, Н. Л. Экспериментальные исследования атмосферной диффузии и расчеты рассеяния примеси / Н. Л. Бызова, Е. К. Гаргер, В. Н. Иванов. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 279 с.
25. Васильев П. В. Лес и древесина в будущем / П. В. Васильев. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 160 с.
26. Величкин, В. И. Ландшафтно-геохимические исследования при оценке радиоэкологического состояния окружающей среды в зоне влияния урандобывающего и перерабатывающего комплекса (на примере Стрельцовского Мо-У рудного поля / В. И. Величкин, И. И. Чуднянцева // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 2. – С. 99-114.
27. Вернадский, В. И. О некоторых фундаментальных проблемах биогеохимии (в связи с работами лаборатории биогеохимии АН СССР) / В. И. Вернадский // Тр. биогеохим. лаб. – 1939. – Т. 5. – С. 5-18.
28. Вернадский, В. И. Проблемы биогеохимии / В. И. Вернадский. – М.: Изд-во АН СССР, 1940. – Т. 1. – 47 с.
29. Виноградов, П. М. Оценка качества среды обитания города Воронежа на основе анализа интегрального показателя стабильности развития березы

повислой (*Betula pendula* roth.) и тополя пирамидального (*Populus pyramidalis* borkh.) / П. М. Виноградов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 1-7.

30. Волкова В. Г. Техногенез и трансформация ландшафтов / В. Г. Волкова, Н. Д. Давыдова. – Новосибирск: Наука, 1987. – 188 с.

31. Волкодаева, М. В. О развитии системы экологического мониторинга качества атмосферного воздуха / М. В. Волкодаева, А. В. Киселев // Записки Горного института. Геоэкология и безопасность жизнедеятельности. 2017. – Т. 227. – С. 589-596.

32. Волостнов, А. В. Методы исследования радиоактивных руд и минералов: Учебное пособие / А. В. Волостнов. – Томск: Изд. ТПУ. – 2010. – С. 162.

33. Воробьев, Д. П. Определитель растений Приморья и Приамурья / Д. П. Воробьев, В. Н. Ворошилов, П. Г. Горовой. – М.-Л.: Наука, 1966. – 492 с.

34. Воробьева, А. И. Атмосферные загрязнения Томска и их влияние на здоровье населения / А. И. Воробьева, М. А. Медведев, Л. П. Волкотруб [и др.]. – Томск: Изд-во ТГУ, 1992. – 192 с.

35. Ворошилов, В. Н. Определитель растений советского Дальнего Востока / В.Н. Ворошилов. – М., 1982. – 283 с.

36. Выбор приоритетных загрязняющих веществ атмосферного воздуха г. Новокузнецка для контроля в рамках реализации федерального проекта «Чистый воздух» / Е. И. Окс [и др.] // Фундаментальные и прикладные аспекты анализа риска здоровью населения: материалы всероссийской научно-практической интернет-конференции молодых ученых и специалистов Роспотребнадзора с международным участием / под ред. проф. А.Ю. Поповой, акад. РАН Н.В. Зайцевой. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2019. – 472 с.

37. Гапеева М. В. Редкоземельные элементы (РЗЭ) в системе вода-донные осадки-растения р. Москвы. Часть 2. Содержание РЗЭ в высшей водной растительности р. Москвы / Гапеева М.В., Уваров А.Г. // Вода: химия и экология. – 2016. – № 12. – С. 3-9.

38. Гашкина Н. А. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды (на примере влияния крупного медеплавильного комбината) / Н. А. Гашкина, Ю. Г. Таций, В. Н. Удачин, П. Г. Аминов // Геохимия. – 2015. – № 3. – С. 264-275.
39. Глазковская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазковская. – М.: Высш. Шк., 1988. – 328 с.
40. Головкова, Т. В. Определение валового фтора в почве с помощью ионселективного электрода / Т. В. Головкова, Н. М. Краснова // Бюл. Почвенного института им. Докучаева. – М., 1988. – № 42. – С. 19-22.
41. Головных, Н. В. Геоэкологические исследования загрязненности почв в зоне влияния алюминиевого завода / Н. В. Головных, В. А. Бычинский, О. М. Глазунов, Л. М. Филимонова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2014. – С. 224-232.
42. Головных, Н. В. Разработка компьютерной модели физико-химического процесса образования криолит-глиноземных расплавов / Н. В. Головных, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко, А. А. Тупицын // Вестник ИрГТУ, Иркутск: – 2004. – № 1. – С. 117-123.
43. Голохваст, К. С. Нано- и микроразмерные частицы атмосферных взвесей и их экологический эффект (на примере городов юга Дальнего Востока): дис. ... д-ра. биол. наук: 03.02.08 / Кирилл Сергеевич Голохваст. – Владивосток. – 2014. – 310 с.
44. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 31 с.
45. Грин, Х. Аэрозоли – пыли, дыма и туманы / Х. Грин, В. Лейн. – Л.: Изд-во «Химия», 1972. – 428 с.
46. Гринберг, И. С. Электрометаллургия алюминия / И. С. Гринберг, Б. И. Зельберг, В. И. Чалых, А. Е. Черных. – СПб.: из-во МАНЭБ, 2005. – 414 с.
47. Гротгейм, К. Технология электролитического производства алюминия. Теоритических и прикладной подход / К. Гротгейм, Б. Дж. Уэлч; изд. при

поддержке Королевского Норвежского Совета для научных и промышленных исследований. – Норвегия, 1980. – 326 с.

48. Давыдова Н. Д. Техногенные потоки и дифференциация веществ в геосистемах / Н. Д. Давыдова // Географические исследования Сибири: В 5 т. Новосибирск: ГЕО. – 2007. – Т. 2. – С. 261-277.

49. Давыдова Н. Д. Экологические проблемы Сибири, связанные с эксплуатацией предприятий алюминиевой промышленности / Н.Д. Давыдова// Проблемы природопользования и экологической ситуаций в Европейской России и сопредельных странах: Материалы II Международной конференции Белгород. – 2006. – С. 199-202.

50. Давыдова, Н. Д. Ландшафтно-геохимический анализ состояния геосистем территории промышленного воздействия / Н. Д. Давыдова, В. Г. Волкова // География почв и геохимия ландшафтов Сибири: сб. ст. – Иркутск, 1988. – 134 с.

51. Давыдова, Н. Д. Ландшафтно-геохимический мониторинг территории, прилегающей к алюминиевым заводам Сибири / Н. Д. Давыдова // Экологические проблемы промышленных городов. Сборник научных трудов по материалам 6-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Под редакцией Е. И. Тихомировой. Изд-во: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. – 2013. – С. 176-179.

52. Демиденко Г. А. Влияние алюминиевой промышленности на загрязнение сельскохозяйственных растений фтором. / Г. А. Демиденко, О. В. Турыгина // Вестник ИРГСХА. – 2019. – № 95. – С. 12-19.

53. Демиденко Г. А. Влияние промышленного загрязнения фтором на систему «почва — корма — молоко» / Г. А. Демиденко, А. Г. Миронов, Д. О. Жбанчинков // Молочнохозяйственный вестник. – 2016. – № 2. – Т. 22. – С. 16-25.

54. Дончева А. В. Ландшафт в зоне воздействия промышленности / А. В. Дончева. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 96 с.

55. Дорн, О. Ю. Комплексная клинико-лабораторная оценка риска развития гастропатий у рабочих пылеопасных профессий / О. Ю. Дорн, А. В.

Ефремов, С. А. Песков [и др.] // Бюллетень СО РАМН. – 2008. – № 129. – С. 106-111.

56. Дорохова Л. А., Юсупов Д. В. Сравнительный анализ распределения минеральных фаз на поверхности листьев в зонах влияния алюминиевых заводов Сибири / Л.А, Дорохова, Д. В. Юсупов // Новые идеи в науках о Земле: в 7 т. Материалы XV Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле» – М.: Изд-во Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, 2021. – С. 75-78.

57. Дорохова, Л. А. Биогеохимическая индикация радиоактивных элементов по данным изучения минерального состава листьев тополя / Л. А. Дорохова, Ю. Е. Силенко // Материалы XXII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий»: МЭСК-2017. – Новосибирск: НГУ. – 2017. – С. 89.

58. Дорохова, Л. А. Биогеохимическая реакция листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) на выбросы соединений фтора от алюминиевого производства / Л. А. Дорохова // Труды XXII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ. – 2018. – Т. 1 – С. 782-784.

59. Дорохова, Л. А. Микроминеральные образования на листьях тополя как отражение техногенеза / Л. А. Дорохова // Труды XXIV Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ. – 2020. – Т. 1. – С. 576-578.

60. Дорохова, Л. А. Образование гипса в устьицах листьев *Populus balsamifera* L. в зоне влияния выбросов алюминиевого завода / Л. А. Дорохова // Вопросы естествознания. – 2018. – Т. 15. – № 1. – С. 85-89.

61. Дорохова, Л. А. Образование флюорита в устьицах листьев *Populus balsamifera* L. в зоне влияния выбросов Новокузнецкого алюминиевого завода / Л. А. Дорохова, С. С. Ильенок // IX Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого. – 2018. – № 9. – С. 63-65.

62. Дорохова, Л. А. Образование флюорита и гипса на кальциевом барьере в устьицах листьев тополя в системе «производство алюминия – загрязнение атмосферы» / Л. А. Дорохова [и др.] // Материалы минералогического семинара с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии». – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2018. – С. 134-135.

63. Дорохова, Л. А. Фторсодержащие минеральные фазы на поверхности листьев тополя в зоне влияния Братского алюминиевого завода / Л. А. Дорохова // Труды XXIII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: ТПУ. – 2019. – Т. 1 – С. 570-572.

64. Дорохова, Л. А. Элементный и минеральный составы листьев тополя как индикаторы влияния горнорудной промышленности / Л. А. Дорохова, Д. В. Юсупов, Л. М. Павлова // Материалы VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск: ТПУ. – 2021. – Т. 2. – С. 123-127.

65. Егорова, Н. Н. Анатомические и морфологические особенности ассимиляционного аппарата и проводящих корней древесных растений в экстремальных лесорастительных условиях / Н. Н. Егорова, А.А. Кулагин // Самарская Лука, 2008. – Т. 17. – № 1 – С. 3-26.

66. Ермаков, А. И. Методы биохимического исследования растений. Изд. 2-е, перераб. и доп. Под ред. д-ра биол. наук А. И. Ермакова. Л. / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, М. И. Смирнова-Иконникова [и др.] – Колос. Ленинградское отделение, 1972. – 456 с.

67. Ермаков, В. В. Биогеохимическая индикация микро элементозов / В. В. Ермаков, С. Ф. Тютиков, В. А. Сафонов. – М.: ГЕОХИ РАН, 2018. – 386 с.

68. Ермаков, В. В. Становление и основные направления биогеохимии / В. В. Ермаков // Геохимия живого вещества: материалы Международной молодежной школы-семинара. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 9-27.

69. Ерохина, В. И. Озеленение населенных мест. Справочник. / В. И. Ерохина, Г. П. Жеребцова, Т. И. Вольфтруб. – М.: Стройиздат, 1987. – С. 10-15.

70. Ерышова, О. В. Загрязнения почв фтором и тяжелыми металлами в пригородной зоне г. Красноярска: отчет / О. В. Ерышова // Фонды ГЦАС «Красноярский». – 1992. – 110 с.

71. Есенжолова А. Ж. Биоиндикационная способность листьев древесных и кустарниковых насаждений для оценки загрязнения среды тяжелыми металлами в зоне действия металлургического комплекса / А. Ж. Есенжолова, М. С. Панин // Экология и промышленность России. – 2013. – № 7. – С. 49-53.

72. Жбанчиков, Д. О. Оценка загрязнения фтором в системе «сельскохозяйственные земли-растения-молоко» в зоне промышленного влияния красноярского алюминиевого завода (ОАО «РУСАЛ Красноярск») // Вестник КрасГАУ. – 2017. – № 3. – С. 138-144.

73. Зверева, В. П. Экологические последствия гипергенных и техногенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока: автореф. дис. ... д-ра. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Валентина Павловна Зверева. – Владивосток. – 2005. – 52 с.

74. Знаменская, Т. И. Миграция и дифференциация поллютантов в степных ландшафтах юга минусинской котловины: автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.00.23 / Знаменская Татьяна Игоревна. – Иркутск. – 2015. – 23 с.

75. Зырин Н. Г. Импактное загрязнение почв металлами и фторидами / Н. Г. Зырин, А. И. Обухов, Л. К. Садовникова [и др.]. – Л.: гидрометеоиздат, 1986. – 162 с.

76. Зырин, Н. Г. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Н. Г. Зырин, С. Г. Малахов. – Москва: Московское отделение гидрометеоиздата, 1981. – 110 с.

77. Изатулина, А. Р. Кристаллогенезис и кристаллохимия оксалатов кальция почечных камней человека: дис. канд. ... геол.-мин. наук: 25.00.05 / Алина Ростамовна Изатулина. – Санкт-Петербург. – 2017. – 189 с.

78. Ильенок, С. С. Геохимия элементов-примесей в углях Азейского месторождения иркутского угольного бассейна: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Сергей Сергеевич Ильенок. – Томск. – 2017. – 207 с.
79. Илькун Г. М. Загрязнители атмосферы и растения / Г. М. Илькун. – Киев: Наукова думка, 1978. – 246 с.
80. Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 191 с.
81. Интерпретация природных и техногенных биогеохимических аномалий радиоактивных элементов на урбанизированных территориях / Д. В. Юсупов [и др.] // Роль и место мелко- и среднemasштабных геохимических работ в системе геологического изучения недр: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Москва: ИМГРЭ. – 2018. – Т. 2. – С. 126-130.
82. Калечиц, О. М. Туберкулез и чернобыльская трагедия. Состояние и прогноз / О. М. Калечиц, В. А. Альхимович // Пробл. туб. – 1990. – № 11. – С. 14-19.
83. Каракаева, Л. С. О содержании аскорбиновой кислоты и тяжёлых металлов в видах рода *Populus* L. различных зон Оренбуржья / Л. С. Каракаева, Ю. А. Докучаева, А. А. Машкова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 3. – Т. 41. – С. 226–229.
84. Карпов, А. Б. Роль «малых» доз ионизирующего облучения в развитии неонкологических эффектов: гипотеза или реальность? / А. Б. Карпов [и др.] // Бюллетень сибирской медицины. – 2005. – №2. – С. 63-70.
85. Касимов Н.С. Геохимия ландшафта / Н. С. Касимов, А. И. Перельман. – М.: изд-во МГУ, 1999. – 610 с.
86. Касимов, Н. С. Экологическое состояние городов России / Н. С. Касимов, В. Р. Битюкова, Д. В. Власов // Геохимия ландшафтов и география почв / под ред. Н.С. Касимова, М.И. Герасимовой. – М.: АПР, 2012. – С.157-185.
87. Касимов, Н. С. Эколого-геохимическая оценка состояния древесной растительности в г. Улан-Батор (Монголия) / Н. С. Касимов, Н. Е. Кошелева, О. И.

Сорокина [и др.] // Аридные экосистемы. – 2011. – Т. 17. – № 4. – Вып. 49. – С. 14-31.

88. Кацнельсон, Б. А. Пневмокониозы: патогенез и биологическая профилактика / Б. А. Кацнельсон, О. Г. Алексеева, Л. И. Привалова, Е. В. Ползик. – Екатеринбург: УрО РАН, 1995. – 326 с.

89. Ковалевский А. Л. О минеральных формах платиноидов в растениях / А. Л. Ковалевский, С. И. Прокопчук. // ДАН. – 1994. – Т. 336. – № 6. – С. 813-816.

90. Ковалевский А. Л. О минеральных формах серебра в растениях / А. Л. Ковалевский, А. М. Огурцов, С. И. Прокопчук, Н. А. Суранова // ДАН. – 1992. – Т. 327. – № 2. – С. 253-255.

91. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений / А.Л. Ковалевский. – М.: Наука, 1991. – 293 с.

92. Ковалевский А.Л. О минеральных формах золота в растениях / А. Л. Ковалевский, С. И. Прокопчук // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 242. – № 2. – С. 430-433.

93. Ковалевский, А. Л. О возможности использования полевых методов озоления проб растений при биогеохимических исследованиях / А. Л. Ковалевский, О. М Ковалевская // Микроэлементы в Сибири. Улан-Удэ: Бурят. Книж. Изд. – 1967. – С. 112-122.

94. Ковальский, В. В. Геохимическая экология / В. В. Ковальский. – М.: Наука, 1974. – 300 с.

95. Колесников, М. П. Формы кремния в растениях / М. П. Колесников // Успехи биологической химии. – 2001. – Т. 41. – С. 301-332.

96. Колпакова, А.Ф. О роли загрязнения атмосферного воздуха взвешенными частицами в патогенезе хронических неинфекционных заболеваний / А. Ф. Колпакова, Р. Н. Шарипов, Ф. А. Колпаков // Сибирский медицинский журнал. – 2018. – № 1. – Т. 33. – Р. 7-13.

97. Колпакова, А.Ф. О роли загрязнения воздуха взвешенными частицами в патогенезе сердечно-сосудистых заболеваний / А. Ф. Колпакова, Р. Н. Шарипов,

О. А. Волкова, Ф. А. Колпаков // Меры профилактики. Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2020. – Т. 19. – №3. – С.24-21.

98. Конарбаева, Г. А. Галогены в природных объектах юга Западной Сибири: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.27. / Галина Акмулудиновна Конарбаева. – Новосибирск. – 2008. – 358 с.

99. Кораго, А. А. Введение в биоминералогию / А.А. Кораго. – СПб.: Недра, 1992. – 280 с.

100. Коробова, Е. М. Генезис и закономерности пространственной организации современных биогеохимических провинций: автореф. дис. ... д-ра геол-мин. наук: 25.00.09 / Елена Михайловна Коробова. – Москва. – 2016. – 43 с.

101. Коршиков, И. И. Адаптация растений к условиям техногенно загрязненной среды / И. И. Коршиков. – Киев: Наукова думка, 1996. – 238 с.

102. Косицина, А. А. Влияние водорастворимого фтора на загрязнение почв и растений: автореф. дис. ... канд. ... биол. наук: 03.00.16 / Анастасия Александровна Косицина. – Иркутск. – 2009. – 19 с.

103. Крупкин, П. И. К вопросу о загрязнении фтором почв пригородной зоны г. Красноярска / П. И. Крупкин, А.А. Косицина // Вестник КрасГАУ. – 2006. – №10. – С. 162-169.

104. Кузнецов, В. В. Физиология растений: Учеб. для вузов / В. В. Кузнецова, Г. А. Дмитриева. – М.: Высш. шк., 2005. – 736 с.

105. Кулагин, А. А. Об анатомических изменениях, происходящих в листьях *Populus balsamifera* на фоне избыточного содержания металлов в окружающей среде / А. А. Кулагин, Н. Г. Кужлева // Известия Самарского научного центра РАН. – 2005. – Т.7. – №1. – С.193-198.

106. Кулагин, А.А. Особенности развития тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) в условиях загрязнения окружающей среды металлами / А. А. Кулагин // Известия Самарского научного центра РАН. – 2003. – Т.5. – № 23. – С. 334-341.

107. Куликов, Б. П. Переработка отходов алюминиевого производства / Б. П. Куликов, С. П. Истомина. – Красноярск: Классик Центр, 2004. – 480 с.

108. Куликов, Б. П. Пылегазовые выбросы алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами: монография / Б. П. Куликов, Ю. И. Сторожев. – Красноярск: СФУ, 2012. – 268 с.
109. Летунова, С. В. Геохимическая экология микроорганизмов / С. В. Летунова, В. В. Ковальский. – М.: Наука, 1978. – 145 с.
110. Мазен, А. М. А. Связь отложений оксалата кальция в листьях джута (*Corchorus olitorius*) с накоплением токсичных металлов // Физиология растений. – М. 51. – № 2. – 2004. – С. 314-319.
111. Материалы к государственному докладу «О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2010 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gosdoklad.kuzbasseco.ru/2011/>.
112. Мезомасштабная атмосферная циркуляция и перенос коагулирующего аэрозоля над Братском / А. Е. Алоян и [др.] // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – Т. 11. – № 5. – С. 526-539.
113. Методика определения фтора в биологическом материале и минеральных веществах / Лабораторные исследования в ветеринарии: химико-токсикологические методы: Справочник / под ред. Б. И. Антонова; Сост. Б. И. Антонов и др. – М.: Агропромиздат, 1989. – 320 с.
114. Минеев, Г. Г. Участие микроорганизмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота / Г. Г. Минеев // Геохимия. – 1976. – № 4. – С. 577-582.
115. Михальчук, А. А. Многомерный статистический анализ эколого-геохимических измерений. Часть II. Компьютерный практикум. Учебное пособие / А. А. Михальчук, Е. Г. Языков. – Томск: Изд. ТПУ, 2014. – 150 с.
116. Мищенко, К.П. «Краткий справочник физико-химических величин» / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 стр
117. Моисеенко, Т. И. Биоаккумуляция ртути в рыбах как индикатор уровня загрязнения вод / Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкина // Геохимия. – 2016. – № 6. – С. 495-504.

118. Мониторинг фторидного состояния агрофитоценоза в зоне деятельности ОАО «РУСАЛ Саяногорск» / Н. А. Градобоева, В. В. Елизарьев, Ф. А. Таранова [и др.] // Проблемы агрохимии и экологии. – 2014. – № 1. – С. 43-49.

119. Мониторинг фторидного состояния агроэкосистем в зоне деятельности Саяногорского алюминиевого завода / И. С. Антонов и [др.]. – Абакан, 2006. – 142 с.

120. Морева А. Ю. Клиническое проявление туберкулеза в условиях радиационного воздействия при добыче урановых руд / А. Ю. Морева, Е. Д. Савилов // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. – 2016. – Т. 1. – № 3. – С. 46-50.

121. Москаленко, Н. Н. Биогеохимические особенности зеленых насаждений урбанизированных территорий: (на примере г. Москвы): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.13 / Наталья Николаевна Москаленко. – Москва. – 1991. – 24 с.

122. Неверова, О. А. Экологическая оценка состояния древесных растений и загрязнения окружающей среды промышленного города (на примере г. Кемерово): автореф. дис. ... д-ра биол. наук.: 03.00.16 / Ольга Александровна Неверова. – Москва. – 2004. – 37 с.

123. Недра России. Экология геологической среды. Т2. / А. А. Смыслов, Н. В. Межеловский, С. В. Алексеев [и др.] – Горный ин-т. Межрегион. Центр по геол. Картографии. – СПб. – М., 2002. – 662 с.

124. Ненахова, Е. В. Радон и здоровье населения / Е. В. Ненахова, О. А. Макаров // Бюл. ВСНЦ СО РАМН. – 2006. – № 6. – С. 184-185.

125. О проявленности природно-техногенных факторов по соотношению содержания тория и урана в листьях тополя на урбанизированных территориях / Д. В. Юсупов [и др.] // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 729-733.

126. О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2014 году // Государственный доклад. – Иркутск: Форвард, 2015. – 328 с.

127. О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2017 году // Государственный доклад. – Иркутск: Форвард, 2018. – 249 с.
128. О состоянии и об охране окружающей среды Красноярском крае в 2014 году // Государственный доклад. – Красноярск, 2015. – 294 с.
129. О состоянии и об охране окружающей среды Красноярском крае в 2018 году // Государственный доклад. – Красноярск, 2019. – 302 с.
130. О состоянии и об охране окружающей среды Красноярском крае в 2020 году // Государственный доклад. – Красноярск, 2021. – 327 с.
131. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году // Государственный доклад. – М., 2018. – 890 с.
132. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году // Государственный доклад. – М.: Минприроды России; НИА-Природа. – 2016. – 639 с.
133. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году // Государственный доклад. – М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. – 844 с.
134. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2020 году // Государственный доклад. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021а. – 256 с.
135. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Кемеровской области – Кузбассе в 2020 году // Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Кемеровской области – Кузбассу, 2021б. – 288 с.
136. Овсейчук, В. А. Предохранение горнорабочего очистного забоя от радиоактивного облучения при разработке урановых месторождений / В.А. Овсейчук, О.Н. Алексеев // Вестник ЧитГУ. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 19-23.
137. Опасность отходов, накопленных горными предприятиями в Дальневосточном Федеральном округе, для окружающей среды и рекомендации по снижению риска экологических катастроф / Л. Т. Крупская [и др.] // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № 12. – С. 102-112.

138. Опекунова, М. Г. Биоиндикация загрязнений: учеб. пособие. 2-е изд / М. Г. Опекунова. – СПб.: изд-во С.-Петербур. ун-та, 2016. – 300 с.

139. Опекунова, М.Г. Применение биогеохимического подхода для оценки экологического состояния в городе Сибай (Башкортостан) / М. Г. Опекунова, А. Ю. Опекунов, С. Ю. Кукушкин [и др.] // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов по материалам 9-й Международной научно-практической конференции, Саратов. – 2019. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т. – С. 183-186.

140. Павлов, И. Н. Древесные растения в условиях техногенного загрязнения: монография / И. Н. Павлов. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2005. – 360 с.

141. Павлов, И. Н. Изучение сорбции фтора в листьях древесных растений / И. Н. Павлов // Химия растительного сырья. – 1998. – № 2. – С. 37-43.

142. Павлов, И. Н. Формирование техногенных аномалий фтора в наземных экосистемах Сибири: биологическая сорбция, мониторинг, возможности снижения негативного воздействия / И. Н. Павлов // Сибирский экологический журнал. – 2014. – № 3. – С. 459-469.

143. ПАО ППГХО. История [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.priargunsky.armz.ru/about/history/>.

144. Парибок, Т. А. Загрязнение растений металлами и его эколого-физиологические последствия / Т. А. Парибок // Растения в экстремальных условиях минерального питания. – Л.: Наука, 1983. – С. 82-100.

145. Перельман, А. И. Геохимия / А. И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.

146. Петрунина, Н. С. Биогеохимический мониторинг природно-техногенных аномалий: критерии отбора и оценки растительного материала / Н. С. Петрунина, Е. А. Карпова // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: материалы 3-й Рос. биогеохим. школы, Горно-Алтайск. – Новосибирск, 2000. – С. 129-139.

147. Практическая электронная растровая микроскопия. Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М: Мир, 1978. – 656 с.

148. Преловский, В. А. Оценка современного состояния биоты Южно-Минусинской котловины в связи с длительной деятельностью Саяногорского промышленного комплекса / В. А. Преловский, И. В. Балязин // Проблемы изучения и охраны животного мира на Севере: Всерос. науч. конф. Сыктывкар. – 2009. – С. 297-300.

149. Преловский, В. А. Оценка состояния экосистем в зоне влияния Саяногорского промышленного комплекса / В. А. Преловский // Вестник ТГУ. – 2011. – № 347. – С. 204-207.

150. Пришивалко, А. П. Человек в мире аэрозолей / А. П. Пришивалко, Л. Г. Астафьева. – Минск: Наука и техника, 1989. – 158 с.

151. Производство алюминия. ИТС-2016. – Москва: Бюро НДТ, 2016. – 155 с.

152. Производство алюминия. ИТС-2019. – Москва: Бюро НДТ, 2019. – 238 с.

153. Просекин С.Н. Особенности химического состава атмосферных аэрозолей в районах промышленного воздействия, оценка влияния наземных источников: новый подход / С. Н. Просекин, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко // Наукосфера. – 2021. – Т. 2. – № 2. – С. 16-23.

154. Птицын, А. Б. Геохимия биосферы: Учеб. пособие / А. Б. Птицын. – НГУ. Новосибирск, 2013. – 238 с.

155. Радиационно-гигиенический мониторинг в районе расположения Приаргунского производственного горно-химического объединения / Н.К. Шандала [и др.] // Саратовский научно-медицинский журнал. – 2013. – Т. 9. – № 4. – С. 824-827.

156. Радиоактивные элементы (торий, уран) в листьях тополя на урбанизированных территориях и их индикаторная роль / Д. В. Юсупов [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2019. – № 2. – С. 61-68.

157. Радиогеоэкологические исследования в зонах влияния предприятий атомной промышленности / В. И. Величкин [и др.] // Геохимия ландшафтов и география почв / под ред. Н. С., Касимова, М.И. Герасимовой. – М.: АПР, 2012. – С. 316-344.

158. Радиоэкологическая обстановка в районе расположения Приаргунского производственно горно–химического объединения / Н.К. Шандала [и др.] // Гигиена и санитария. Москва. – 2014. – С 14-18.

159. Рапута, В. Ф. Модели реконструкции полей длительных выпадений аэрозольных примесей / В. Ф. Рапута // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 20. – № 6. – С. 506-511.

160. Рапута, В. Ф. Экспериментальные исследования и численный анализ процессов атмосферных выносов урана с территорий хвостохранилищ / В. Ф. Рапута, Д. В. Юсупов, Т. В. Ярославцева, Л. А. Дорохова // Материалы VI Международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск: ТПУ. – 2021. – Т. 1. – С. 499-503.

161. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн [и др.]. – МИР, Москва, 1984. – 303 с.

162. Ревич, А. Б. Мелкодисперсные взвешенные частицы в атмосферном воздухе и их воздействие на здоровье жителей мегаполисов / А. Б. Ревич // ПЭММЭ. – 2018. – Т. 29. – № 3. – С. 53-78.

163. Ревич, Б. А. Климатические условия и качество атмосферного воздуха как факторы риска смертности населения Москвы / Б. А. Ревич, Д. А. Шапошников, Е. Г. Семутникова // Медицина труда и промышленная экология. – 2008. – № 7. – С. 29-35.

164. Редкоземельные минералы в атмосферных взвесах караканского угольного кластера Кузбасса по данным загрязнения снежного покрова / К.С. Голохваст [и др.] // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. – 2014. – № 52. – С.91-96.

165. Рид, С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б Рид. – Москва: Техносфера, 2008. – 232 с.
166. Рихванов, Л. П. Элементный состав листвы тополя как биогеохимический индикатор промышленной специализации урбасистем / Л. П. Рихванов, Д. В. Юсупов, Н.В. Барановская, А. Р. Ялалтдинова // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – №. 6. – С. 58-6.
167. Робертус, Ю. В. Химические элементы и вещества – индикаторы загрязнения природной среды республики Алтай / Ю. В. Робертус, Л. П. Рихванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 8. – С. 154-165.
168. Рожков А. С. Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья / А. С. Рожков, Т. А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1989. – 159 с.
169. Садовникова, Л. К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении: Учеб. Пособие / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н. Лозановская. – М.: Высш. шк., 2006. – 334 с.
170. Сакладов, А. С. Характер и масштабы влияния на окружающую среду отходов горнодобывающих предприятий Республики Алтай: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Амаду Сергеевич Сакладов. – Барнаул, 2008. – 23 с.
171. Сараев, В. Г. Фтор в Южно-Минусинской котловине и его техногенные источники / В. Г. Сараев // География и природные ресурсы. –1994. – № 1. – С. 49-54.
172. Соломонова, М. Ю. Реконструкция растительного покрова мест археологических работ: Новоильинка-3 и Нижняя Каянча (Алтайский край), Тыткескень-2 (Республика Алтай) / М. Ю. Соломонова, М. М. Силантьева, Н. Ю. Сперанская // Приволжский научный вестник. – 2013. – Т. 10. – №10. – С. 1-7.
173. Сомов В. В. Технология получения криолита из катодных блоков отработанного алюминиевого электролизер дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Владимир Владимирович Сомов. – Иркутск. – 2019. – 166 с.

174. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2018 г. // Ежегодник. – Санкт-Петербург, 2019. – 250 с.

175. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2014 г. // Ежегодник. – СПб., ФГБУ "ГГО" Росгидромета, 2015. – 288 с.

176. Степанова, Н. В. Основные тенденции здоровья детского населения республики Татарстан / Н. В. Степанова, Э. Р. Валеева // Гигиена и санитария. – 2015. – Т. 94. – № 1. – С. 92-97.

177. Степанова, Н. В. Оценка длительного загрязнения взвешенными частицами $PM_{2.5}$ и PM_{10} атмосферного воздуха г. Казани / Н. В. Степанова, С. Ф. Фомина // Материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Анализ риска здоровью – 2020" совместно с международной встречей по окружающей среде и здоровью Rise-2020 и круглым столом по безопасности питания: материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием: в 2 т. / под ред. проф. А.Ю. Поповой, акад. РАН Н.В. Зайцевой. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2020. – Т. 1. – С. 262-272.

178. Суздалева, А. Л. Техногенез и деградация поверхностных водных объектов: монография / А. Л. Суздалева, С. В. Горюнова. – М.: ИД ЭНЕРГИЯ, 2014. – 456 с.

179. Суходолов, А. П. Сравнительный анализ распределения компонентов выбросов алюминиевых заводов Сибири / А. П. Суходолов, Н. И. Янченко, А. В. Таловская, Е. Г. Языков // Экология и промышленность России. – 2018. – Т. 22. – № 3. – С. 51-55.

180. Танделов, Ю. П. Фтор в системе почва – растение / Ю. П. Танделов. – Красноярск: РАСХН, 2012. – 146 с.

181. Тафеева, Е. А. Мониторинг загрязнения атмосферного воздуха как фактора риска здоровью населения Казани / Е. А. Тафеева, А. В. Иванов, А. А. Титова, И. Ф. Ахметзянова // Гигиена и санитария. – 2015. – Т. 94. – № 3. – С. 37-40.

182. Тихонов, М. Н. Влияние малых доз ионизирующей радиации на здоровье человека / М. Н. Тихонов // Экология промышленного производства. – 2011. – № 2. – С. 27-39.

183. Тихонов, М. Н. Радоновая радиация: источники, дозы и нерешенные вопросы / М. Н. Тихонов // Экология промышленного производства. – 2008. – № 1. – С. 35-51

184. Тихонова, И. В. Гигиеническая оценка аэрогенного воздействия взвешенных веществ на заболеваемость детей болезнями органов дыхания в зоне влияния выбросов металлургического производства / И. В. Тихонова, М. А. Землянова, Ю. В. Кольдибекова [и др.] // Анализ риска здоровью. – 2020. – № 3. – С. 61-69.

185. Тютиков, С. Ф. Биогеохимическая индикация: Курс лекций. [Электронный ресурс] / С. Ф. Тютиков. – Saarbrucken: Lambert Acad. Publ., 2018.

186. Тютиков, С. Ф. Биогеохимическая индикация: современное состояние и перспективы развития / С. Ф. Тютиков // Геохимия. – 2017. – Т.10. – С. 907-916.

187. Тютиков, С. Ф. Миграция и биогеохимическая индикация стойких органических загрязнителей / С. Ф. Тютиков // Геохимия. – 2018 – № 10. – С. 979-987.

188. Тютюник, Ю. Г. Техногенез урана / Ю. Г. Тютютник. – МНТЦ «Укрытие»: Чернобыль, 1996. – 88 с.

189. Уйба В.В. Проблемы безопасности населения на территориях с природными и техногенными факторами радиации на примере района влияния приаргунского горно-химического комбината / В.В. Уйба, М.Ф. Киселев, В.В. Романов [и др.] // Биосфера. – 2009. – Т.1. – №1. – С. 101-105.

190. Урановые аномалии в современных донных отложениях озер северной части Мурманской области, Арктика / З.И. Слуковский, А.В. Гузева, В.А. Даувальтер [и др.] // Геохимия, 2020. – Т. 65. – № 12. – С. 1231-1236.

191. Уфимцева, М. Д. Экофитоиндикация урбанизированных геосистем / М. Д. Уфимцева, Н. В. Терехина, С. А. Банарь // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2008. – Т. 4. – Вып. 7. – С. 121-129.

192. Факторы, влияющие на поступление тяжелых металлов в растения / И. А. Шильников [и др.] // Агрохимия. – 1994. – № 10. – С. 94-101.
193. Фелленберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
194. Ферсман, А. Е. Избранные труды / А. Е. Ферсман. – М.: изд. АН СССР, 1995. – Т. 3. – 715 с.
195. Фетт, В. Атмосферная пыль / В. Фетт. – М.: ИЛ, 1961. – 336 с.
196. Филимонова, Л. М. Исследование геоэкологических особенностей снегового покрова в зоне влияния алюминиевого завода с использованием метода физико-химического моделирования: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Людмила Михайловна Филимонова – Иркутск. – 2017. – 134 с.
197. Филимонова, Л. М. Оценка загрязнения атмосферы в районе алюминиевого производства методом геохимической съемки снежного покрова / Л. М. Филимонова, А. В. Паршин, В. А. Бычинский // Метеорология и гидрология. – 2015 – № 10 – С. 75-84.
198. Фомина, А. В. Роль редкоземельных элементов в жизни растений и перспектива их применения в растениеводстве / А. В. Фомина, В. А. Назаров, Л. С. Назаров, Т. С. Подгорнова // Специалисты АПК нового поколения: Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции. / Под ред. И.Л. Воротникова. – ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2010. – 264 с.
199. Хотько, Н. И. Биомониторинг окружающей среды в районах размещения опасных промышленных объектов. Теория и практика / Н.И. Хотько, А. П. Дмитриев. – Саратов, ГосНИИЭНП, 2015. – 184 с.
200. Царев, А. П. Сортоведение тополя / А. П. Царев. – Воронеж: изд-во ВГУ. –1986. – 152 с.
201. Чернавина, Д. А. Мировой рынок алюминия: тенденции развития, перспективы и ключевые проблемы / Д. А. Чернавина, Е. А. Чернавин, А. В. Фаллер, М. Ю. Зданович // Молодой ученый. – 2018. – № 17. – Вып. 203. – С. 206-209.

202. Черногаева, Г. М. Загрязнение окружающей среды в регионах России в начале XXI века / Г. М. Черногаева, Е. А. Жадановская, Л. Р. Журавлева, Ю. А. Малеванов. – М.: ООО «ПОЛИГРАФ-ПЛЮС», 2019. – 232 с.
203. Чернышенко, О. В. Пылефильтрующая способность древесных растений / О. В. Чернышенко // Лесной вестник. – 2012. – № 3. – С. 7-10.
204. Шатков, Г. А. О распределении урана, тория, фтора, хлора, молибдена и ниобия в липаритах и кислых вулканических стеклах / Г. А. Шатков, Л. Н. Шаткова, Е. Н. Гуцин // Записки ВМО. – 1970. – Ч. 99. – Вып. 2. – С. 165-177.
205. Шатков, Г. А. Стрельцовский тип урановых месторождений / Г. А. Шатков // Региональная геология и металлогения. – 2015. – № 63. – С. 85-96.
206. Шмальгаузен, И. И. Пути и закономерности эволюционного процесса / И. И. Шмальгаузен. – М.: Наука, 1983. – 232 с.
207. Шпирт, М. Я., Середин В. В., Горюнова Н. П. Формы соединений редкоземельных элементов в углях / М. Я. Шпирт, В. В. Середин, Н. П. Горюнова // Химия твердого топлива. – 1999. – № 3. – С. 91-99.
208. Шурова, М. В. Эколого-геохимическая оценка состояния природной среды в районе рудника «Веселый» (Республика Алтай): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Майя Владимировна Шурова. – Томск, 2006 – 13 с.
209. Щетников, А. И. Распространение аэропромвыбросов Саянского алюминиевого завода и их влияние на окружающую среду / А.И. Щетников // Экологически чистые технологические процессы в решении проблем окружающей среды. – Иркутск, 1996. – С. 78-79.
210. Щетников, А. И. Формирование ситуации экологического неблагополучия в районе размещения Саянского алюминиевого завода / А. И. Щетников, О. А. Зайченко // Экологический риск: анализ, оценка, прогноз: Материалы Всерос. конф. Иркутск, 1998. – С. 49-50.
211. Экология города: учебник. – К.: Либра, 2000. – 464 с.
212. Юнге, Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы / Х. Юнге. – М.: Мир, 1965. – 424 с.

213. Юсупов, Д. В. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий / Д. В. Юсупов, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, А. Р. Ялалтдинова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 6. – С. 25-36.

214. Юсупов, Д. В. Применение биогеохимического и минералогического методов поисков в золотоносных районах Верхнего Приамурья: монография / Д. В. Юсупов. – Благовещенск: Изд-во АмГУ, 2013. – 136 с.

215. Ялалтдинова, А. Р. Элементный состав растительности как индикатор техногенного воздействия на территории г. Усть-Каменогорска: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Альбина Рашидовна Ялалтдинова. – Томск, 2015. – 172 с.

216. Янко, Э. А. Производство алюминия: пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевых заводов / Э. А. Янко. – СПб., 2007. – 305 с.

217. Янченко, Н. И. Особенности химического состава снежного покрова и атмосферных осадков в городе Братске / Н. И. Янченко, О. Л. Яскина // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 3. – С. 27-35.

218. Янченко, Н. И. Параметры распределения фтора, серы и натрия в Байкальском регионе при производстве первичного алюминия / Н. И. Янченко, А. Н. Баранов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2010. – № 2. – С. 56-62.

219. Янченко, Н. И. Распределение компонентов выбросов алюминиевого производства в атмосфере и атмосферных осадках байкальского промышленного региона / Н. И. Янченко, А. Н. Баранов, О. Л. Яскина // Энергосбережение и охрана окружающей среды. Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 3. – С. 56-60.

220. Янченко, Н. И. Распределение лития в процессе электролитического производства алюминия с использованием литийсодержащего глинозема / Н. И. Янченко, О. С. Игнатьев // Техничко-экономический вестник БрАЗа. – 2000. – №1. – С. 36-38.

221. Янченко, Н. И. Распределение некоторых химических элементов в снежном покрове в г. Братске / Н. И. Янченко [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – № 4. – С. 164-169.

222. Янченко, Н. И. Распределение фтора в зоне влияния алюминиевого завода / Н. И. Янченко, А. Н. Баранов, В. Л. Макухин // Экология и промышленность России. – 2008. – № 6. – С. 22-25.

223. Янченко, Н. И. Совершенствование управления экологической безопасностью на основе исследования атмосферных выпадений в районе влияния производства алюминия / Н. И. Янченко, А. Н. Баранов // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2015. – Т. 8. – № 4. – С. 475-481.

224. Янченко, Н. И. Содержание лития в алюминии / Н. И. Янченко, О. Г. Ларионова // Цветные металлы. – 2001. – № 9-10. – С. 60-63.

225. Янченко, Н. И. Управление экологической безопасностью промышленных производств на основе исследования распределения компонентов выбросов в атмосферных выпадениях: дис. ... д-ра тех. наук: 03.02.08 / Наталья Ивановна Янченко. – Иркутск. – 2012. – 352 с.

226. Янченко, Н. И. Фоновое содержание фтора в водных объектах и закономерности распространения фторидов в снежном покрове в зоне влияния Братского алюминиевого завода / Н. И. Янченко // Вестник КрасГАУ. – 2007. – № 4. – С. 72-78.

227. Янченко, Н. И. Экспериментальные исследования и численное моделирование процессов распространения фтора в регионе г. Братск / Н. И. Янченко, В. Л. Макухин, А. Н. Баранов // Оптика атмосферы и океана. – 2008. – Т. 21. – № 10. – С. 841-843.

228. A review of biological effects and treatments of inhaled depleted uranium aerosol / Y. Ran [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2020. – Vol. 222. – P. 1-10.

229. Absorption and translocation to the aerial part of magnetic carbon-coated nanoparticles through the root of different crop plants / Z. Cifuentes [et al.] // Nanobiotechnol. – 2010. – Vol. 1. – № 8. – P. 26.

230. Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in the naturally grown *Phytolacca americana* L. in southern China / M. Yuan // International journal of phytoremediation. – 2018. – Vol. 20. – № 5. – P. 415-423.
231. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage / J. A. Ericksen [et al.] // Atmos. Environ. – 2003. – Vol. 37. – P. 1613-1622.
232. African dust over Canary Islands: source regions, identification and transport pattern for some summer situations / G. Bergametti [et al.] // J. Geophys. Res. – 1989. – № 94. – P. 14855-14864.
233. Ahmady-Birgani H. H. Mineralogy and geochemistry of atmospheric particulates in western Iran / H. H. Ahmady-Birgani, S. Mirnejad, K. Feiznia, McQueen // Atmospheric Environment. – 2015. – Vol. 119. – P. 262-272.
234. Air pollution abatement performances of green infrastructure in open road and builtup street canyon environments / K. V. Abhijith [et al.] // Atmospheric Environment. – 2017. – Vol. 162. – P. 71-86.
235. Air pollution assessment based on elemental concentration of leaves tissue and foliage dust along an urbanization gradient in Vienna / E. Simon [et al.] // Environ. Pollut. – 2011. – Vol. 159. – P. 1229-1233.
236. Akkas, E. Application of Decision Tree Algorithm for Classification and Identification of Natural Minerals Using SEM-EDS / E. Akkas, L. Akin, H. E. Çubukçu, H. Artuner // Computers and Geosciences. – 2015. – P. 1-38.
237. Al-Dabbas, M. Dust storms loads analyses-Iraq. Arabian / M. A. Al-Dabbas, M. A. Abbas, R. M. Al-Khafaji // J. Geosci. – 2010. – Vol. 5. – P. 121-131.
238. Alemayehu, Y. A. Exposure to urban particulate matter and its association with human health risks / Y. A. Alemayehu, S. E. Asfaw, T. A. Terfie // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 27491-27506.
239. Anjos, T. B. O. Sensibility of *Spondias purpurea* L. (*Anacardiaceae*) exposed to fluoride-simulated fog / T. B. O. Anjos, E. Louback, A. A. Azevedo, L. S. Campos // Ecol. Indic. – 2018. – Vol. 90. – P. 154-163.

240. Application of controlled mesocosms for understanding mercury airesoileplantexchange / M. S. Gustin, J.A. Ericksen, D.E. Schorran [et al.] // Environ. Sci. Technol. 2004. – № 38. – P. 6044-6050.
241. Arne, D. C. Biogeochemistry of the Ballarat East Goldfield, Victoria, Australia / D. C. Arne, J. E. Stott, H. M. Waldron // J. Geochem. Explor. – 1999. – Vol. 67. – P. 1-14.
242. Arnott, H. J. Calcification in plants. Biological Calcification: Cellular and Molecular Aspects / H. J. Arnott, F. G. E. Pautard. – North-Holland Publ., Amsterdam, 1970. – P. 375-446.
243. Assessing the response of five tree species to air pollution in Riyadh City, Saudi Arabia, for potential green belt application / M. D. Alotaibi [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – №11. – P. 1-15.
244. Assessing the source of mercury in foliar tissue of quaking aspen / T. E. Frescholtz, M.S. Gustin, D. E. Schorran, G.C.J Fernandez // Environ. Toxicol. Chem. – 2003. – P. 2114-2119.
245. Assessing urban forest effects and values: Toronto's urban forest / D. J. Nowak, R. E. III Hoehn, A. Bodine [et al.] – U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Northern Research Station. Resource Bulletin NNRS-79, 2013. – P. 59.
246. Avila, A. Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain / A. Avila, I. Queralt-Mitjans, M. Alarcon // J. Geophys. Res. – 1997. – № 102. – P. 21977-21996.
247. Bali, R. Phytoextraction of Au: uptake, accumulation and cellular distribution in *Medicago sativa* and *Brassica juncea* / R. Bali, R. Siegele, A.T. Harris // Chem Eng J. – 2010. – Vol. 156. – № 2. – P. 286-297.
248. Ballantyne D. J. Fluoride and photosynthetic capacity of azalea (*Rhododendron*) cultivars / D.J. Ballantyne // Fluoride. – 1991. – Vol. 24. – P. 11-16.
249. Bargagli, R. Biogeochemistry of terrestrial plants / R. Bargagli. – Moscow, Geos Publ, 2005. – 457 p.

250. Bargagli, R. Plants as biomonitors. In: Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery / R. Bargagli. – Springer, Berlin Heidelberg New York, 1998. – P. 79-248.
251. Baunthiyal, M. Accumulation of fluoride by plants: Potential for phytoremediation / M. Baunthiyal, S. Ranghar // Clean Soil Air Water. – 2015. – Vol. 43. – № 1. – P. 127-132.
252. Baunthiyal, M. Physiological and biochemical responses of plants under fluoride stress: an overview / M. Baunthiyal, S. Ranghar // Fluoride. – 2014. – Vol. 47. – P. 287-293.
253. Baunthiyal, M. Response of three semi-arid plant species to fluoride; consequences of chlorophyll Florescence / M. Baunthiyal, V. Sharma // Int. J. Phytorem. – 2014. – Vol. 16. – P. 397-414.
254. Bell, M. L. Assessment of the health impacts of particulate matter characteristics / M. L. Bell // Health Effects Institute. – 2012. – Vol. 161. – P. 5-38.
255. Bell, M. L. Community-level spatial heterogeneity of chemical constituent levels of fine particulates and implications for epidemiological research / M. L. Bell, K. Ebisu, R.D. Peng, // Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology. – 2011. – Vol. 21. – № 4. – P. 372-384.
256. Berzina, I. G. Determination of the environmental radioactive contamination by using radiography / I.G. Berzina // Solid state nuclear track detectors and their applications. – 1993. – Vol. 2. – P. 127-134.
257. Brandenberger, E. X-ray investigations of calcification in plants / E. Brandenberger, H. R. Schinz // Ber. Schweiz. Bot. Ges. – 1944. – № 54. – P. 255-266.
258. Bruker AXS Microanalysis GmbH. Berlin. Germany. – 2010. – P. 2.
259. *Byrsonima basiloba* as a bioindicator of simulated air pollutants: morphoanatomical and physiological changes in response to potassium fluoride / D. A. Rodrigues [et al.] // Ecol. Indic. – 2018a. – Vol. 89. – P. 301-308.
260. Celo, V. Concentration and source origin of lanthanoids in the Canadian atmospheric particulate matter: a case study / V. Celo, E. Dabek–Zlotorzynska, J. Zhao, D. Bowman // Atmospheric Pollution Research. – 2012. – № 3. – P. 270-278.

261. Chaphekar, S. B. Greenbelts for industrial areas. In: Yunus, M., Singh, N., Luit, J., de Kok (Eds.), *Environmental Stress: Indication, Mitigation and Ecoconservation*. Kluwer Academic Publishers, 2000. – P. 431-443.
262. Characterization of leaf-level particulate matter for an industrial city using electron microscopy and X-ray microanalysis / G. Sgrigna [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2016. – Vol. 548-549. – P. 91-99.
263. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} Source Profiles of Fugitive Dust in Zhengzhou, China / N. Jiang, Z. Dong, Y. Xu [et al.] // *Aerosol and Air Quality Research*. – 2018. – Vol. 18. – P. 314-329.
264. Characterizing mineral dusts and other aerosols from the Middle East e Part 1: ambient sampling / J. P. Engelbrecht [et al.] // *Inhal. Toxicol.* – 2009. – Vol. 21. – P. 296-325.
265. Chavan, B. L. Anticipated performance index (API) of some tree species grown in Aurangabad city / B. L. Chavan, N. S. Sonwane // *Int J Environ Reh Cons.* – 2012. – № 3. – P. 9-13.
266. Chemical composition modulates the adverse effects of particles on the mucociliary epithelium / R. Carvalho-Oliveira [et al.] // *Clinics*. – 2015. – Vol.70. – №10. – P. 706-713.
267. Chen, J. A novel calciumdependent protein kinase gene from *Populus euphratica*, confers both drought and cold stress tolerance / J. Chen, B. Xue, X. Xia, W. Yin // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. – 2013. – Vol. 441. – P. 630-636.
268. Chen, M. Effects of neighborhood green space on PM_{2.5} mitigation: Evidence from five megacities in China / M. Chen, F. Dai, B. Yang, S. Zhu // *Building and Environment*. – 2019. – P. 1-43.
269. Chow, J.C. Fugitive emission add to air pollution / J. C. Chow, J. G. Watson // *Environmental Protection*. – 1992. – Vol. 3. – P. 26-31.
270. Dai, X. Potential energy savings by application of the novel CRIMSON aluminium casting process / X. Dai, M. Jolly // *Appl Energy*. – 2012. – 89. P. 111-116.

271. Das, S. Particulate Matter Capturing Ability of Some Plant Species: Implication for Phytoremediation of Particulate Pollution Around Rourkela Steel Plant, Rourkela, India / S. Das, P. Prasad // *Nature Environment and Pollution Technology*. – 2012. – Vol. 11. – № 4. – P. 657-665.
272. Davis, B. L. X-ray diffraction analysis and source apportionment of Denver aerosol / B. L. Davis // *Atmos. Environ.* – 1984. – № 18. – P. 2197-2208.
273. Davydova N. D. Identification of chemical elements as pollutants and their primary distribution in steppes of the southern Minusinsk depression / N. D. Davydova, T. I. Znamenskaya, D. A. Lopatkin // *Contemp Prob Ecol.* – 2013. – Vol. 6. – № 2. – P. 228-235.
274. De Temmerman, L. Vegetable crops for biomonitoring lead and cadmium deposition / L. De Temmerman, M. Hoenig // *J. Atmos. Chem.* – 2004. – Vol. 49. – P. 121-135.
275. Den Hond, R., Alumina yield in the Bayer process past, present and prospects / R. Den Hond., I. Hiralal, A. Rijkeboer // In: Donaldson D, Raahauge BE, eds. *Essential Readings in Light Metals*. – Cham, Switzerland: Springer. – 2016. P. 528-533.
276. Dental fluorosis and skeletal fluoride content as biomarkers of excess fluoride exposure in marsupials / C. Death [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2015. – № 533. – P. 528-541.
277. Development of energy-saving measures in aluminum production / S. G. Shahrai [et al.] // *J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol.* – 2016. – Vol. 9. – P. 845-853.
278. Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area / Z. Y. Zhang [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2002. – Vol. 252. – № 3. – P. 461-465.
279. Divan Junior, A. M. Effects of fluoride emissions on two tropical grasses: *Chloris gayana* and *Panicum maximum*, cv. *Coloniao* / A. M. Divan Junior, M. A. Oliva, C. A. Martinez, J. Cambraia // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2007. – № 67. – P. 247-253.
280. Djingova, R. Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra* Italica as biomonitor / R. Djingova, G. Wagner, D. Peshev // *Science of the Total Environment*. – 1995. – Vol. 172 – № 2-3. – P. 151-158.

281. Driscoll, K. E. Cytokine and growth factor release by alveolar macrophages: potential biomarkers of pulmonary toxicity / K. E. Driscoll, J. K. Maurer // *Toxicol Pathol.* – 1991. – Vol. 19. – № 4. – P. 398-405.
282. Duke, J. A. Handbook of phytochemical constituents of GRAS herbs and other economic plants / J. A. Duke. – CRC Press, Boca Raton, FL, 1992. – 676 p.
283. Dunn, C. Mineral exploration beneath temperate forests: the information supplied by trees / C. Dunn // *Exploration Mining J.* – 1995. – № 4. – P.197-204.
284. Durational effect of particulate matter air pollution wave on hospital admissions for schizophrenia / L. Bai [et al.] // *Environmental Research.* – 2020. – P. 31.
285. Effect of SO₂ and HF emissions of an aluminum smelter on the gypsum and fluorite formation in stomata of urban tree leaves / D.V. Yusupov [et al.] // VI international Symposium «Biogenic – abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems». – 2018. – P. 115-116.
286. Eisler, R. Gold concentrations in abiotic materials, plants, and animals: a synoptic review / R. Eisler // *Environ. Monit. Assess.* – 2004. – Vol. 90. – P. 73-88.
287. Elemental concentrations in deposited dust on leaves along an urbanization gradient / E. Simon [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2014. – Vol. 490. – P. 514-520.
288. Erdman, J. A. The use of plants in prospecting for gold: a brief overview with a selected bibliography and topic index / J. A. Erdman, J. C. Olson // *J Geochem. Explor.* – 1985. – Vol. 24. – P. 281-309.
289. Fang, X. Relationship between fine particulate matter, weather condition and daily non-accidental mortality in Shanghai, China: A Bayesian approach / X. Fang, B. Fang, C. Wang [et al.] // *PLoS One.* – 2017. – Vol. 12. – №11. – P. 1-23.
290. Fang, Y. Air pollution and associated human mortality: the role of air pollutant emissions, climate change and methane concentration increases from the preindustrial period to present / Y. Fang, V. Naik, L. W. Horowitz, D. L. Mauzerall // *Atmos Chem Phys.* – 2013. – Vol. 13. – №3. – P. 1377-94.
291. Fleck, J. A. Mercury uptake by trees: an observational experiment / J. A. Fleck, D. F. Grigal, E. A. Nater // *Water. Air. Soil Pollut.* – 1999. – P. 513-523.

292. Fluoride biomonitoring around a large aluminium smelter using foliage from different tree species / J. H. Rodriguez [et al.] // *Clean Soil Air Water*. – 2012. – Vol. 40. – Is. 12. – P. 1315-1319.
293. Fluoride in simulated rain affects the morphoanatomy and physiology of *Eugenia dysenterica* (Mart.) DC / A. A. Rodrigues [et al.] // *Ecol. Ind.* – 2017. – Vol. 82. – P. 189-195.
294. Fluoride prevalence in groundwater around a fluorite mining area in the flood plain of the River Swat, Pakistan / A. Rashid [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 635. – P. 203-215.
295. Fluorite formation in poplar leaves (*Populus balsamifera* L.) in an HF-polluted area / D. V. Yusupov [et al.] // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2021. – Vol. 232. – № 369. – P. 1-14.
296. Fly ash trapping and metal accumulating capacity of plants: Implication for green belt around thermal power plants / S. Jamil, P. C. Abhilash, A. Singh [et al.] // *Landscape and Urban Planning*. – 2009. – № 92. – P. 136-147.
297. Fordyce, F. M. Fluorine: human health risks. *Encyclopedia of environmental health*, 2011. – P. 776-785.
298. Fornasiero, R. B. Phytotoxic effects of fluorides / R. B. Fornasiero // *Plant Science*. – 2001. – Vol. 161. – P. 979-985.
299. Framework for using deciduous tree leaves as biomonitors for intraurban particulate air pollution in exposure assessment / S. E. Gillooly, J. L. C. Shmool, D. R. Michanowicz [et al.] // *Environ Monit Assess.* – 2016. – P. 188-479.
300. Franceschi V. R. Calcium Oxalate Crystals in Plants / V. R. Franceschi, H. T. Jr. Homer // *Bot. Rev.* – 1980. – Vol. 46. – P. 361-427.
301. Franceschi, V. R. Calcium Oxalate in Plants: Formation and Function / V. R. Franceschi, P. A. Nakata // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2005. – Vol. 56. – P. 41-71.
302. Franzaring, J. Active biomonitoring of airborne fluoride near an HF producing factory using standardized grass cultures / J. Franzaring, A. Klumpp, A. Fangmeier // *Atmospheric Environ.* – 2007. – Vol. 41. – P.4828-4840.

303. Functional traits of urban trees: air pollution mitigation potential / R. Grote, R. Samson, R. Alonso [et al.] // *Frontiers in Ecology and the Environment*. – 2016. – Vol. 14. – № 10. – P. 543-550.
304. Gostin, I. N. Air pollution effects on the leaf structure of some Fabaceae species / I. N. Gostin // *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici ClujNapoca*. – 2009. – Vol. 37. – P. 57-63.
305. Grebenschikova, V. I. Chemical contamination of soil on urban territories with aluminum production in the Baikal region, Russia / V. I. Grebenschikova [et al.] // *Air, soil and water research*. – 2021. – Vol. 14. – P. 1-11/
306. Grjotheim, K. Introduction to Aluminium Electrolysis / K. Grjotheim, H. Kvande. – Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1993. – 260 p.
307. Guo, Q. Heavy metal output from a cement kiln co-fired with hazardous waste fuels / Q. Guo, O. E. James Jr. // *J. Hazard. Mater.* – 1996. – Vol. 51. – P. 47-65.
308. Gupta, S. Phytotoxicity of fluoride in the germination of paddy (*Oryza sativa*) and its effect on the physiology and biochemistry of germinated seedlings / S. Gupta, S. Banerjee, S. Mondal // *Fluoride*. – 2009. – Vol. 42. – P. 142-146.
309. Haidouti, C. Effects of fluoride emissions from industry on the fluoride concentration of soils and vegetation / C. Haidouti, A. Chronopoulou, J. Chronopoulos // *Biochem. Syst. Ecol.* – 1993. – Vol. 21. – P. 195-208.
310. He, C. Mineralogy of dust deposited during the Harmattan season in Ghana. Dan / C. He, H. Breuning-Madsen, T. W. Awadzi // *J. Geogr.* – 2007. – Vol. 107. – P. 1-9.
311. Hegazy, K. Effect of cement dust pollution on the vegetation and seed bank species diversity in the eastern desert of Egypt / K. Hegazy // *Environ. Conserv.* – 1996. – Vol. 23. – P. 249-258.
312. Hodges, T. K. In *Encyclopedia of Plant Physiology, New Series* / T. K. Hodges – Springer-Verlag, New York 2(A). – 1976. – P. 260-281.
313. Hodson, M. J. X-ray microanalytical studies of mineral localization in the needles of white pine (*Pinus strobus* L.) / M. J. Hodson, A. G. Sangster // *Ann. Bot.* – 2002. – Vol. 89. – P. 367-374.

314. Horner H. T. Calcium oxalate formation in higher plants. In: Calcium Oxalate in Biological Systems (Ed. S.R. Khan) / H. T. Horner, B. L. Wagner // – Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 1995. – P. 53-71.
315. Huang, Y. The underlying basis for the trade-off between leaf size and leafing intensity / Y. Huang, M. J. Lechowicz, C. A. Price [et al.] // Functional Ecology. – 2016. – Vol. 30. – P. 199-205.
316. Huglen, R. In introduction to aluminium electrolysis / R. Huglen, B. Lillebuen, T. Møllerud. – Dusseldorf: AluminiumVerlag, 1993. – P. 139-162.
317. Human exposure to fluoride from tea (*Camellia sinensis*) in a volcanic region-Canary Islands, Spain / I. Rodríguez [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – P. 43917-43928.
318. Impact evaluation of environmental factors on respiratory function of asthma patients living in urban territory / L. V. Veremchuk [et al.] // Environ Pollut. – 2018. – № 235. – P. 489-496.
319. Influence of rainfall duration and intensity on particulate matter removal from plant leaves / X. Xu [et al.] // Science of the Total Environment. – 2017. – Vol. 609. – P. 11-16.
320. Inoue, S. Phototropin signaling and stomatal opening as a model case / S. Inoue, A. Takemiya, K. Shimazaki // Curr. Opin. Plant Biol. – 2010. – Vol. 13. – P. 587-593.
321. Investigating the influence of sulphur dioxide (SO₂) on the stable isotope ratios of tree rings / K. T. Rinne [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – Vol. 74. – P. 2327-2339.
322. Ito, K. Fine particulate matter constituents associated with cardiovascular hospitalizations and mortality in New York City / K. Ito, R. Mathes, Z. Ross [et al.] // Environ Health Perspect. – 2011. – Vol. 119. – P. 467-473.
323. Jha, S. K. Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils / S. K. Jha, A. K. Nayak, Y. K. Sharma // Chemosphere. – 2009. – Vol. 76. – P. 353-356.

324. Koblar, A. Effects of airborne fluoride on soil and vegetation / A. Koblar, G. Tavcar, M. Ponikvar-Svet // *J. Fluorine Chem.* – 2011. – Vol. 132. – P. 755-759.
325. Kosheleva N. E. Trace element Composition of poplar in Mongolain Cities / N. E. Kosheleva, I. V. Timofeev, N. S. Kasimov [et al.] // *Biogenic-abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems, lecture notes in earth system sciences* / O.V. Frank Kamenetskaya et al. (eds.). – Springer. – 2016. – P. 165-177.
326. Kotrba P. Vazba cadmia bunkami mikroorganismu a rostlin / P. Kotrba, T. Ruml, T. Masek // *Chem. Listy.* – 1994. – V. 88. – № 10. – P. 642-649.
327. Kulkarni, P. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX / P. Kulkarni, S. Chellam, M. P. Fraser // *Atmospheric Environment.* – 2006. – Vol. 40. – P. 508-520.
328. Kulkarni, P. Tracking petroleum refinery emission events using lanthanum and lanthanides as elemental markers for PM_{2.5} / P. Kulkarni, S. Chellam, M. P. Fraser // *Environmental Science and Technology.* – 2007. – Vol. 41. – P. 6748- 6754.
329. Kumar, K. Effects of fluoride on respiration and photosynthesis in plants: An Overview / K. Kumar, A. Giri, P. Vivek [et al.] // *Ann. Environ Sci. Toxicol.* – 2017. – Vol. 2. – № 1 – P. 43-47.
330. Kuo-Huang, L-L. Structure of crystal cells and influences of leaf development on crystal cell development and vice versa in *Phaseolus vulgaris* (*Leguminosae*) / L-L. Kuo-Huang, E. Zindler-Frank // *Bot Acta.* – 1998. – Vol. 111. – P. 337-345.
331. Laacouri, A. Distribution and uptake dynamics of mercury in leaves of common deciduous tree species in Minnesota, U.S.A. / A. Laacouri, E. A. Nater, R. K. Kolka // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – P. 105.
332. Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter / T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey [et al.] // *Environmental Science and Technology.* – 2008. – № 42. – P. 6502-6507.

333. Leece, D. R. Fluoride accumulation and toxicity in grapevines *Vitis vinifera* L. in New South Wales / D. R. Leece, J. H. Scheltema, T. Anttonen, R. G. Weir // *Environ. Pollut.* – 1986. – Vol. 40. – P. 145-172.
334. Lersten, N. R. Development of the calcium oxalate crystal macropattern in pomegranate (*Punica granatum*, *Punicaceae*) / N. R. Lersten, H. T. Horner // *Am. J. Bot.* – 2005. – Vol. 92. – P. 1935-1941.
335. Levy, L. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences / L. Levy, R. Strauss // *Serie D.* – 1973. – Vol. 277. – P. 181-184.
336. Lim, S. S. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: a systematic analysis for the global burden of disease study 2010 / S. S. Lim, T. Vos, A. D. Flaxman // *Lancet.* – 2013. – Vol. 380. – P. 2224-2260.
337. Lintern, M. Natural gold particles in Eucalyptus leaves and their relevance to exploration for buried gold deposits / M. Lintern, R. Anand, C. Ryan, D. Paterson // *Nat. Commun.* – 2013. – Vol. 4. – P.1-8.
338. Lowenstam, H. A. Factors affecting the aragonite-calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms / H. A. Lowenstam // *Geol.* – 1954. – Vol. 62. – P. 284-322.
339. Luo, X. Discovery of nano-sized gold particles in natural plant tissues / X. Luo, J. Cao // *Environmental Chemistry Letters.* – 2018. – Vol. 2. – № 16. – P. 1441-1448.
340. MacLean, D. C. Effects of gaseous hydrogen fluoride on the yield of field-grown wheat / D. C. MacLean, R. E. Schneider // *Environ. Pollut.* – 1981. – Vol. 24. – P. 39-44.
341. Maher, B. A. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves / B. A. Maher, C. Moore, J. Matzka // *Atmospheric Environment.* – 2008. – Vol. 2. – № 42. – P. 364-373.
342. Marschner, H. Mineral nutrition of higher plants / H. Marschner. – Acad Press, London, 1995. – 889 p.

343. Mazen A. M. A., El-Enany A. Formation of Ca Oxalate Crystals in Leaves and Calli of *Hibiscus subdariffa* in Relation to Ca Availability in Growth Medium / A. M. A. Mazen, A. El-Enany // *Bull. Fac. Sci. Assiut Univ.* – 2000. – Vol. 29. – P. 313-323.
344. Mercury uptake into poplar leaves / M. Assad [et al.] // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 146. – P. 1-7.
345. Merrill, J. Mineralogy of aeolian dust reaching the North Pacific Ocean: 2. Relationship of mineral assemblages to atmospheric transport patterns / J. Merrill, E. Arnold, M. Leinen, C. Weaver // *J. Geophys. Res.* – 1994. – № 99. – P. 21025-21032.
346. Monje, P. V. Complex biomineralization pattern in *Cactaceae* / P. V. Monje, E. J. Baran // *Plant Physiol.* – 2004. – Vol. 161. – P. 121-123.
347. Mostofsky, E. Modeling the association between particle constituents of air pollution and health outcomes / E. Mostofsky, J. Schwartz, B. A. Coull [et al.] // *American Journal of Epidemiology.* – 2012. – Vol. 4. – № 176. – P. 317-326.
348. Nair, R. Nanoparticulate material delivery to plants / R. Nair, S. H. Varghese, B. G. Nair [et al.] // *Plant Sci.* – 2010. – Vol. 3. – № 179. – P. 154-163.
349. Nakanishi T. M. Rare earth element, Al, and Sc partition between soil and Caatinger wood grown in north-east Brazil by instrumental neutron activation analysis / T. M. Nakanishi, J. Takahashi, H. Yagi // *Biol Trace Elem Res.* – 1997. – Vol. 60. – № 3. – P. 163-174.
350. Nanoparticle uptake in plants: gold nanomaterial localized in roots of *Arabidopsis thaliana* by X-ray computed nanotomography and hyperspectral imaging / A. Avellan [et al.] // *Environ Sci Technol* / – 2017. – Vol. 51. – P. 8682-8691.
351. Navarro, E. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi / E. Navarro, A. Baun, R. Behra [et al.] // *Ecotoxicology.* – 2008. – Vol. 5. – № 17. – P. 372-386.
352. Ni, J. Q. Research and demonstration to improve air quality for the U.S. animal feeding operations in the 21st century critical review / J. Q. Ni // *Environmental Pollution.* – 2015. – Vol. 200. – P. 105-119.

353. Olmez, I. Rare earths: atmospheric signatures for oil fired power plants and refineries / I. Olmez, G. E. Gordon // *Science*. – 1985. – Vol. 229. – P. 966-968.
354. Olsen, R. A. The enhancement of soil fertility by plants roots / R. A. Olsen // *Am. Sci.* – 1981. – Vol. 69. – P. 378-383.
355. Panda, D. Fluoride toxicity stress: physiological and biochemical consequences on plants / D. Panda // *Bioresource Environ. Agric. Sci.* – 2015. – Vol. 1. – P. 70-84.
356. Particulate matter on foliage of 13 woody species: deposition on surfaces and phytostabilisation in waxes-a 3-year study / R. Popek, H. Gawronska, M. Wrochna [et al.] // *International Journal of Phytoremediation*. – 2013. – Vol. 15. – P. 245-256.
357. Physicochemical analysis of individual atmospheric fine particles based on effective surface-enhanced Raman spectroscopy / Z. Sun [et al.] // *J. of environmental sciences*. – 2019. – Vol. 75. – P. 388-395.
358. Physicochemical characteristics of ambient particles settling upon leaf surfaces of urban plants in Beijing / W. Lei, L. Lian-you, G. Shang-yu [et al.] // *J. Environ. Sci.* – 2006. – Vol. 18. – № 5. – P. 921-926.
359. Plant canopies: bio-monitor and trap for re-suspended dust particulates contaminated with heavy metals / S. Ram [et al.] // *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. – 2014. – Vol. 19. – P. 499-508.
360. PM_{2.5}-bound SO₄²⁻ absorption and assimilation of poplar and its physiological responses to PM_{2.5} pollution / Q. Yang [et al.] // *Environmental and Experimental Botany*. – 2018. – Vol. 153. – P. 311-319.
361. Pyatt, F. B. Haywood W. J. 1989. Airborne particulate distribution and their accumulation in tree canopies, Nottingham, U.K. / F. B. Pyatt, W. J. Haywood // *Environmentalist*. – 1989. – Vol. 9. – P. 291-298.
362. Pye, K. *Aeolian Dust and Dust Deposits*. Academic Press, New York, 1987. – 334 p.
363. Rajagopalan, S. Air Pollution and Cardiovascular Disease: JACC State-of-the-Art Review / S. Rajagopalan, S. G. Al-Kindi, R. D. Brook // *J Am CollCardiol*. – 2018. – Vol.17. – №72. – P. 2054-2070.

364. Ram, A. Effect of fluoride and salicylic acid on seedling growth and biochemical parameters of watermelon (*Citrullus lanatus*) / A. Ram, P. Verma, B. R. Gadi // Fluoride. – 2014. – Vol. 47. – P. 49-55.
365. Ramagopal, S. Fluoride injury of wheat roots and calcium nutrition / S. Ramagopal, G. W. Welkie, G. W. Miller // Plant and Cell Physiology. – 1969. – Vol. 10. – P. 675-685.
366. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust / P. Censi [et al.] // Chemosphere. – 2017. – № 169. – P. 342-350.
367. Reddy, M. P. Sodium fluoride induced growth and metabolic changes in *Salicornia brachiata*. Roxb / M. P. Reddy, M. Kaur // Water Air Soil Pollut. – 2008. – Vol.188. – P. 171-179.
368. Regulating ecosystem services of forests in ten Italian metropolitan cities: air quality improvement by PM₁₀ and O₃ removal / F. Manes, F. Marando, G. Capotorti [et al.] // Ecological Indicators. – 2016. – № 67. – P. 425-440.
369. Robie, R. A. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures / R. A. Robie, B. S. Hemingway – U. S. Geological Survey Bulletin, 1995. – 2131 p.
370. Rosholt J.N. Mobility of uranium and thorium in glassy and crystallized silicic volcanic rocks / J.N. Rosholt, Prijana, D.C. Noble // Econ. Geol. – 1971. – Vol. 66. – P. 1061-1069.
371. Rozhkov A. S. Effect of fluorine-containing emissions on coniferous trees / A. S. Rozhkov, T. A. Mikhailova. – Novosibirsk: Nauka, 1989. – 137 p.
372. Runova, E. M. Fluoride compounds effect on the vegetation growing within city limits / E. M. Runova, L. V. Anoshkina, G. A. Averina // Systems. Methods. Technologies. – 2012. – Vol. 14. – № 2. – P. 126-129.
373. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain / S. Rodríguez [et al.] // Atmos Environ. – 2001. – Vol. 35. – P. 2433-2447.

374. *Sapindus saponaria* bioindicator potential concerning potassium fluoride exposure by simulated rainfall: Anatomical and physiological traits / A. A. Rodrigues [et al.] // *Ecol. Indic.* – 2018b. – Vol. 89. – P. 552-558.
375. Schraer, H. *Ecological calcification* / H. Schraer. – New York, 1970. – 463 p.
376. Seibert, J. A. *X-Ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-Ray Production* / J. A. Seibert // *Journal of Nuclear Medicine Technology.* – 2004. – Vol. 32. – P. 139-147.
377. Self-assembled biomineralized structures constructed in plant cell walls / L. J. Wang [et al.] // *Acta Chim. Sinica.* – 2002. – Vol. 60. – P. 1144-1146.
378. Seyyednejad, S. M. A study on air pollution-induced biochemical alterations in *Eucalyptus camaldulensis* / S. M. Seyyednejad, H. Koochak // *Aus J Basic Appl Sci.* – 2011. – Vol. 5. – P. 601-606.
379. Shatkova L.N. About possible source of ore material of uranium-fluorite deposits / L.N. Shatkova, G.A. Shatkov // *Geology of Ore Deposits.* – 1973. – № 4. – P. 36-44.
380. Short-term impacts of particulate matter (PM₁₀, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) on mortality in nine French cities / M. Pascal [et al.] // *Atmospheric Environment.* – 2014. – Vol. 95. – P. 175-184.
381. Should we see urban trees as effective solutions to increasing ozone levels in cities? / P. Sicard [et al.] // *Environ. Pollut.* – 2018. – Vol. 243. – P. 163-176.
382. Skinner, H. C. W., Ehrlich, H. *Biomineralization*, 2014. – P.1-58.
383. Skinner, H. C. W., Jahren, A. H. *Biomineralization*, 2007. – P.1-69.
384. Skinner, H.C.W. *The Earth, source of health and hazards: an introduction to medical geology. Annu. Rev* // H. C. W. Skinner // *Earth Planet. Sci.* – 2007. – Vol. 35. – P. 177-213.
385. Smith, W. H. *Absorption of air pollutants by plants* / W. H. Smith. – *Gidrometeoizdat, Leningrad*, 1988.
386. Soil fluoride spiking effects on olive trees (*Olea europaea* L. cv. Chemlali) / M. Zouari [et al.] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2014. – Vol. 108. – P. 78-83.

387. Soldatini G. F. Biochemical aspects of plant-air pollution interactions. In: Lorenzini G, Soldatini G. F., eds. Responses of Plants to Air Pollution / G. F. Soldatini, L. Guidi // Biological and Economic Aspects. Pisa: Pacini. – 1994. – P. 23-38.
388. Stone, M. B. Differential uptake of carbon nanoparticles by plant and Mammalian cells / M. B. Stone // Small. – 2010. – Vol. 5. – № 6. – P. 612-617.
389. Suzuki, K. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS / K. Suzuki // Atmospheric Environment. – 2006. – Vol. 40. – P. 2626-2634.
390. Suzuki, Y. Determination of rare earth elements (REEs) in airborne particulate matter (APM) collected in Tokyo, Japan, and a positive anomaly of europium and terbium / Y. Suzuki, T. Suzuki, N. Furuta // Anal. Sci. – 2010. – Vol. 26. – P. 929-935.
391. Talovskaya, A.V. Fluorine concentration in snow cover within the impact area of aluminium production plant (Krasnoyarsk city) and coal and gas-fired power plant (Tomsk city) / A.V. Talovskaya [et al.] // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – Vol. 27. – P. 1-7.
392. Tate, S. E. Characterization of Regolith Materials in the Girilambone Region, North-western Lachlan Fold Belt, NSW / S. E. Tate, R. S. B. Greene, K. M. Scott, K. G. McQueen // Advances in Regolith. – 2003. – P. 399-405.
393. Terekhina N. V. Leaves of trees and shrubs as bioindicators of air pollution by particulate matter in Saint Petersburg / N. V. Terekhina, M. D. Ufimtseva // Geography Environment Sustainability. – 2020. – Vol. 13. – № 1. – P. 224-232.
394. Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions / A. N. Berlizov [et al.] // Science of The Total Environment. – 2007. – Vol. 372. – P. 693-706.
395. The concentrations and sources of fluoride in Atmospheric depositions in Beijing, China / Y. W. Feng // Water, Air, and Soil Pollution. – 2003. – Vol. 145. – P. 95-107.

396. The effect of air pollution on yield and quality of mung bean grown in peri-urban areas of Varanasi / M. Agrawal [et al.] // *Water, Air, Soil Pollution*. – 2006. – Vol. 169. – P. 239-254.
397. The impact of prenatal exposure to PM_{2.5} on childhood asthma and wheezing: a meta-analysis of observational studies / W. Yan [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – P. 1-11.
398. The influence of weather and climate on the reliability of magnetic properties of tree leaves as proxies for air pollution monitoring / I. Rodriguez-Germade [et al.] // *The Science of the Total Environment*. – 2014. – Vol. 468-469. – P. 892-902.
399. The mortality impacts of fine particles in France / M. Pascal [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2016. – Vol. 571. – P. 416-425.
400. The occupational burden of chronic obstructive pulmonary disease / L. Trupin [et al.] // *Eur. Respir. J.* – 2003. – № 22. – C. 462-469.
401. Tree rings reveal the reduction of Cd, Cu, Ni and Pb pollution in the central region of São Paulo, Brazil / G. M. Locosselli, K. Chacon-Madrid, M. A. Z. Arruda [et al.] // *Environ. Pollut.* – 2018. – Vol. 242. – P. 320-328.
402. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities / T. Sawidis [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 12. – № 159. – P. 3560-3570.
403. Treshow, M. Diagnosis of air pollution effects and mimicking symptoms. In: Treshow M., ed. *Air Pollution and Plants Life*. Chichester: John Wiley and Sons. – 1984. – P. 97-112.
404. Uptake and distribution of ceria nanoparticles in cucumber plants / Z. Zhang [et al.] // *Metallomics Integr Biometal Sci.* – 2011. – Vol. 8. – № 3. – 816 p.
405. Van Balen, E. Autoradiographic Evidence for the Incorporation of Cadmium into Calcium Oxalate Crystals / E. Van Balen, S. C. Van de Geyn, G. M. Desmet // *Z. Pflanzenphysiol.* 1980. – Vol. 97. – P. 127-133.
406. Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air / T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2010. – № 408. – P. 4569-4579.

407. Vegetation damage in the vicinity of an aluminum smelter in Brazil / E. Louback [et al.] // *Ecol. Indic.* – 2016. – Vol. 67. – P. 193-203.
408. Wang, H. X. Relationships between leaf surface characteristics and dust-capturing capability of urban greening plant species / H. X. Wang, H. Shi, Y. Y. Li // *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao.* – 2010. – Vol. 21. – №12. – P. 3077-3082.
409. Webb, M. A. Cell-mediated crystallization of calcium oxalate in plants / M. A. Webb // *The Plant Cell.* – 1999. – Vol. 11. – P. 751-761.
410. Weerakkody, U. Evaluating the impact of individual leaf traits on atmospheric particulate matter accumulation using natural and synthetic leaves / U. Weerakkody, J. W. Dover, P. Mitchell, K. Reiling // *Urban forestry and urban greening.* – 2018. – Vol. 30. – P. 98-107.
411. Weinstein, L. H. Effects of air pollution on grapevines / L. H. Weinstein // *Vitis.* – 1984. – Vol. 23. – P. 274-303.
412. Weinstein, L. H. Fluorides in the environment: effects on plants and animals / L. H. Weinstein, A. Davison. – CABI Publishing, 2004. – 370 p.
413. White, P. J. Calcium channels in higher plants / P. J. White // *BBA.* – 2000. – Vol. 1465. – P. 171-189.
414. World Health Organisation (WHO). Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. World Health Organization. – 2006. – P. 484.
415. Yadu, B. Responses of plants to fluoride: an overview of oxidative stress and defense mechanisms / B. Yadu, V. Chandrakar, Keshavkant // *Fluoride.* – 2016. – Vol. 49. – P. 293-302.
416. Yalaltdinova, A., Junbeum, K., Baranovskaya, N., Rikhvanov, L. *Populus nigra* L. as a bioindicator of atmospheric trace element pollution and potential toxic impacts on human and ecosystem / A. Yalaltdinova, K. Junbeum, N. Baranovskaya, L. Rikhvanov // *Ecological Indicators.* – 2017. – P. 1-10.
417. Yanchenko, N. I., Yaskina, O. L., Yanyushkin, S. A. Regularities of variations in the fluorine concentration in atmospheric precipitation near Bratsk / N. I.

Yanchenko, O. L. Yaskina, S. A. Yanyushkin // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2014. – Vol. 6. – P. 543-546.

418. Yudha, S. S. SEM Study of Unexplored Wax Microtubes Produced by Caterpillar Living on Common Banana Leaves / S. S Yudha, A. Falahudin, D. A. Triawan [et al.] // Micron. – 2019. – Vol. 125. – P. 1-7.

419. Yunus, M. Dust loadings on some common plants near Lucknow city / M. Yunus, A. K. Dwivedi, K. Kulshreshtha [et al.] // Environ. Pollut. (Ser.B). – 1985. – Vol. 9. – P. 71-80.

420. Zarasvandi, A. Spatio-temporal occurrences and mineralogical-geochemical characteristics of airborne dusts in Khuzestan Province (southwestern Iran) / A. Zarasvandi, E. J. M. Carranza, F. Moore [et al.] // J. Geochem. Explor. – 2011. – Vol. 111. – P. 138-151.

421. Zindler-Frank, E. Calcium and oxalate content of the leaves of *Phaseolus vulgaris* at different calcium supply in relation to calcium oxalate crystal formation / E. Zindler-Frank, R. Honow, A. Hesse // J. Plant Physiol. – 2000. – Vol. 158. – P. 139-144.

422. Zindler-Frank, E. Calcium oxalate crystal formation and growth in two legume species as altered by strontium / E. Zindler-Frank // Bot Acta. – 1991. – Vol. 104. – P. 229-232.

423. Zindler-Frank, E. Oxalate biosynthesis in relation to photosynthetic pathway and plant productivity – a survey / E. Zindler-Frank // Zeitschrift für Pflanzenphysiol. – 1976. – Vol. 80. – P. 1-13.