

почв (Кп) показал накопление ртути на протяжении обследованного русла реки как весьма сильное. Вероятно, формирование таких протяженных потоков рассеяния ртути и тяжелых металлов происходит за счет перемещения речным потоком взвешенных форм новообразованных ртутьсодержащих минеральных фаз.

Изложенные материалы показывают, что производственная деятельность, связанная с переработкой ртутьсодержащего полиметаллического рудного сырья, способна создать заметную экологическую проблему в горнопромышленных регионах. Протекающие процессы техногенеза внутри хранилищ горнопромышленных отходов создают причинно-пространственные связи техногенных аномалий ртути в природных водотоках с хвостами обогащения свинцово-цинковых руд. Ведущим фактором загрязнения природных водотоков является способность ртути мигрировать за пределы хвостохранилищ. Для оценки экологической опасности ртутьсодержащих полиметаллических горнопромышленных объектов необходимо задействовать комплексный мониторинг единой системы «хвостохранилище — природные воды». Существующие системы экологического мониторинга необходимо дополнить наблюдениями за поведением ртути в техногенных хвостах, техногенных водах, техногенном фильтрате и природных водотоках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев, Ю.Н. Роль попутных компонентов при оценке промышленной значимости комплексных руд цветных металлов / Ю.Н. Королев, Л.В. Боброва. — М.: ВИЭМС, 1963. — 68 с.
2. Листова, А.П. Растворимость сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях / А.П. Листова, Г.П. Бондаренко. — М.: Наука, 1969. — 182 с.
3. *Материалы* оценки воздействия на окружающую среду проекта «Расширения обогатительной фабрики Новоангарского обогатительного комбината для доведения мощности по переработке руды с 1,0 до 2,5 млн тонн в год». URL: <http://npriangarie.ru/wp-content/uploads/2011/NOK.pdf> (дата обращения 10.01.2020 г.).
4. Озерова, Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование / Н.А. Озерова. — М.: Наука, 1986. — 232 с.
5. Разенкова, Н.И. Ртуть в зоне окисления / Н.И. Разенкова, Ю.С. Самойлова. — М.: Недра. 1975. — 73 с.
6. Романов, А.В. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации / А.В. Романов, Ю.В. Игнатьева, И.А. Морозова, О.А. Сперанская, О.Ю. Цитцер. URL: http://www.ecoaccord.org/pop/Ртутное%20загрязнение%20в%20России_2.pdf (дата обращения 10.01.2020 г.).
7. Смирнов, М.С. Разработка методики поисков в Горевском горнорудном районе слепых рудных тел свинцово-цинковых руд на основе анализа геологоразведочных, научно-исследовательских и эксплуатационных работ / М.С. Смирнов. Кн. 1. Текст отчета. Ангарская ГРЭ, Мотыгино, 1992. — 253 с.
8. Федорчук, В.П. Геология ртути / В.П. Федорчук. — М.: Недра, 1983. — 270 с.
9. Целюк, Д.И. Особенности развития техногенеза в намывных накопителях промышленных отходов / Д.И. Целюк, О.И. Целюк. — Красноярск: КНИИГИМС, 2018. — 358 с.
10. Шварцев, С.Л. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода — порода: в 5 томах. Том 2. Система вода-порода в условиях гипергенеза / С.Л. Шварцев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. — 389 с.

© Целюк Д.И., Целюк И.Н., 2020

Целюк Денис Игоревич // tselukdi@mail.ru
Целюк Игорь Николаевич // intseluk@mail.ru

Дорохова Л.А., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Барановская Н.В. (ТПУ), Радомская В.И., Павлова Л.М. (ИГИП ДВО РАН)

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ПЫЛЕВЫХ ВЫПАДЕНИЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ КАК ИНДИКАТОРЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ И ТЕХНОГЕНЕЗА

*Исследовано влияние природных геолого-геохимических и техногенных факторов окружающей среды на содержание и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в листьях тополя на урбанизированных территориях Сибири, Дальнего Востока и Казахстана. Приведены оценки средних, фоновых и аномальных содержаний РЗЭ в пределах трансрегиональных тектонических структур. Отношения легких и средних РЗЭ служат геохимическими индикаторами влияния техногенных факторов. Распределение РЗЭ в городах обуславливается атмосферным пылевым переносом от золошлаковых отвалов теплоэлектростанций, промышленных площадок, речных террас и др. Установлены формы нахождения редкоземельных элементов. **Ключевые слова:** редкоземельные элементы (РЗЭ), листья тополя, урбанизированные территории, геологическая среда, техногенез, SEM-EDS.*

Dorokhova L.A., Yusupov D.V., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F., Baranovskaya N.V.(TPU), Radomskaya V.I., Pavlova L.M. (IGiP FEB RAS)

RARE-EARTH ELEMENTS AND THEIR FORMS IN DUST PRECIPITATIONS ON POPLAR LEAVES SURFACE AS INDICATORS OF GEOLOGICAL ENVIRONMENT AND TECHNOGENESIS

*The influence of both natural geological-geochemical and technogenic factors on content and distribution of rare-earth elements (REE) in poplar leaves in urban areas of Siberia, the Far East and Kazakhstan has been studied. Average, background and anomalous REE contents within transregional tectonic frameworks are estimated. The ratios of light and medium REE are geochemical indicators of the impact technogenic factors. Atmospheric dust transport from the ash and slag waste dumps of power plants, industrial sites, alluvial terraces etc. The form of rare earth elements discovery are established. **Keywords:** rare earth elements (REE), poplar leaves, urban areas, geological environment, technogenesis, SEM-EDS.*

Введение

В формировании экологической ситуации в городах значительную роль играют природные факторы, связанные с геохимической неоднородностью геологической среды. Эти факторы обусловлены содержанием петрогенных и редких элементов выше или ниже кларковых в горных породах. Важнейшими задачами изучения современного экологического состояния густонаселенных территорий являются не только



Рис. 1. Схема расположения изученных территорий (1) с количеством отобранных проб листьев тополя (2) относительно трансрегиональных тектонических структур (3) с различной геохимической специализацией (4) (по О.В. Петрову и др., 2013) [9]: трансрегиональные тектонические структуры (цифры в кружках): 1 — Западно-Сибирская плита, 2 — Алтае-Саянская область, 3 — Сибирская плита, 4 — Байкало-Витимская область, 5 — Монголо-Охотская область, 6 — Сихотэ-Алиньская область. Индексы геохимических ассоциаций элементов: С — сидерофильных; Х — халькофильных; Л — литофильных

определение содержаний химических элементов, но и формы их нахождения в основных депонирующих средах, источников формирования геохимических аномалий с учетом проявления природных и техногенных факторов.

Повышенный научно-практический интерес и исключительное внимание геологов, геохимиков, геоэкологов вызывает группа редкоземельных элементов (РЗЭ) [6, 13]. РЗЭ — литофильные, малоподвижные элементы в различных средах, поэтому данные об абсолютных и относительных содержаниях РЗЭ, особенно лантаноидов, можно использовать для решения ряда вопросов генетического плана, например, при классификации типов пород; при моделировании, реконструкциях природных образований; при определении источников вещества [9], а также в качестве индикаторов тех или иных геологических и техногенных процессов. Благодаря своим уникальным магнитным, оптическим, каталитическим свойствам РЗЭ широко используются в промышленности, медицине, военной технике, различных электронных устройствах, сельском хозяйстве для повышения урожайности. В металлургии РЗЭ используют в качестве раскислителей и дисульфаторов сталей, в производстве высокопрочного чугуна; в нефтепереработке — для изготовления катализаторов, которые используются при крекинге нефти, окислении углеводородов; в стекольном производстве — для обесцвечивания либо окрашивания

специальных сортов стекла, а также при производстве изоляторов, постоянных магнитов, люминофоров; в медицине — в качестве контрастных веществ. Таким образом, увеличение спроса на использование РЗЭ человеком для своих нужд ведет к увеличению его техногенного рассеивания в окружающей среде.

Цель данного исследования — оценить уровни концентрации и соотношение редкоземельных элементов в листьях тополя, формы их нахождения в биомассе, а также определить источники их поступления на урбанизированные территории Азиатской части России и Казахстана.

Объект и методы исследования. Объектом исследования служили листья деревьев рода тополь (*Populus L.*), широко используемых для озеленения селитебных и промышленных зон городов в умеренном поясе. Среди зеленых насаждений преобладают сорта-клоны и гибриды тополя бальзамического (*P. balsamifera L.*), на которые приходится более 90 % отобранных образцов. Листья тополя использовали как апробированный биоконцентратор многих химических элементов, включая РЗЭ. Известно об использовании листьев тополя в качестве информативного биогеохимического индикатора состояния наземной и воздушной сред на урбанизированных территориях [12]. Листовая пластина тополя способна надежно фиксировать пылевые частицы на своей поверхности (система лист-воздух), аккумулировать растворенные вещества через корни из

почвы (система лист-субстрат), выступать сезонным биогеохимическим планшетом.

Исследования проводили в период 2013–2017 гг. на территории 40 городов и населенных пунктов Сибири, Дальнего Востока России и Казахстана (рис. 1). При этом исследованиями были охвачены трансрегиональные тектонические структуры (ТТС), имеющие различную геохимическую и минерагеническую специализации [7].

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) является одним из современных методов анализа атмосферных частиц. Применение этого метода эффективно при изучении морфологии, размеров, распределении и других физических характеристик частиц, а также для изучения химии аэрозолей [14]. Изучение элементного и минерального состава проб поверхности листьев тополя проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Hitachi S-3400N (с приставкой Bruker XFlash 5010 с разрешением 129 эВ для проведения рентгеноспектрального анализа.). Приставка обеспечивает обнаружение элементов от бора до америция с пределом обнаружения 1 %. При выборе образцов для проведения SEM учитывались геохимические особенности состава проб.

Для изучения образцов применяли детектор обратно-рассеянных электронов (BSE), анализ проводили в режиме низкого вакуума. Давление в вакуумной камере варьировалось от 50 до 100 Па. Использовали низкий вакуум для того, чтобы избежать «зарядки» поверхности изучаемого образца за счет ионизации газа у его поверхности и впоследствии предотвратить его разрушение. Анализ ультраструктуры поверхности образца осуществляли с применением детектора BSE — с его помощью можно получить информацию о фазовом составе пробы по контрасту.

Отбор образцов листьев тополя проводили в августе — сентябре до наступления фазы окрашивания листьев, на территории населенных пунктов, малых и средних городов — по регулярной сети 1×1 км; на территории больших городов и агломераций — по сети 2×2 км. Отбор образцов в каждом городе занимал не более одного дня. Образцы отбирали в крафт-пакеты «Стерит», после отбора высушивали при комнатной температуре. Масса образца свежего материала составляла в среднем 100 г, после высушивания — 50 г. Листья не промывали водой, чтобы сохранить информацию о пылевой составляющей пробы. Всего было отобрано более 1 тыс. проб листьев тополя.

Подготовка материала проб для элементного анализа включала его сухое озонирование в муфельной печи при 450 °С в течение 5 часов согласно ГОСТ 26929-94. Зольность ли-

стьев тополя составила в среднем 13 %. Далее золу растирали в ступке, брали навеску золы 100 ± 1 мг и паковали в капсулы из особо чистой алюминиевой фольги.

Определение содержания восьми РЗЭ (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в образцах золы листьев тополя проводили инструментальным нейтронно-активационным методом анализа (ИНАА) по аттестованной методике (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ) в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т в Томском политехническом университете (ТПУ). ИНАА позволяет проводить исследование материала на содержание редкоземельных и других элементов с чувствительностью на порядок ниже их кларков в любых горных породах без его разрушения, растворения и химического разделения. Помехи от матричных или других элементов исключаются или значительно нивелируются варьированием продолжительности облучения и охлаждения. Измерение проводили на многоканальном анализаторе импульсов «Canberra» полупроводниковым германиевым детектором GX3518. В анализе использовали стандартный образец состава листа березы (ЛБ-1, ГСО 8923-2007). Относительная погрешность определений составила от 1 до 17 %. Достоверность результатов анализа была обеспечена удовлетворительным внутренним лабораторным контролем в количестве 5 % от общего числа рядовых проб.

Статистическую обработку данных проводили с учетом логнормального распределения содержаний РЗЭ и проверки принадлежности крайних значений к изучаемым выборочным совокупностям с помощью статистического критерия оценки наибольшего значения. В расчете нижних значений вероятных аномалий принимали $C_{\phi}\epsilon$, где C_{ϕ} — среднее геометрическое, ϵ — стандартный множитель (антилогарифм стандартного отклонения). Были рассчитаны нормализованные к хондритовому составу содержания РЗЭ. Для выявления

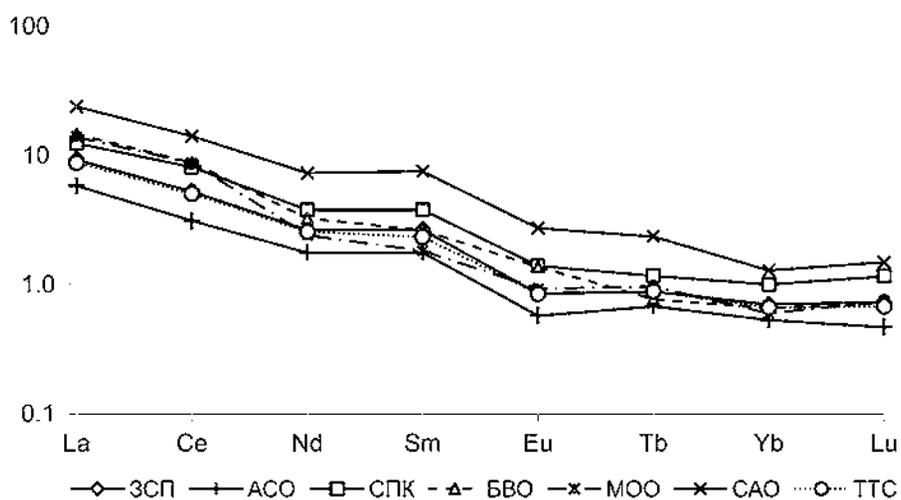


Рис. 2. Распределение нормализованных по хондриту РЗЭ в золе листьев тополя урбанизированных территорий в границах различных ТТС: ЗСП — Западно-Сибирская плита; АСО — Алтае-Саянская область; СПК — Сибирская плита (кратон); БВО — Байкало-Витимская область; МОО — Монголо-Охотская область; САО — Сихотэ-Алиньская область; ТТС — Трансрегиональные тектонические структуры в целом

ния геохимической специализации урбанизированных территорий построены геохимические ряды РЗЭ по соотношениям среднего содержания элементов в каждом населенном пункте к среднему общей выборке. В графическом оформлении использовали общераспространенные программные средства (Surfer, Origin, CoreDRAW).

Результаты и их обсуждение. Статистические параметры содержания РЗЭ в золе листьев тополя урбанизированных территорий в границах различных ТТС и в целом для всей изученной территории представлены в табл. 1.

По величине коэффициента вариации элементы характеризуются сильно (70–100 %) и крайне (>100 %) неоднородным распределением. Средние геометрические содержания РЗЭ в золе листьев тополя в границах отдельных ТТС приняты за региональный фон, ТТС в целом — за надрегиональный фон.

Как фоновые, так и минимально-аномальные значения содержания РЗЭ между ТТС значительно варьируют. Также это видно по усредненным данным кривых распределения РЗЭ, нормализованных по хондриту (рис. 2). Заметно выделяется высокими концентрациями спектр РЗЭ Сихотэ-Алинской области, в геологическом строении которой принимают участие мезозойские складчатые сооружения и блоки позднекембрийского и раннепалеозойского возраста, сложенные вулканитами и гранитоидами известково-щелочной серии, а также впадины, заполненные мезозойскими и кайнозойскими отложениями. В составе последних

Таблица 1

Статистические показатели содержаний РЗЭ в золе листьев тополя в пределах трансрегиональных тектонических структур Азиатской части России и Казахстана

TR	X	±λ	Me	X _{геом}	С _а	Min	Max	S	V
Западно-Сибирская плита (N=354)									
La	3,09	0,16	2,10	2,19	4,99	0,28	22,8	3,02	98
Ce	4,44	0,20	3,47	3,22	8,00	0,02	44,2	3,81	86
Nd	2,32	0,19	0,82	1,21	3,69	0,05	48,5	3,54	153
Sm	0,67	0,04	0,48	0,39	1,27	0,02	5,69	0,72	108
Eu	0,09	0,006	0,06	0,05	0,18	0,001	0,98	0,11	121
Tb	0,06	0,005	0,04	0,03	0,10	0,001	0,82	0,09	146
Yb	0,17	0,007	0,14	0,11	0,31	0,002	0,82	0,14	83
Lu	0,03	0,001	0,02	0,02	0,05	0,0003	0,11	0,02	78
Алтае-Саянская область (N=357)									
La	1,85	0,09	1,34	1,38	2,97	0,178	9,80	1,63	88
Ce	3,00	0,13	2,51	1,91	5,94	0,050	15,3	2,54	85
Nd	1,34	0,09	0,45	0,81	2,07	0,082	9,73	1,62	121
Sm	0,45	0,02	0,33	0,26	0,88	0,001	2,49	0,45	101
Eu	0,06	0,003	0,04	0,03	0,11	0,001	0,33	0,06	107
Tb	0,04	0,002	0,03	0,02	0,06	0,0002	0,31	0,04	107
Yb	0,12	0,006	0,10	0,09	0,22	0,002	0,80	0,11	93
Lu	0,02	0,001	0,01	0,01	0,03	0,0002	0,09	0,02	88
Сибирская плита (кратон) (N=86)									
La	4,03	0,36	3,14	2,94	6,98	0,09	15,9	3,31	82
Ce	7,32	0,72	6,26	4,97	13,5	0,25	34,8	6,72	92
Nd	3,39	0,45	2,21	1,73	5,86	0,22	25,2	4,14	122
Sm	0,85	0,08	0,70	0,56	1,76	0,004	3,34	0,71	83
Eu	0,12	0,01	0,10	0,08	0,24	0,005	0,61	0,12	94
Tb	0,07	0,01	0,05	0,04	0,12	0,01	0,39	0,08	108
Yb	0,25	0,03	0,20	0,16	0,48	0,002	1,31	0,26	101
Lu	0,04	0,004	0,03	0,03	0,08	0,001	0,19	0,04	88
Байкало-Витимская область (N=38)									
La	4,40	0,53	3,06	3,45	7,06	0,77	13,4	3,26	74
Ce	6,78	0,77	5,57	5,38	10,9	1,14	19,7	4,74	70
Nd	2,69	0,44	2,16	1,49	4,88	0,15	11,1	2,69	100
Sm	0,66	0,10	0,46	0,39	1,33	0,02	2,40	0,62	94
Eu	0,11	0,01	0,08	0,08	0,20	0,004	0,32	0,08	71
Tb	0,05	0,01	0,02	0,03	0,08	0,007	0,24	0,06	113
Yb	0,14	0,02	0,14	0,11	0,25	0,008	0,47	0,10	68
Lu	0,02	0,003	0,02	0,02	0,04	0,003	0,08	0,02	71
Монголо-Охотская область (N=67)									
La	4,43	0,48	3,07	3,28	6,99	0,82	19,5	3,93	89
Ce	6,85	0,66	5,76	5,34	10,9	0,50	29,6	5,44	79
Nd	2,60	0,48	0,45	1,10	3,79	0,45	20,5	3,89	149
Sm	0,52	0,06	0,39	0,27	1,11	0,02	2,49	0,51	98
Eu	0,09	0,01	0,06	0,05	0,17	0,001	0,48	0,09	105
Tb	0,07	0,01	0,03	0,03	0,13	0,004	0,44	0,09	121
Yb	0,16	0,02	0,09	0,10	0,28	0,025	0,90	0,18	108
Lu	0,03	0,004	0,02	0,02	0,06	0,001	0,15	0,03	100

Продолжение табл. 1

TR	X	±λ	Me	X _{геом}	C _a	Min	Max	S	V
Сихотэ-Алиньская область (N=89)									
La	7,09	0,52	6,01	5,64	11,3	0,95	24,5	4,91	69
Ce	10,69	0,73	9,03	8,62	17,1	1,64	30,9	6,91	65
Nd	5,11	0,40	4,82	3,32	10,0	0,34	16,3	3,80	74
Sm	1,46	0,11	1,30	1,11	2,42	0,16	5,84	1,08	74
Eu	0,21	0,02	0,17	0,15	0,36	0,01	0,77	0,16	75
Tb	0,13	0,01	0,11	0,08	0,24	0,01	0,55	0,11	82
Yb	0,27	0,02	0,19	0,21	0,44	0,03	0,85	0,19	72
Lu	0,05	0,004	0,04	0,04	0,09	0,003	0,18	0,04	76
Трансрегиональные тектонические структуры в целом (N=1078)									
La	3,07	0,09	2,01	2,08	5,04	0,09	16,6	3,08	100
Ce	4,79	0,14	3,45	3,09	9,02	0,02	27,2	4,54	95
Nd	2,28	0,09	0,61	1,17	3,66	0,02	25,2	2,93	128
Sm	0,62	0,02	0,41	0,35	1,22	0,001	3,65	0,67	107
Eu	0,09	0,003	0,06	0,05	0,17	0,001	0,54	0,10	112
Tb	0,06	0,002	0,03	0,03	0,10	0,0002	0,52	0,07	120
Yb	0,16	0,005	0,12	0,11	0,29	0,002	0,81	0,15	93
Lu	0,03	0,001	0,02	0,02	0,05	0,0002	0,13	0,02	92

Примечание: PЗЭ — редкоземельные элементы, X — среднее арифметическое содержание (в мг/кг), ±λ — стандартная ошибка среднего, Me — медиана, X_{геом} — среднее геометрическое (фоновое) содержание, C_a — нижнее аномальное содержание, Min — минимальное содержание, Max — максимальное содержание, S — стандартное отклонение, V — коэффициент вариации (%), N — число проб в выборке.

в Приморье известна группа редкометалльно-бурогольных месторождений с высокими концентрациями лантаноидов, источниками которых рассматриваются магматические породы [1].

Наименьшие концентрации PЗЭ в золе листьев тополя относительно хондрита наблюдаются на территориях в границах Алтае-Саянской области. Эта область имеет сложное гетерогенное строение, многоэтапное, полициклическое развитие и соответственно сложный металлогенический облик. С ней связаны складчатые структуры Западного и Восточного Саяна, Тувы, Кузнецкого Алатау, Салаира, Горной Шории и Горного Алтая. Для Алтае-Саянской области в целом характерна железорудная, золоторудная, полиметаллическая, ртутная специализации [2].

График распределения PЗЭ для Западно-Сибирской плиты с мощным чехлом осадочных отложений абсолютно совпадает с кривой усредненного распределения PЗЭ по всем ТТС. Это является следствием давно известного гомогенизирующего эффекта осадочных пород, приводящего к почти постоянному распределению PЗЭ и отражающего их содержание в верхней континентальной коре [9]. Таким образом, элементный состав листьев тополя наследует и отражает эту закономерность.

Общим для всех ТТС является приближенно симметричный характер распределения PЗЭ в золе листьев тополя относительно хондрита, обогащение спектра легкими PЗЭ, субгоризонтальный тип спектра тяже-

лых PЗЭ, слабо выраженный европиевый минимум и положительный излом кривой у Sm на фоне Nd. Последний факт обращает на себя внимание и, возможно, свидетельствует об избирательном накоплении Sm листьями тополя из субстрата. По конфигурации график согласуется с данными о том, что соотношение PЗЭ, представляющее средний состав осадочных пород и земной коры в целом более обогащено легкими и среднетяжелыми лантаноидами от La до Eu [10].

Анализ геохимических рядов показывает особенности распределения PЗЭ в геохимических рядах с позиций выделения трех подгрупп лантаноидов: легких La-Ce-Nd, средних Sm-Eu-Tb и тяжелых Yb-Lu. Это позволяет выявить некоторые региональные закономерности. Геохимическая специализация отдельных урбанизированных терри-

торий по PЗЭ в глобальном масштабе проявляется при рассмотрении геохимических рядов элементов, ранжированных по коэффициентам концентрации (Kк) относительно надрегионального фона в порядке убывания их значений (табл. 2). Значимыми Kк принимались величины более 1,5.

Наиболее весомое обогащение геохимического ряда легкими PЗЭ (особенно La) наблюдается в районе пос. Усть-Баргузин на восточном побережье оз. Байкал и весьма вероятно обусловлено петрогенным фактором — составом позднепалеозойских известково-щелочных гранитов баргузинского комплекса, слагающих Баргузинский выступ в Байкало-Витимской складчатой области. Все щелочные массивы, как правило, обогащены легкими PЗЭ по сравнению с кларковым составом земной коры [10].

Приоритет Nd отмечен в геохимических рядах Междуреченска, Кызыла, Шелехова, Якутска и Хабаровска, но с меньшими величинами коэффициентов концентрации (2–2,5). Nd, как четный легкий элемент в повышенных количествах содержится, прежде всего, в монаците — наиболее распространенном акцессорном минерале гранитоидов и широко представленном в тяжелой фракции руслового аллювия [10]. Источником концентрирования Nd в золе листьев тополя для этой группы территорий могут быть широко развитые на их территории аллювиальные почвы и тонкозернистые речные отложения крупных водотоков.

Таблица 2

Геохимические ряды, построенные по коэффициентам концентрации РЗЭ в золе листьев тополя некоторых урбанизированных территорий Азиатской части России

Населенный пункт	Геохимический ряд							
Тобольск	Tb 3,20	Sm 2,36	Eu 2,05	Nd 1,95	La 1,91	Lu 1,78	Yb 1,73	Ce 1,71
Новосибирск	Lu 1,49	Eu 1,34	Sm 1,33	Yb 1,30	Nd 1,23	Tb 1,22	Ce 1,01	La 0,99
Северск	La 1,96	Nd 1,88	Eu 1,79	Tb 1,54	Sm 1,41	Yb 1,23	Lu 1,16	Ce 1,13
Колпашево	Eu 4,33	Tb 2,07	La 2,06	Lu 1,66	Sm 1,51	Yb 1,48	Ce 1,14	Nd 0,21
Барнаул	Sm 2,32	Yb 1,72	Lu 1,69	Eu 1,57	Tb 1,45	La 1,21	Ce 1,14	Nd 1,03
Новоалтайск	Sm 2,29	Eu 1,34	Tb 1,30	Yb 1,19	La 1,08	Lu 1,07	Nd 1,01	Ce 0,69
Мыски	Sm 2,42	Eu 2,31	Nd 2,16	La 1,78	Tb 1,48	Lu 1,45	Yb 1,13	Ce 0,96
Междуреченск	Nd 2,19	Eu 2,14	La 2,00	Sm 1,74	Ce 1,62	Tb 1,44	Yb 1,22	Lu 1,08
Кызыл	Nd 1,66	Yb 1,52	Lu 1,22	Eu 1,06	Ce 0,95	La 0,76	Sm 0,73	Tb 0,63
Ангарск	Lu 1,57	Ce 1,40	Sm 1,32	Nd 1,28	La 1,21	Yb 1,21	Eu 1,15	Tb 1,02
Иркутск	Yb 2,36	Lu 2,17	Ce 2,13	Sm 1,97	Eu 1,94	Tb 1,82	La 1,71	Nd 1,71
Шелехов	Nd 1,98	Lu 1,34	Tb 1,34	Yb 1,14	Ce 1,08	La 1,03	Sm 0,99	Eu 0,97
Усть-Баргузин	La 3,30	Tb 2,72	Ce 2,41	Nd 1,92	Lu 1,79	Eu 1,56	Sm 1,23	Yb 0,89
Чита	Ce 1,50	La 1,43	Nd 1,28	Eu 1,27	Sm 1,21	Yb 0,99	Lu 0,98	Tb 0,91
Якутск	Nd 2,69	Lu 1,30	Tb 1,11	Ce 1,10	Eu 0,97	Yb 0,94	La 0,87	Sm 0,69
Благовещенск	Tb 2,04	La 2,02	Ce 1,93	Lu 1,75	Nd 1,64	Eu 1,46	Sm 1,30	Yb 1,28
Хабаровск	Nd 1,90	La 1,87	Eu 1,85	Sm 1,84	Ce 1,83	Tb 1,79	Yb 1,49	Lu 1,38
Комсомольск-на-Амуре	Sm 2,72	Tb 2,63	Nd 2,55	La 2,38	Ce 2,38	Eu 2,34	Lu 1,51	Yb 1,18
Владивосток	Sm 3,63	Lu 3,58	Tb 3,40	Eu 3,36	Nd 3,16	Ce 3,16	La 3,10	Yb 2,82

Примечание: жирным шрифтом выделены коэффициенты концентрации РЗЭ > 1,5, красным жирным шрифтом выделены коэффициенты концентрации РЗЭ > 2

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

Закономерная последовательность и наиболее полная представленность группы легких и средних РЗЭ со значимыми коэффициентами концентрации в начале геохимического ряда свидетельствует о существенной роли мощных природных источников

поступления и распределения РЗЭ на территории Тобольска, Северска, Читы, Благовещенска, Хабаровска, Комсомольска-на-Амуре и др.

Присутствие значимых коэффициентов концентрации тяжелых РЗЭ в начале геохимического ряда в Новосибирске, Барнауле, Кызыле, Ангарске, Иркутске, Владивостоке требует к себе особого внимания, поскольку не является типичным для природных процессов и может быть связано с техногенезом.

Известна связь Yb с твердофазными выпадениями из атмосферы с золой уноса от сжигания бурых и каменных углей. В золошлаковых отходах ТЭЦ он содержится вплоть до промышленных концентраций. Необычное накопление тяжелых РЗЭ в углях ряда месторождений объясняется их селективным захватом органическим веществом [10]. Но при условии тесной ассоциации Yb и Lu не исключается роль и природного фактора, когда преобладают темноцветные породообразующие (биотит, роговая обманка и др.) и аксессуарные (циркон, ксенотим, гранат) минералы, которые обогащены тяжелыми РЗЭ [10]. Вероятно, именно этот случай имеет место на территории Иркутска [4].

Во Владивостоке и его пригородах в речных водах установлено резкое фракционирование между легкими и тяжелыми РЗЭ, причем для Lu разница достигает одного порядка [12]. Также в данной работе сообщается о появлении в воде фоновых рек южного и восточного Сихотэ-Алиня «нетипичных» аномалий Eu, Yb и других РЗЭ, происхождение которых труднообъяснимо с позиций техногенного фактора.

Анализ вариационных диаграмм. На вариационных диаграммах (рис. 3) продемонстрировано деление исследованных территорий в координатах La — РЗЭ и их индикаторных отношений. На

графиках пунктирными линиями отмечены границы геохимических полей с фоновыми, надфоновыми и аномальными содержаниями РЗЭ.

В диапазон субфоновых содержаний РЗЭ вошли урбанизированные территории Казахстана, большей части Кузбасса, Горного Алтая. В интервале содержаний РЗЭ выше фона, но ниже аномальных оказались города в пределах Тюменской, Омской, Новосибирской, Томской областей, Хакасии, Тувы, юга Красноярского края и Забайкалья. В области аномальных содержаний легких и средних РЗЭ находятся ряд территорий Обь-Иртышского междуречья (Тобольск, Колпашево, Барнаул, Новоалтайск), Южного Кузбасса (Мыски,

Междуреченск), юго-западного и восточного Байкала (Иркутск, Усть-Баргузин), Среднего и Нижнего Амура (Благовещенск, Хабаровск, Комсомольск-на-Амуре), Южного Приморья (Владивосток). В область аномальных содержаний тяжелых РЗЭ попали два города —

Иркутск и Владивосток. Максимальные средние концентрации La установлены в пос. Усть-Баргузин; Sm и Eu — в Колпашево; Ce, Nd, Yb, Lu — во Владивостоке. Индикаторные отношения РЗЭ в золе листьев тополя служат дополнительным геохимическим крите-

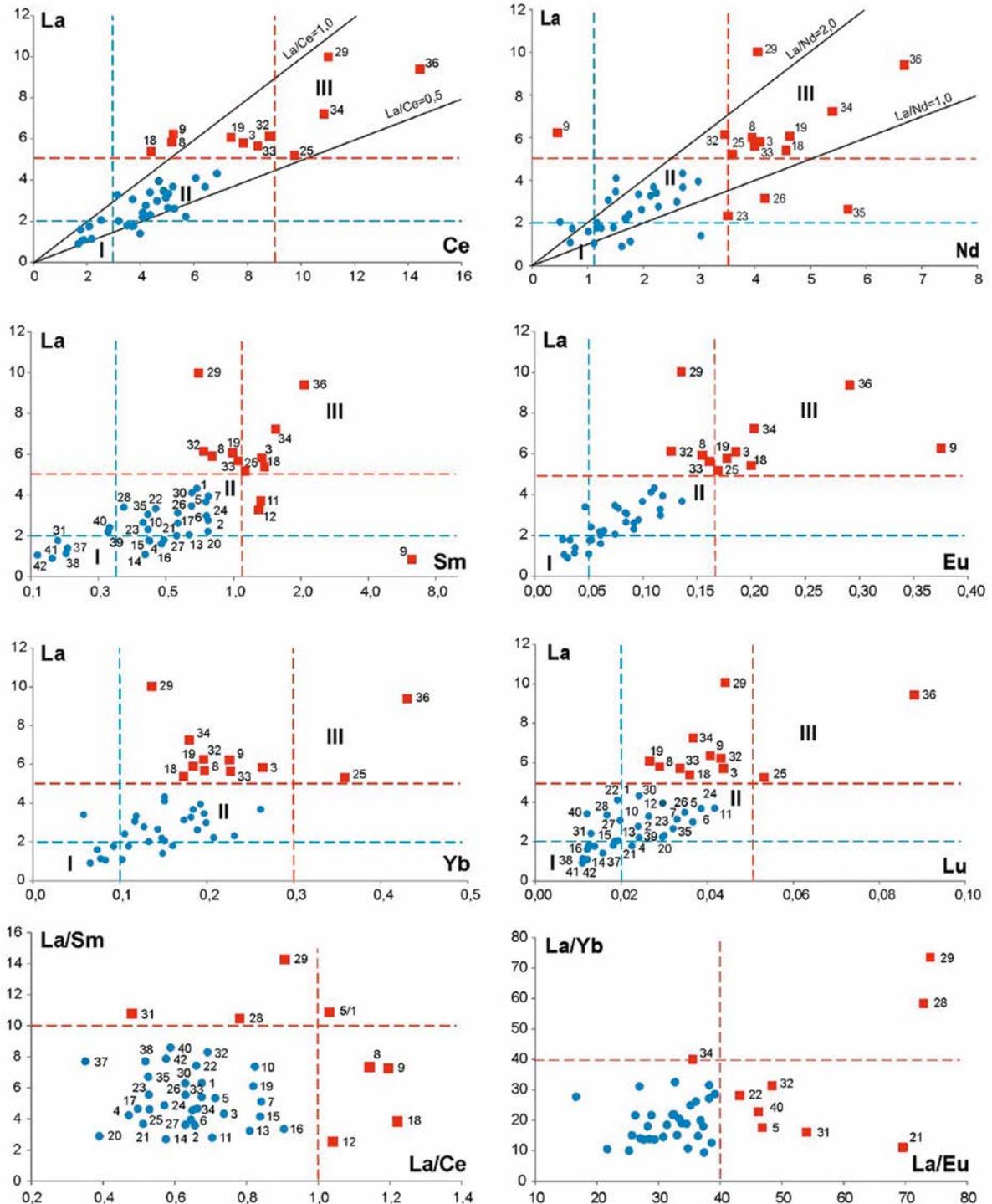


Рис. 3. Вариационные диаграммы. Разделение территорий Азиатской России и Казахстана по соотношениям редкоземельных элементов в золе листьев тополя: 1 — Сургут, 2 — Нижневартовск, 3 — Тобольск, 4 — Тюмень, 5 — Омск, 5/1 — Омский НПЗ, 6 — Новосибирск, 7 — Томск, 8 — Северск, 9 — Колпашево, 10 — Асино, 11 — Барнаул, 12 — Новоалтайск, 13 — Горно-Алтайск, 14 — Республика Алтай, 15 — Кемерово, 16 — Кемеровская обл., 17 — Новокузнецк, 18 — Мыски, 19 — Междуреченск, 20 — Красноярск, 21 — Ачинск, 22 — Сорск, 23 — Кызыл, 24 — Ангарск, 25 — Иркутск, 26 — Шелехов, 27 — Иркутская обл., 28 — Закаменск, 29 — Усть-Баргузин, 30 — Чита, 31 — Краснокаменск, 32 — Благовещенск, 33 — Хабаровск, 34 — Комсомольск-на-Амуре, 35 — Якутск, 36 — Владивосток, 37 — Степногорск, 38 — Экибастуз, 39 — Тараз, 40 — Павлодар, 41 — Актобе, 42 — Усть Каменогорск. I — поле субфоновых содержаний, II — поле надфоновых содержаний, III — поле аномальных содержаний

рием для дифференциации территорий по проявлению факторов специализированного техногенного воздействия. Так, отношения La/Ce и La/Sm позволили идентифицировать аномалии La вокруг Омского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ). Легкие РЗЭ давно используются в качестве модификаторов катализаторов крекинга нефтепродуктов. Для производства катализаторов используют концентраты РЗЭ, содержащие 70 % La и 20 % Ce, что свидетельствует, что отношение La/Ce всегда больше 1 [15]. Катализаторы крекинга изготавливаются обычно в виде ультратонкого порошка, состоящего из частиц сферической формы размером от 1 до 150 мкм. Отложение кокса на частицах катализа-

тора требует регулярной процедуры его выжигания — регенерации катализатора, поэтому возможен выброс РЗЭ в атмосферу и выпадение их вблизи НПЗ.

Высокие значения отношений La/Sm и La/Eu в золе листьев тополя зафиксированы на территории городов Сорска, Ачинска, Закаменска, Краснокаменска, где развиты горнодобывающий и горноперерабатывающий промышленные комплексы. Сорский горно-обогатительный комбинат обрабатывает одноименное медно-молибденовое месторождение. Попутно образуются значительные объемы кварц-полевошпатовых хвостов, содержащих альбит и ортоклаз. Ачинский глиноземный комбинат,

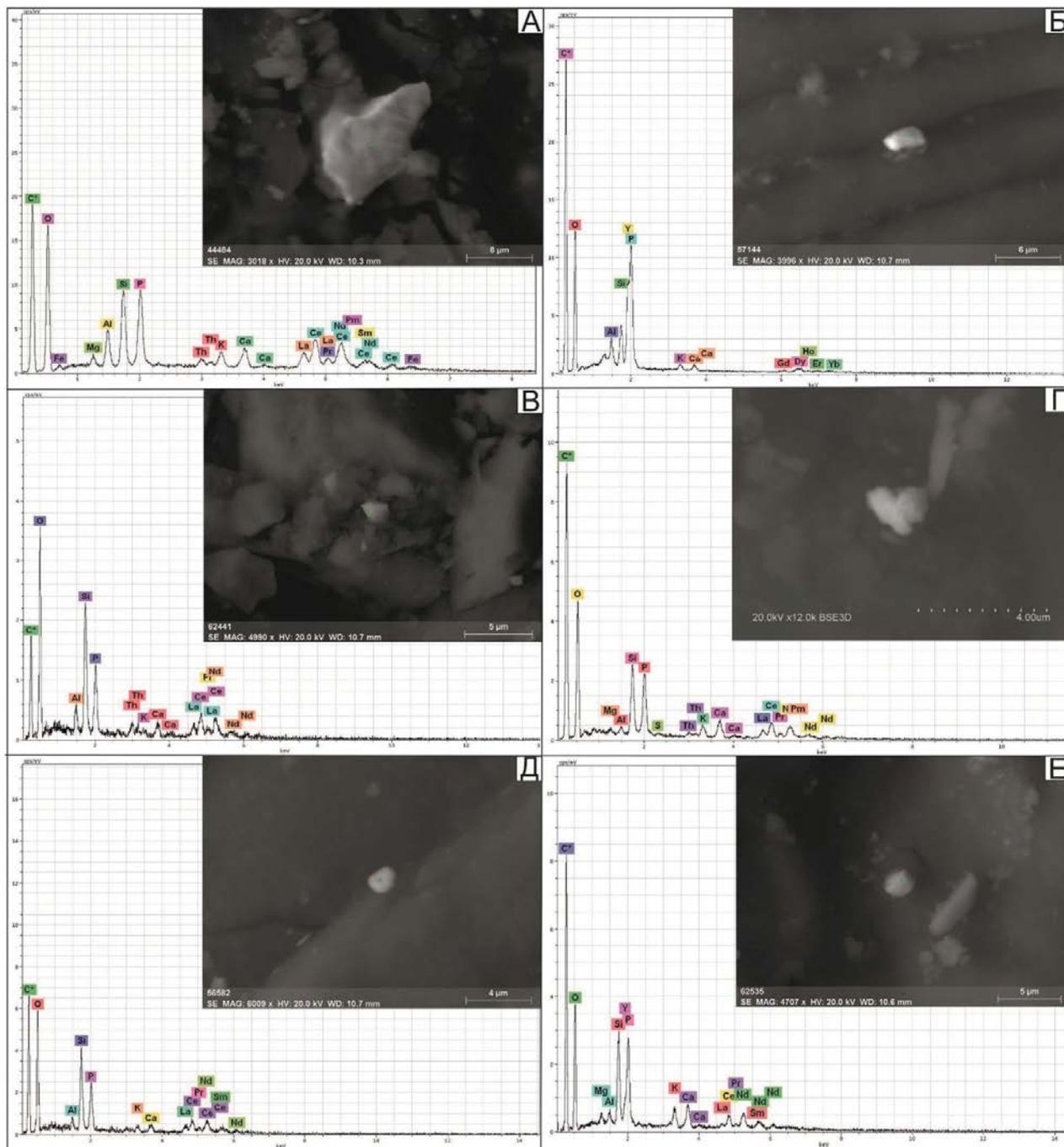


Рис. 4. Микрочастицы редкоземельных минералов на поверхности листа тополя и их энергодисперсионные спектры: А — Новосибирск; Б — Тобольск; В — Благовещенск; Г — Хабаровск; Д — Владивосток; Е — Барнаул

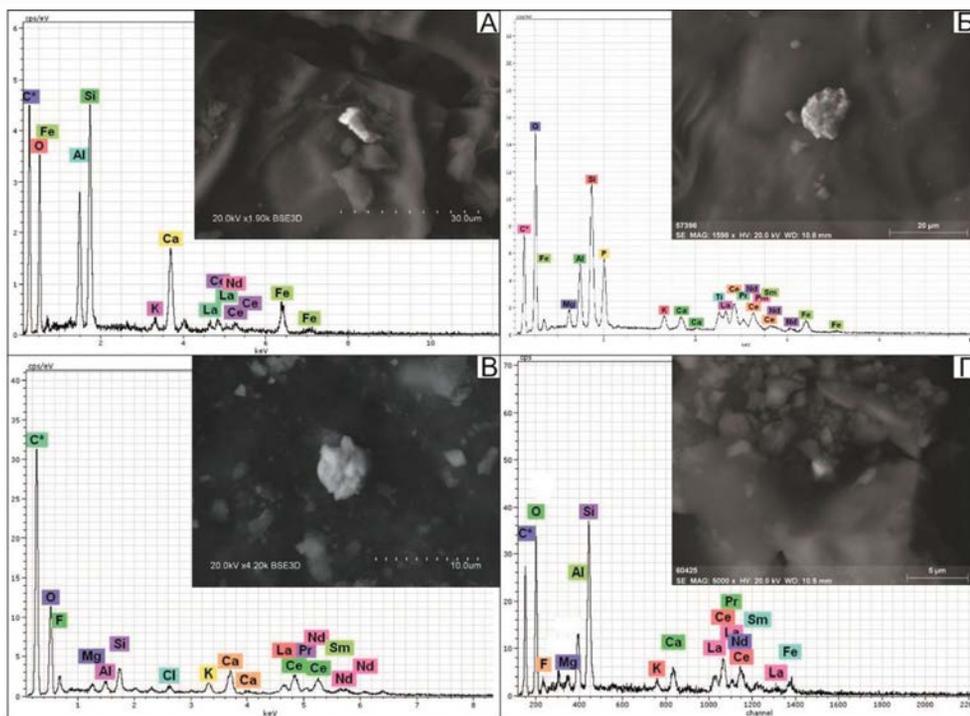


Рис. 5. Микрочастицы редкоземельных минералов с примесью F, Fe, Ti на поверхности листа тополя и их энергодисперсионные спектры: А — Хабаровск; Б — Tobolsk; В — Новосибирск; Г — Иркутск

перерабатывая нефелиновые руды Кия-Шалтырского и известняка Мазульского месторождений, получает глинозем для электролитического производства алюминия. Джидинский вольфраммолибденовый комбинат (г. Закаменск) продолжительное время перерабатывал молибденитовые и сульфидно-гюбнеритовые руды с редкоземельно-редкометалльной минерализацией. На территории, граничащей с городом, остались хвостохранилища с отходами обогащения. Приаргунский горно-химический комбинат в районе Краснокаменска разрабатывает урановые месторождения Стрельцовского рудного узла с сопутствующей флюоритовой минерализацией.

Микроминералогические исследования. С помощью электронной микроскопии установлены основные минералы-концентраторы редкоземельных элементов в листьях тополя. Такими минералами являются, представленные преимущественно фосфатами легких РЗЭ, фазы по составу близкие к монациту, реже встречаются фосфаты тяжелых РЗЭ по составу близкие к ксенотиму (рис. 4). Также обнаружены редкоземельные микроминералы, содержащие фтор и в качестве примесей Fe (от 10 до 5 %) и Ti (3 %) (рис. 5).

Электронно-микроскопическое исследование образцов позволило установить, что основной минеральной

формой нахождения циркония является, вероятно, циркон (?) (рис. 6). Отличительной особенностью этого комплекса является наличие среди темноцветных минералов большого количества биотита и сфена, повышенные содержания тяжелых РЗЭ [5].

На содержание микроминералов с РЗЭ помимо природных факторов геологической среды влияние могут оказывать и объекты промышленных инфраструктур. Так, на территории Хабаровска, Барнаула и Ново-

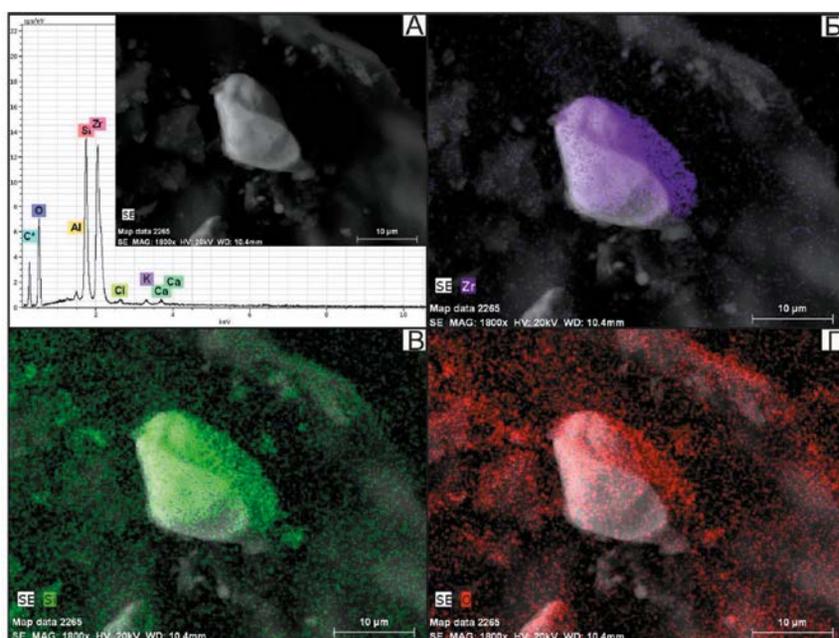


Рис. 6. Микрочастица циркон(а?) на поверхности листа тополя (г. Иркутск): А — общий вид частицы и ее энергодисперсионный спектр; Б, В, Г — распределение Zr, Si, O на поверхности листа соответственно

сибирская наибольшая вклад в распределение таких минералов вносят объекты топливно-энергетического комплекса, а именно, золоотвалы и угольные склады крупнейших теплоэлектростанций: Хабаровских ТЭЦ-1 и ТЭЦ-3, Барнаульских ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3, Новосибирской ТЭЦ-5. Здесь на первый план выступает фактор пылевого воздушного переноса. Значение имеют площадь и степень обводненности золоотвалов, уровень заполнения отходами, элементный состав исходных углей. Зола и шлак подвержены осушению, выветриванию и пылению даже при небольшой скорости ветра.

Присутствие в некоторых редкоземельных минералах Fe не исключает участия микроорганизмов в образовании таких минеральных фаз. Наличие редкоземельных минералов, содержащих фтор, в Иркутске может объясняться тем, что такие РЗЭ являются самой распространенной формой легких лантаноидов в бурых углях Азейского месторождения. Наличие таких минералов является специфической особенностью углей Азейского месторождения, поскольку в углях других месторождений Иркутского бассейна эти минералы обнаружены не были [3].

Выводы

1. Установлены надрегиональные фоновые уровни концентрации РЗЭ в золе листьев тополя для урбанизированных территорий Азиатской части России и Казахстана (мг/кг): La — 2,08; Ce — 3,09; Nd — 1,17; Sm — 0,35; Eu — 0,05; Tb — 0,03; Yb — 0,11; Lu — 0,02.

2. Наибольшими средними концентрациями РЗЭ в золе листьев тополя выделяется спектр территорий Сихотэ-Алинской области, наименьшими — Алтае-Саянской области. График распределения РЗЭ на территории ландшафтных областей Западно-Сибирской плиты отражает усредненный состав РЗЭ всех ТТС.

3. Закономерная последовательность и наиболее полная представленность группы легких и средних РЗЭ со значимыми коэффициентами концентрации в начале геохимического ряда свидетельствуют о наличии природных источников их поступления. К возникновению геохимического диссонанса, когда в начале геохимического ряда присутствуют значимые коэффициенты концентрации тяжелых РЗЭ, могут приводить техногенные факторы либо особые природные условия геологической среды.

5. Индикаторные отношения легких РЗЭ (La/Ce) в золе листьев тополя служат дополнительным геохимическим критерием для выявления техногенных факторов среды в зонах влияния нефтеперерабатывающего, горнодобывающего и других комплексов.

6. Установлено, что основными минералами-концентраторами редкоземельных элементов в листьях тополя являются преимущественно собственные микроминеральные фазы, представленные фосфатами легких РЗЭ, по составу близкие к монациту, реже — фосфаты тяжелых РЗЭ, по составу близкие к ксенотиму, а также фтор- и РЗЭ-содержащие микроминералы, циркон.

7. На урбанизированных территориях листья тополя могут выступать биогеохимическим планшетом и

индикатором состава РЗЭ, так как на их поверхности фиксируются пылевые частицы (система лист-воздух), а ткани аккумулируют растворенные вещества из почвы через корни (система лист-субстрат).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНФ № 15–17–10011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вялов, В.И. Редкие металлы в буроугольных месторождениях Приморья и их ресурсный потенциал / В.И. Вялов, А.И. Ларичев, Е.В. Кузеванова, А.Х. Богомолов, М.И. Гамов // Региональная геология и металлогения, 2012. — № 51. — С. 96–105.
2. Геология и генезис ртутных месторождений Алтае-Саянской области / Под ред. В.А. Кузнецова. — Новосибирск: Наука, 1978. — 295 с.
3. Ильенко, С.С. Минеральные формы редких элементов в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / С.С. Ильенко, С.И. Арбузов // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2016. — Т. 327. — № 2. — С. 1–15
4. Китаев, Н.А. Редкие и рудные элементы в окружающей среде Прибайкалья (коренные породы, донные отложения, почвы) / Н.А. Китаев, В.И. Гребенщикова. — Иркутск: Изд-во ИГУ, 2014. — 123 с.
5. Крук, Н.Н. Палеозойские гранитоиды южной части Вознесенского террейна (южное Приморье): возраст, вещественный состав, источники расплавов и обстановки формирования / Н.Н. Крук, В.В. Голозубов, В.И. Киселев, Е.А. Крук, С.Н. Руднев, П.А. Серов, С.А. Касаткин, Е.Ю. Москаленко // Тихоокеанская геология. — 2018. — Т. 37. — № 3. — С. 32–53.
6. Минеев, Д.А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений / Д.А. Минеев. — М.: Наука, 1974. — 237 с.
7. Петров, О.В. Геохимическая карта России — принципы составления и металлогенические следствия / О.В. Петров, А.Ф. Морозов, Г.М. Беляев, Ю.М. Эринчек, Ю.Ю. Юрченко // Региональная геология и металлогения. — 2013. — № 55. — С. 55–66.
8. Радомская, В.И. Редкоземельные элементы в атмосферных осадках на территории г. Благовещенск / В.И. Радомская, Д.В. Юсупов, Л.М. Павлова // Геохимия. — 2018. — № 2. — С. 197–206.
9. Тейлор, С.Р. Континентальная кора: ее состав и эволюция: Пер. с англ. / С.Р. Тейлор, С.М. Мак-Леннан. — М.: Мир, 1988. — 384 с.
10. Хэскин, Л.А. Распределение редких земель в литосфере и космосе: Пер. с англ. / Л.А. Хэскин, Ф.А. Фрей, Р.А. Шмитт, Р.Х. Смит. — М.: Мир, 1968. — 187 с.
11. Чудаев, О.В. Фракционирование редкоземельных элементов в реках восточного и южного Сихотэ-Алиня в условиях природных и антропогенных аномалий / О.В. Чудаев, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, Н.А. Харитоновна, М.Г. Блохин, И.А. Александров // Тихоокеанская геология. — 2015. — Т. 34. — № 6. — С. 34–44.
12. Юсупов, Д.В. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий / Д.В. Юсупов, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, А.Р. Ялалдинова // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. — 2016. — Т. 327. — № 6. — С. 25–36.
13. Censi, P. Rare earths and trace elements contents in leaves: a new indicator of the composition of atmospheric dust / P. Censi, F. Cibella, E.E. Falcone, G. Cuttitta, F. Saiano, C. Inguaggiato, V. Latte // *Chemosphere*, 2017. — Vol. 169. — P. 342–350.
14. Jiang, N. Characterization of PM10 and PM2.5 Source Profiles of Fugitive Dust in Zhengzhou, China / N. Jiang, Z. Dong, Y. Xu, F. Yu, S. Yin, R. Zhang, X. Tang // *Aerosol and Air Quality Research*. — 2018. — Vol. 18. — P. 314–329.
15. Moreno, T. Identification of FCC refinery atmospheric pollution events using lanthanoid- and vanadium-bearing aerosols / T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, W. Gibbons // *Atmospheric Environment*. — 2008. — Vol. 42. — P. 7851–7861.

© Коллектив авторов, 2020

Дорохова Любовь Александровна // liubov.ad@yandex.ru
Юсупов Дмитрий Валерьевич // yusupovd@mail.ru
Рихванов Леонид Петрович
Судыко Александр Федорович // afs@tpu.ru
Барановская Наталья Владимировна // nata@tpu.ru
Радомская Валентина Ивановна // radomskaya@ascnet.ru
Павлова Людмила Михайловна // pav@ascnet.ru