УДК 550.47

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ ТОПОЛЯ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Юсупов Дмитрий Валерьевич¹,

yusupovd@mail.ru

Рихванов Леонид Петрович¹,

rikhvanov@tpu.ru

Барановская Наталья Владимировна¹,

natalya.baranovs@mail.ru

Ялалтдинова Альбина Рашидовна¹,

yalaltdinova.aly@mail.ru

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

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения новых данных о природных и антропогенных геохимических процессах, протекающих в условиях повсеместной урбанизации и развития промышленности, разработки биогеохимических показателей для количественной оценки степени воздействия факторов окружающей среды на урбасистемы и здоровье человека. **Цель работы:** количественная оценка факторов природной и техногенной геохимической специализации урбасистем с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой по данным элементного анализа золы листьев тополя.

Методы исследования: отбор проб листьев тополя по равномерной сети 2×2, 1×1, 0,5×0,5 км; озоление проб при 450 °C с определением зольности в соответствии с ГОСТ 26929-94; количественный инструментальный нейтронно-активационный метод анализа (определение содержания 28 химических элементов); обработка и анализ эмпирических данных методами корреляционного, кластерного и факторного (методом главных компонент) анализов, а также с использованием индикаторных отношений Th/U, La/Th, La/Lu, La/Yb, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu.

Результаты. Определены содержания некоторых макроэлементов (Na, Ca, Fe), редких, редкоземельных и радиоактивных (U, Th) элементов в золе листьев тополя в ряде урбасистем Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России. Общий характер распределения химических элементов в пробах подчиняется универсальным геохимическим законам. В золе листьев тополя накапливаются биофильные (Br, Zn) и специфические (Au, Ag, Sr) для биологического вида элементы. Установлены уникальные геохимические ассоциации элементов для урбасистем с различной промышленной специализацией. Показано, что высокие значения показателя Th/U (>2) отражают влияние преимущественно природного фактора окружающей среды, а низкие значения показателя Th/U (<1) связаны с влиянием фактора техногенеза. По соотношению легких и тяжелых редкоземельных элементов выделены три различных геохимических типа урбасистем. Полученные данные можно использовать для количественной оценки эколого-геохимического состояния урбанизированных территорий, для изучения формирования биогеохимических провинций, а также они могут быть учтены в ближайшем будущем при обновлении карты биогеохимического районирования России и сопредельных территорий.

Ключевые слова:

Зола листьев тополя, редкие и редкоземельные элементы, уран, торий, индикаторные отношения, инструментальный нейтронно-активационный анализ, геохимическая специализация, биогеохимический индикатор, урбасистема.

Введение

Большинство растений, произрастающих на урбанизированных территориях, в той или иной степени подвержены антропогенному влиянию. Растения отражают геохимическую специализацию окружающей среды и могут выступать индикаторами её состояния. Использование высших растений в биогеохимических исследованиях имеет давнюю историю, исследователи [1, 2, 3] указывали на то, что уже в XIX в. — в начале XX в. органы высших растений подвергались химическому анализу с целью выявления воздействия источника загрязнения.

В 70-90-х гг. ХХ в. листья [4], кора [5] и годовые кольца деревьев [6] служили объектами в экологических исследованиях, в первую очередь для оценки состояния атмосферного воздуха. Одной из пер-

вых работ этой серии было исследование о распространении свинца от крупных автомагистралей с применением мхов и высших растений [7]. Исследования проведены в районах загрязнения вокруг металлургических комплексов [8–10]. Djingova R. et al. (1995) впервые предложили биомониторинг атмосферного воздуха промышленных районов с использованием листьев тополя черного [11]. Ряд авторов показали, что листья тополей накапливают специфичные элементы, источниками эмиссии которых в том числе являются выбросы предприятий топливно-энергетического, нефтехимического, металлургического, машиностроительного, горнопромышленного и др. комплексов [12–20].

Тополь отличается от других древесных растений быстрым ростом и более частым использованием для озеленения городских территорий в умерен-

ном поясе. Листья тополя являются специфическим геохимическим планшетом, который накапливает элементы из почвы, а также улавливает пылеаэрозоли из атмосферного воздуха за счет особенностей строения листа: шероховатости поверхности, наличия клейкого воска, расположения устьиц на обеих сторонах листовой пластинки. Такое концентрирование элементов листьями тополей отражает кратковременный (4–5 месяцев) накопительный эффект.

Цель работы — количественная оценка факторов природной и техногенной биогеохимической специализации урбасистем с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой по данным элементного анализа золы листьев тополя, что в дальнейшем будет способствовать выработке универсальных биогеохимических показателей изменения окружающей среды в пределах урбанизированных территорий.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбраны два вида тополя: черный (Populus nigra L.) и душистый (Populus suaveolens Fisch.), имеющие обширные ареалы распространения. Тополь черный распространен в Европе, Сибири (до Енисея), Средней и Малой Азии, Восточном Казахстане, Западном Китае и Северной Африке. Культурные формы широко распространены в умеренном поясе. Ареал тополя душистого охватывает Восточную Сибирь,

Дальний Восток России, Монголию и северные районы Китая [21].

Исследования проводились в период с 2009 по 2013 г. на территории городов Казахстана (Тараз, Павлодар, Экибастуз, Усть-Каменогорск, Актобе), Томской области (Томск, Северск, Асино, Колпашево), Республики Тыва (Кызыл), Республики Бурятия (Закаменск), Забайкальского края (Краснокаменск) и на юге Дальнего Востока (Благовещенск) (рис. 1).

Отбор проб листвы в городах проводили с середины лета по сентябрь методом средней пробы из нижней внешней части кроны по окружности на высоте 1,5-2 м от поверхности земли с приблизительно одновозрастных деревьев одного вида.

Всего на территории исследованных городов отобрано 396 проб листьев тополя по равномерной сети 2×2 км (Тараз); 1×1 км (Актобе, Экибастуз, Благовещенск); 0,5×0,5 км (Павлодар, Усть-Каменогорск) и по разреженной сети (Томск-Северск, Кызыл, Закаменск, Краснокаменск). В качестве регионального фона выбраны территории населенных пунктов, удаленные от крупных промышленных производств: Асино и Колпашево – для Западносибирского региона и пос. Усть-Баргузин – для Забайкалья (рис. 1).

Подготовка проб для анализа включала следующие операции: просушивание при комнатной температуре, измельчение, взвешивание и озоление при 450 °C в течение 5 часов способом сухой



Рис. 1. Карта-схема расположения городов, в пределах которых проведены исследования на территории Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России

Fig. 1. Locations of the studied cities in Kazakhstan, southern Siberia and the Russian Far East

минерализации согласно требованиям ГОСТ 26929-94 [22]. Средняя зольность листьев тополя составила 12~%.

Определение валового состава 28 макро- и микроэлементов в образцах золы листьев тополя производили инструментальным нейтронно-активационным методом анализа (ИНАА) в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Томского политехнического университета по аттестованным методикам (НСАМ ВИМС № 410-ЯФ). Измерение производили на многоканальном анализаторе импульсов Canberra полупроводниковым германиевым детектором GX3518. Интенсивность гамма-линий соответствующих радионуклидов в пробе сравнивали с интенсивностью стандартного образца (лист березы ГСО 8923-2007) и рассчитывали содержание определяемых элементов. Среднеквадратичная погрешность определения содержания элементов составила не более 30 %.

Результаты ИНАА сведены в базу исходных данных. Она обрабатывалась с использованием программы «Статистика» (10) с учетом логнормального закона распределения элементов, далее рассчитывались корреляционные матрицы и ведущие факторы (методом главных компонент) распределения ассоциации химических элементов.

Рассчитаны геохимические показатели: 1) кларки концентрации (КК) – отношение среднего содержания элемента в золе листьев тополя в совокупной выборке проб всех изученных городов к кларковым содержаниям в верхней континентальной коре [23] и биосфере [24]; 2) коэффициенты концентрации (Кс) – отношение среднего содержания элемента в золе листьев тополя в выборке проб конкретного города к среднему содержанию элемента в совокупной выборке проб всех изученных городов.

Выделение геохимических типов золы листьев тополя на урбанизированных территориях осуществлялось на основе выявленных закономерностей распределения радиоактивных и редкоземельных элементов, а также их отношений: Th/U, La/Th, La/Lu, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu и др. [25]. Показатель Th/U позволяет оценить степень дифференциации вещества. Максимальные различия в химических свойствах РЗЭ проявляются у La и Lu, поэтому часто в геологических и биологических процессах происходит фракционирование легких и тяжелых РЗЭ. Для характеристики легких РЗЭ использованы La, Ce, Nd; средних – Sm, Eu; тяжелых – Yb и Lu.

Результаты и их обсуждение

Распределение средних содержаний химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий строго подчиняется общим законам геохимии: закону Кларка—Вернадского о всеобщем рассеянии элементов и правилу Оддо—Гаркинса о преобладании четных элементов по

сравнению с нечетными [18]. По КК установлен следующий геохимический ряд: Br (19), Zn (16), Au (6), Ag (5), Sr (3), Sb (2), Rb (2). Первые два элемента ряда являются высокобиофильными элементами и накапливаются в растительности, в частности в листьях тополя. Другие элементы, возможно, отражают геохимические особенности систематического положения данного объекта исслелования.

Кластерный анализ, проведенный по значениям содержаний химических элементов совокупной выборки, позволил выделить ряд ассоциаций химических элементов (рис. 2). На дендрограмме выделяются шесть значимых ассоциаций элементов: 1) цезий, рубидий; 2) золото, железо, хром; 3) РЗЭ, барий, торий, гафний, скандий; 4) уран, стронций, бром, кобальт; 5) сурьма, цинк, тантал, серебро, мышьяк; 6) натрий, кальций. Выделенные ассоциации элементов объединяются в группы по геохимическим свойствам: литофильные (Cs-Rb, легкие РЗЭ-Ва, средние и тяжелые РЗЭ-Нf-Th-Sc, U-Sr-Br, Na-Ca), халькофильные (Sb-Zn-Ag-As) и сидерофильные (Fe-Cr) элементы.

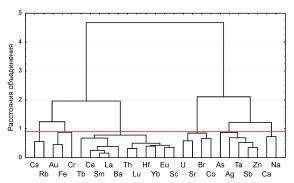


Рис. 2. Дендрограмма корреляционной матрицы геохимического спектра элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий (1-Pearson r (0,05)=0,9; 396 проб)

Fig. 2. Dendrogram of correlation matrix of geochemical spectrum of elements in poplar leaf ash of urban areas (1-Pearson r (0,05)=0,9; 396 samples)

Для уточнения структуры взаимосвязей между выделенными ассоциациями элементов проведен факторный анализ методом главных компонент с вращением. Установлено, что вклад первого фактора в общую дисперсию ассоциации РЗЭ—Ва и Тh составляет 26 %. Значимые нагрузки 13 % по второму фактору установлены для ассоциации Zn—Sb—Та. Вклад третьего фактора в общей дисперсии составляет 7 % для урана; четвертого — 6 % для микроассоциации Fe—Au. Коэффициенты факторных нагрузок характеризуются положительным знаком. Прослеживается связь выделенных факторов с распределением элементов в отдельных выборках урбанизированных территорий.

Анализ химического состава листьев тополей по отдельным урбанизированным территориям по-

Таблица 1. Содержание элементов в золе листьев тополей изученных урбасистем Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России (по данным ИНАА), мг/кг

Table 1. Element content of poplar leaf ash from urban areas of Kazakhstan, southern Siberia and the Far East of Russia (according to the INAA), mg/kg

		1	1	1			1	I	
			- 26	г. Усть-	- 16-	Томск,		г. Красно-	г. Благове-
Элементы	г. Тараз Taraz	г. Павлодар Pavlodar	г. Экибастуз Ekibastuz	Каменогорск	г. Актобе Aktobe	Северск	г. Кызыл Куzyl	каменск	щенск Blagove-
Elements	(44)	(27)	(42)	Ust-Kameno-	(45)	Tomsk,	(10)	Krasnoka-	shchensk
	```	(=- /	,	gorsk (101)		Seversk (25)	(,	mensk (5)	(40)
NI= 0/	0,14±0,01	0,36±0,05	0,2±0,03	0,63±0,05	0,18±0,04	0,23±0,06	0,21±0,11	0,10±0,04	0,34±0,04
Na,%	0,060,45	0,062,64	0,011,2	0,022,15	0,011,36	0,050,68	0,010,21	0,050,19	0,031,18
Ca %	11,6±0,41	13,6±0,43	12,6±0,6	14,5±0,25	11,2 ± 0,4	13,7±0,7	14,6±1,9	15,28±2,12	12,02±0,60
Ca,%	6,0617,9	1,0825,6	1,616,8	8,4420,1	7,017,6	8,016,6	9,418,7	11,016,4	2,9519,05
Fe,%	0,26±0,01	0,35±0,05	0,16±0,02	0,14±0,01	0,18±0,01	0,31±0,06	0,37±0,14	0,28±0,09	0,31±0,03
re,%	0,110,47	0,054,26	0,010,68	0,050,46	0,020,30	0,10,94	0,080,81	0,800,45	0,021,22
Sc	0,64±0,03	2,03±1,17	0,65±0,10	0,39±0,02	0,4±0,02	0,73±0,15	<u>1,02±0,45</u>	0,61±0,1	0,68±0,07
	0,221,13	0,1104	0,131,64	0,061,2	0,10,74	0,192,33	0,132,30	0,311,1	0,283,23
Cr	8,2±0,6	85,8±6,5	8,3±2,3	3,0±0,27	142±14,0	5,8±1,87	8,71±3,62	7,6±0,9	9,56±1,01
	0,3521,7	0,7370,0	0,7100,3	0,2214,0	0,35337	0,3535,0	1,2418,7	5,310,3	0,0237,1
Со	13,8±0,9	11,0±0,62	27,4±2,6	8,0±0,6	8,5±1,0	10,3±2,4	13,31±5,1	5,8±0,9	12,8±1,4
	5,929,5	2,77,5	7,776,9	2,032,2	0,6532,8	2,544,0	2,7726,2	3,438,6	3,2953,3
Zn As	926±53	1120±97	1166±116	3093±202	536±61	1426±213	602±390	1349±231	1919±143
	2612105	1217087	1444724	2010241	1522114	2903044	722087	6801926	3594171
	2,81±0,2 0,257,6	0,9±0,03 0,031,5	1,3±0,2	2,56±0,2 0,214,2	1,61±0,4	1,41±0,4	1,31±1,11	2,8±0,5 1,74,2	1,55±0,6
Br	0,257,6 100±8,8	52,5±9,1	0,36,8 191±14,7	137±13	0,0213,6 44,0±4,2	0,23,7 58,3±9,9	0,25,05 51,1±30,0	97,4±21	0,27,3 60,2±8,2
	33,8270	0,2489	66,6496	211262	10,6133	18,1147	4,9173,4	33,1160	15,6298
	60,0±7,2	57,8±5,2	20,0±3,5	33,0±2,0	63,0±6,4	28,6±5,9	26,9±10,5	79,9±43	79,1±8,4
Rb	1,0260	6,6301	5,2142,4	11,0166	6,3165,6	1094,1	9,7559,3	29,3255	18,2263
Sr	3084±303	1124±72	1793±99	1256±40	1285±81	666±65	1661±314	1867±160	1187±73
	9709876	64154	603044	5232637	722580	401108	7852381	17102509	1272696
Δ -	0,26±0,02	0,44±0,02	0,28±0,01	0,84±0,06	0,24±0,04	0,30±0,09	0,15±0,01	.0.5	0,18±0,03
Ag	0,010,74	0,11,3	0,020,7	0,084,2	0,0031,14	0,151,25	0,110,15	< 0,5	0,050,60
CI-	0,45±0,04	0,59±0,05	0,15±0,02	2,16±0,23	0,36±0,01	0,8±0,18	0,37±0,18	0,47±0,06	0,53±0,04
Sb	0,111,83	0,041,71	0,020,5	0,1116,3	0,023,52	0,032,9	0,020,78	0,340,69	1,4321,9
Cs	0,49±0,04	0,44±0,04	0,19±0,02	0,27±0,02	0,26±0,03	0,34±0,03	0,29±0,15	1,22±0,3	0,50±0,05
CS	0,0021,36	0,031,21	0,0040,7	0,020,8	0,200,93	0,100,76	0,020,73	0,419,5	0,051,72
P.o.	<u>168±8</u>	214±9	<u>185±21</u>	<u>124±5</u>	<u>110±9</u>	216±24	<u>175±73</u>	208±13	357±28
Ва	74289	35470	38853	10297	10319	65369	36477	170237	64875
La	2,25±0,14	2,34±0,14	<u>1,2±0,09</u>	1,05±0,04	0,9±0,05	<u>5,54±1,1</u>	2,31±0,88	3,34±0,5	6,16±0,68
La	0,784,95	0,18,46	0,293,1	0,402,8	0,341,83	1,2010,8	0,315,04	2,25,4	1,7221.0
Ce	3,99±0,30	3,15±0,27	2,3±0,2	1,87±0,1	1,68±0,16	<u>7,1±1,5</u>	4,37±1,86	<u>5,28±1,1</u>	9,01±1,04
	1,378,09	0,4013,3	0,055,3	0,035,8	0,044,44	1,9822,4	0,111,86	11,016,4	1,7436,3
Nd	1,68±0,21	1,99±0,42	1,9±0,3	1,47±0,15	1,61±0,25	4,71±1,2	3,51±2,11	1,34±0,8	4,0±1,78
	0,396,73	0,369,62	0,056,14	0,0412,0	0,026,55	0,2610,3	0,099,73	0,054,7	0,4528,1
Sm	0,34±0,07	0,38±0,02	0,18±0,02	0,14±0,01	0,16±0,01	0,79±0,14	0,42±0,19	0,43±0,09	0,75±0,09
	0,023,12	0,071,05	0,020,54	0,010,36	0,020,32	0,221,5	0,010,94	0,190,76	0,152,93
Eu	0,06±0,004	0,11±0,007	0,04±0,006	0,03±0,003	0,03±0,003	0,19±0,04	0,09±0,04	0,08±0,02	0,13±0,02
	0,0050,14	0,0010,28	0,0010,18	0,0020,14	0,0020,09	0,010,45	0,010,21	0,040,16	0,010,57
Tb	0,05±0,005 0,010,17	0,04±0,005	0,04±0,008	0,05±0,007	0,03±0,005	0,10±0,02	0,03±0,02	0,05±0,02	0,11±0,034
Yb	0,010,17 0,15±0,01	0,0040,23 0,17±0,01	0,0020,32 0,09±0,01	0,0050,5 0,09±0,01	0,0020,16	0,010,27 0,44±0,05	0,010,11	0,0040,15	0,0040,48 0,20±0,04
	0,15±0,01 0,040,33	0,17±0,01 0,030,52	0,09±0,01 0,0020,23	0,09±0,01 0,0020,3	0,07±0,01 0,010,25	0,44±0,05 0,035,6	0,23±0,11 0,040,51	0,18±0,05 0,060,39	0,20±0,04 0,031,06
	0,03±0,002	0,02±0,002	0,0020,23	0,0020,3 0,01±0,001	0.010±0.001	0,04±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01
Lu	0,0020,07	0,0010,09	0,0010,06	0,0030,05	0,0020,04	0,010,46	0,010,06	0,010,06	0,0030,15
Hf Ta	0,18±0,02	0,26±0,02	0,15±0,02	0,11±0,07	0,15±0,01	0,40±0,08	0,28±0,12	0,26±0,07	0,37±0,06
	0,030,46	0,031,01	0,0040,4	0,0050,3	0,020,30	0,090,98	0,010,58	0,080,53	0,0022,38
	0,05±0,005	0,05±0,004	0,02±0,005	0,1±0,02	0,03±0,006	0,04±0,02	0,06±0,04	0,05±0,01	0,08±0,04
	0,0010,14	0,0050,29	0,010,2	0,0011,1	0,0010,18	0,0010,18	0,010,18	0,010,09	0,0030,55
4	0,04±0,004	0,05±0,008	0,01±0,001	0,02±0,004	0,01±0,003	0,07±0,013	0,003±0,002	0,01±0,002	0,01±0,004
Au	0,0020,16	0,0040,53	0,0010,04	0,0030,3	0,0010,09	0,0040,37	0,0010,015	0,0050,06	0,0010,14
	0,92±0,14	0,50±0,03	0,22±0,02	0,22±0,02	0,22±0,02	0,57±0,11	0,51±0,20	0,92±0,2	0,98±0,12
Th	0,026,21	0,021,99	0,020,72	0,011,0	0,0010,64	0,141,68	0,091,04	0,561,7	0,024,80
,.	1,07±0,14	0,28±0,02	1,15±0,14	0,52±0,05	0,25±0,04	0,32±0,05	0,27±0,13	1,86±0,6	0,34±0,06
U	0,054,72	0,080,9	0,033,86	0,013,2	0,021,40	0,050,53	0,030,58	0,424,11	0,021,31
								-,	-,

Примечание: в скобках указано количество проб; в числителе — среднее содержание ± ошибка, в знаменателе — min-max содержание, красным шрифтом выделены максимальные средние значения.

Note: the amount of samples is given in brackets; the average content  $\pm$ error is given in the numerator, the min-max content is given in the denominator; the maximum average values are highlighted.

**Таблица 2.** Ранжированные ряды химических элементов по коэффициенту концентрации в золе листьев тополя урбанизированных территорий Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России

**Table 2.** Ordered series of chemical elements by the value of concentration factor in poplar leaf ash from urban areas of Kazakhstan, southern Siberia and the Far East of Russia

Населенный пункт Locality	Геохимический ряд Geochemical series													
Locality	Au	<u>U</u>	Th	Sr	As	Lu	Br	Ta	<u>Cs</u>	Rb	Yb	<u>Ce</u>	Tb	Sm
Тараз	4,00	3,75	3,05	2,75	2,73	2,50	2,05	2,00	1,96	1,74	1,70	1,70	1,67	1,65
Taraz	Nd	Co	Eu	<u>Fe</u>	La	Hf	Sc	Ag	Ba	Sb	<u>Ca</u>	<u>Cr</u>	Zn	<u>Na</u>
	1,65	1,52	1,50	1,41	1,36	1,33	1,25	1,13	1,11	1,02	0,93	0,88	0,82	0,75
	<u>Cr</u>	Au	Sc	<u>Eu</u>	<u>Ta</u>	Nd	<u>Yb</u>	<u>Hf</u>	<u>Na</u>	Ag	<u>Fe</u>	<u>Sm</u>	<u>Cs</u>	<u>Rb</u>
Павлодар	9,18	5,00	3,98	2,75	2,00	1,95	1,93	1,93	1,93	1,91	1,89	1,84	1,76	1,68
Pavlodar	<u>Lu</u>	<u>Th</u>	<u>Ba</u>	<u>La</u>	<u>Ce</u>	<u>Sb</u>	<u>Tb</u>	<u>Co</u>	<u>Ca</u>	<u>Br</u>	<u>Sr</u>	<u>Zn</u>	<u>U</u>	<u>As</u>
	1,67	1,66	1,42	1,41	1,34	1,33	1,33	1,21	1,09	1,08	1,00	1,00	0,98	0,87
	<u>U</u>	<u>Br</u>	<u>Co</u>	<u>Nd</u>	<u>Sr</u>	<u>Tb</u>	<u>Sc</u>	<u>As</u>	<u>Ba</u>	Ag	<u>Hf</u>	<u>Na</u>	<u>Zn</u>	<u>Yb</u>
Экибастуз	4,04	3,92	3,01	1,86	1,60	1,33	1,27	1,26	1,23	1,22	1,11	1,07	1,04	1,02
Ekibastuz	<u>Ca</u>	<u>Eu</u>	<u>Au</u>	<u>Ce</u>	<u>Cr</u>	<u>Sm</u>	<u>Fe</u>	Lu	<u>Ta</u>	<u>Cs</u>	<u>Th</u>	<u>La</u>	<u>Rb</u>	<u>Sb</u>
	1,01	1,00	1,00	0,98	0,89	0,87	0,86	0,83	0,80	0,76	0,73	0,72	0,58	0,34
	<u>Sb</u>	<u>Ta</u>	<u>Ag</u>	<u>Na</u>	<u>Br</u>	<u>Zn</u>	<u>As</u>	<u>Au</u>	<u>U</u>	<u>Tb</u>	Nd	<u>Ca</u>	<u>Sr</u>	<u>Cs</u>
Усть-Каменогорск	4,89	4,00	3,65	3,37	2,81	2,75	2,49	2,00	1,82	1,67	1,44	1,16	1,12	1,08
Ust-Kamenogorsk	<u>Yb</u>	<u>Rb</u>	<u>Co</u>	<u>Lu</u>	<u>Ba</u>	<u>Hf</u>	<u>Ce</u>	<u>Sc</u>	<u>Fe</u>	<u>Eu</u>	<u>Th</u>	<u>Sm</u>	<u>La</u>	<u>Cr</u>
	1,02	0,96	0,88	0,83	0,82	0,81	0,80	0,76	0,76	0,75	0,73	0,68	0,63	0,32
	<u>Cr</u>	<u>Rb</u>	<u>Nd</u>	<u>As</u>	<u>Ta</u>	<u>Sr</u>	<u>Hf</u>	Ag	<u>Cs</u>	<u>Tb</u>	<u>Au</u>	<u>Fe</u>	<u>Na</u>	<u>Co</u>
Актобе	15,19	1,83	1,58	1,56	1,20	1,15	1,11	1,04	1,04	1,00	1,00	0,97	0,96	0,93
Aktobe	<u>Br</u>	<u>Ca</u>	<u>U</u>	<u>Lu</u>	<u>Sb</u>	<u>Yb</u>	<u>Sc</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Th</u>	<u>Ba</u>	<u>Ce</u>	<u>La</u>	<u>Zn</u>
	0,90	0,90	0,88	0,83	0,81	0,80	0,78	0,78	0,75	0,73	0,73	0,71	0,54	0,48
Томск-Северская	<u>Au</u>	<u>Yb</u>	<u>Eu</u>	Nd	<u>Sm</u>	<u>La</u>	<u>Tb</u>	<u>Lu</u>	<u>Ce</u>	Hf	<u>Th</u>	<u>Sb</u>	<u>Fe</u>	<u>Ta</u>
агломерация	7,00	5,00	4,75	4,62	3,83	3,34	3,33	3,33	3,02	2,96	1,89	1,81	1,68	1,60
Tomsk-Seversk	<u>Sc</u>	<u>Ba</u>	As	Cs	Ag	Zn	<u>Na</u>	<u>Br</u>	Co	<u>U</u>	Ca	Rb	Cr	<u>Sr</u>
1011211 501011	1,43	1,43	1,37	1,36	1,30	1,27	1,23	1,20	1,13	1,12	1,10	0,83	0,62	0,59
10	Nd	<u>Yb</u>	Lu	<u>Ta</u>	<u>Eu</u>	<u>Hf</u>	<u>Sm</u>	<u>Sc</u>	<u>Fe</u>	<u>Ce</u>	<u>Th</u>	Sr	Co	La
Кызыл	3,44	2,61	2,50	2,40	2,25	2,07	2,04	2,00	2,00	1,86	1,69	1,48	1,46	1,39
Kyzyl	<u>As</u>	<u>Ca</u>	Cs	<u>Ba</u>	<u>Na</u>	<u>Br</u>	<u>Tb</u>	<u>U</u>	<u>Cr</u>	Sb	<u>Rb</u>	Ag	<u>Zn</u>	Au
	1,27	1,17	1,16	1,16	1,12	1,05	1,00	0,95	0,93	0,84	0,78	0,65	0,54	0,30
Закаменск	<u>Cs</u>	<u>Rb</u>	<u>Au</u>	<u>Ta</u>	Nd	Ag	<u>Tb</u>	<u>Zn</u>	La	Br	<u>Ce</u>	<u>Ba</u>	<u>Sm</u>	Sc
	35,11	3,16	2,53	2,27	2,20	2,19	2,17	2,07	2,05	2,04	1,86	1,71	1,58	1,42
Zakamensk	<u>Hf</u>	<u>Eu</u>	<u>Sr</u>	<u>Lu</u>	Fe 0.00	<u>Ca</u>	<u>Co</u>	<u>Cr</u> 0,93	<u>As</u>	<u>Sb</u> 0,77	<u>Yb</u>	<u>U</u>	<u>Na</u>	<u>Th</u>
	1,23 Ca	1,17 <u>La</u>	1,01 Br	1,00 <b>Rb</b>	0,98 Th	0,97	0,95 <b>Sm</b>	0,93 <u>Cs</u>	0,83 <b>Fe</b>	0,// Co	0,66 <u>Hf</u>	0,64 Na	0,54 <b>Eu</b>	0,51 <b>Zn</b>
Усть-Баргузин	15,48	6,02	4,77	4,77	4,69	<u>Ag</u> 4,48	4,34	3,98	3,67	3,39	3,38	3,30	2,88	2,56
Ust-Barguzin	Ba	Nd	Sr	Lu	Ta	Sc Sc	<u>Ce</u>	Cr	<u>Tb</u>	<u>U</u>	Sb	Au	<u>Yb</u>	<u>As</u>
Ost-Darguzin	2,45	2,20	2,01	1,95	1,77	1,55	1,06	1,00	0,93	0,84	0,60	0,56	0,55	0,24
	<u>U</u>	Cs	<u>Th</u>	As	Lu	<u>Rb</u>	<u>Ce</u>	<u>Sm</u>	Yb	La	<u>Br</u>	<u>Eu</u>	<u>Ta</u>	Hf
Краснокаменск	6,53	4,90	3,05	2,72	2,50	2,32	2,25	2,09	2,05	2,01	2,00	2,00	2,00	1,93
Krasnokamensk	<u>Tb</u>	Sr	<u>Fe</u>	Ba	<u>Nd</u>	<u>Ca</u>	<u>Zn</u>	Sc	Ag	<u>Sb</u>	<u>Au</u>	<u>Cr</u>	<u>Co</u>	Na Na
- ALWONIO ALWINOIDIA	1,67	1,67	1,51	1,38	1,31	1,22	1,20	1,20	1,09	1,06	1,00	0,81	0,64	0,53
	Nd	<u>Ce</u>	La	Tb	Sm	Lu	Eu	Th	Ta	Hf	Ba	<u>Rb</u>	<u>Yb</u>	Cs
Благовещенск	3,92	3,83	3,71	3,67	3,64	3,33	3,25	3,25	3,20	2,74	2,36	2,29	2,27	2,00
Blagoveshchensk	<u>Na</u>	Zn	<u>Fe</u>	As	Co	Sc	Br	Sb	<u>U</u>	<u>Sr</u>	Cr	Au	<u>Ca</u>	Ag
	1,82	1,71	1,68	1,50	1,41	1,33	1,24	1,20	1,19	1,06	1,02	1,00	0,96	0,78

Примечание: в знаменателе указано значение коэффициента концентрации (Кс); красным цветом выделены элементы и значения Кс>3, жирным шрифтом – Кс>2.

Note: the value of concentration coefficient (Kc) is given in denominator; the elements and values of Kc>3 are highlighted, Kc>2 are highlighted in bold.

казывает, что в нем наблюдаются существенные геохимические различия (табл. 1). Так, по возрастающему количеству элементов, встречающихся в максимальных средних содержаниях, может быть выстроена следующая последовательность городов: Актобе (Cr) – Павлодар (Sc) – Экибастуз (Br, Co) – Тараз (As, Sr) – Краснокаменск (Ca, As, Rb, Cs, U) – Томск-Северская агломерация (Au, Yb, Eu, Nd, Sm) – Благовещенск (Rb, Ba, La, Ce, Th) – Усть-Каменогорск (Na, Zn, As, Sb, Ta, Ag) – Усть-Баргузин (Na, Rb, Ag, La, Ce, Th). Особенно ярко их геохимическая специализация видна при рассмотрении геохимических рядов элементов, ранжированных по Кс в порядке убывания их значений (табл. 2). Значимыми Кс принимались значения более 3.

Анализ табл. 2 показывает, что в двух городах Казахстана (Актобе и Павлодар) отмечается максимальное накопление хрома. Это, вероятно, объясняется тем, что в Актобе работает мощное производство по переработке хромитовых руд Кемпирсайского месторождения. В Павлодаре действует крупный трубопрокатный завод, осуществляющий выпуск стальных бесшовных труб, а также завод ферроалюминиевых сплавов для нефтегазовой отрасли и машиностроительного комплекса. Также в 20 км от Павлодара с наветренной стороны находится Аксуский завод ферросплавов — ведущее металлургическое предприятие Казахстана, основу производства которого составляют хромистые, кремнистые и марганцевые сплавы.

Урановая геохимическая специализация территории Экибастуза определяется эксплуатацией крупнейших в мире каменноугольных разрезов «Богатырь» и «Восточный», а также наличием мощнейших электростанций ГРЭС-1 и ГРЭС-2, использующих этот уголь в объеме свыше 9 млн тонн и около 4 млн тонн в год соответственно. Согласно опубликованным данным [26], среднее содержание урана в углях Экибастузского каменноугольного бассейна составляет 0,9 г/т, а в золе угля — 2,5 г/т. Среднее содержание урана в золе листьев тополя находится на сопоставимом уровне — 1,2 г/т.

Уран-ториевая специализация установлена для городов Тараз и Краснокаменск и объясняется, прежде всего, спецификой действующих на их территориях предприятий. В Таразе ведется интенсивная переработка фосфоритовых руд, содержащих в своем составе высокие концентрации (n·10 г/т) урана [27], а в городе Краснокаменске добывают и перерабатывают урановые руды Стрельцовской группы месторождений. В геохимическом спектре листьев тополя Краснокаменска отмечаются также повышенные концентрации цезия, что, на наш взгляд, отражает геохимические особенности горных пород, в которых залегают данные руды. Именно в этом районе в свое время  $\Gamma$ .А. Шатковым и др. (1969) были описаны богатые Cs-содержащие вулканические стекла – перлиты [28].

Цезий-рубидиевая геохимическая специализация листьев тополя наблюдается и на территории г. Закаменска, где с 1934 по 1996 г. функционировал крупнейший Джидинский вольфрамово-молибденовый комбинат, который перерабатывал молибденовые и вольфрамовые руды Первомайского, Инкурского и Холтосонского месторождений на трех обогатительных фабриках [29]. Сѕ и Rb являются попутными компонентами в рудах данных месторождений, поскольку вмещающие рудные тела породы интенсивно грейзенизированы. Общеизвестно, что слюды являются минераламиконцентратами этих элементов.

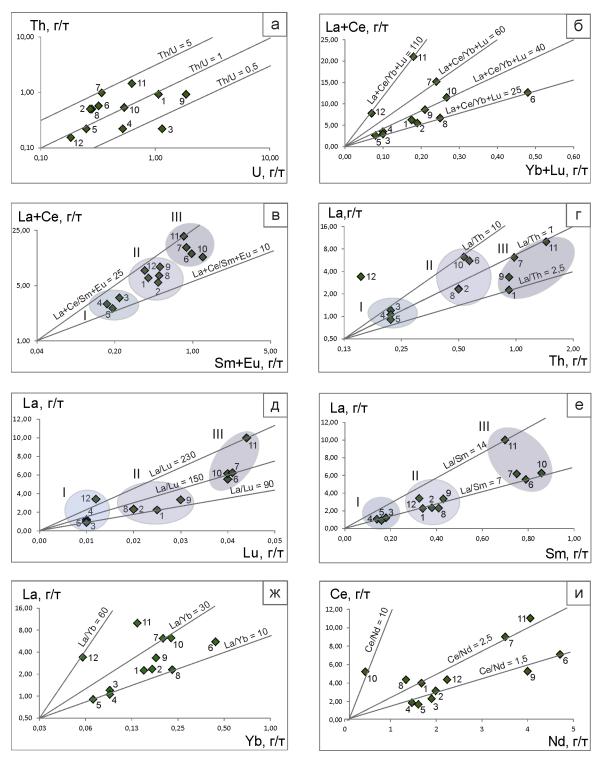
Для Усть-Каменогорска ранее было установлено, что основными источниками поступления элементов, выделившихся как специфичные, являются Sb, Ag — свинцово-цинковый комбинат «Казцинк», Та — Ульбинский металлургический завод [16, 17].

Избыточные содержания преимущественно легких и средних лантаноидов цериевого ряда (La, Ce, Nd, Tb, Sm, Eu), а также некоторых рассеянных редких (Тa, Hf) и радиоактивных (Th) элементов в листьях тополя фиксируются на территории Благовещенска. По-видимому, данный спектр элементов является индикатором петрогенного фактора, обусловленным ветровым переносом материала интрузивных и вулканогенных пород кислого состава, развитых на данной территории.

В Томск-Северской агломерации относительно среднего содержания элементов в золе листьев тополя в совокупной выборке проб всех изученных городов наблюдается обогащение тяжелыми (Yb, Lu), средними (Eu, Sm, Tb) и не значительное обогащение легкими (La, Ce, Nd) лантаноидами, причем максимальные коэффициенты концентрации имеют тяжелые и средние редкоземельные элементы. Ранее мы высказывали мысль о том, что подобная геохимическая специализация природных сред в этом районе связана с зоной влияния предприятий ядерно-топливного цикла, где в процессах ядерного деления радиоактивных элементов может образовываться группа осколочных элементов: редких земель, брома, золота и ряд других компонентов [30].

Отдельного дополнительного изучения требует вопрос о нахождении золота как приоритетного индикаторного элемента в золе листьев тополя в Таразе и Павлодаре. Источники его происхождения не установлены. Хотя для первого таковыми могут быть фосфоритоносные формации черных сланцев, которые, как правило, обогащены золотом.

Для решения многих прикладных задач в геохимических исследованиях нередко используются отношения радиоактивных и редкоземельных элементов. Изучение их распределения в природных средах дает возможность выявить различные классификационные признаки, установить неизвестные закономерности, оценить источники посту-



**Рис. 3.** Геохимическая типизация некоторых городов Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России по отношениям редкоземельных и радиоактивных элементов в золе листьев тополя: 1 – Тараз, 2 – Павлодар, 3 – Экибастуз, 4 – Усть-Каменогорск, 5 – Актобе, 6 – Томск-Северск, 7 – Благовещенск, 8 – Кызыл, 9 – Краснокаменск, 10 – Колпашево, 11 – Усть-Баргузин (условно фоновый район), 12 – Закаменск. I–III – геохимические группы

**Fig. 3.** Geochemical typification of some Kazakhstan, southern Siberia and the Russian Far East cities in relation to the ratio of rare earth and radioactive elements in poplar leaf ash: 1 – Taraz, 2 – Pavlodar, 3 – Ekibastuz, 4 – Ust-Kamenogorsk, 5 – Aktobe, 6 – Tomsk-Seversk, 7 – Blagoveshchensk, 8 – Kyzyl, 9 – Krasnokamensk, 10 – Kolpashevo, 11 – Ust-Barguzin (background area), 12 – Zakamensk. I–III – Geochemical groups

пления вещества и степень его дифференциации [16, 30].

Например, отношение Th к U в растительных и почвенных средах с одной стороны отражает геохимический состав подстилающих горных пород на условно фоновых территориях и территориях городов, где отсутствует крупное промышленное производство, а с другой – позволяет выявить нарушения природного баланса этих элементов, вызванных техногенезом, на территории городов с крупным промышленным производством [25].

По нашим данным, максимальные значения отношения Th к U в золе листьев тополя наблюдаются в г. Благовещенске – 2,9, и пос. Усть-Баргузин -2,3 (рис. 3,a), что, вероятно, связано преимущественно с петрогенным фактором среды – произрастанием на кислых вулканогенных и гранитоидных комплексах Благовещенского выступа Амурского геоблока и Баргузинского выступа Байкало-Витимской складчатой области соответственно. Повышенные значения Th/U-отношения (1,8-1,9)определены в золе листьев тополя на территории г. Кызыле, г. Павлодара и Томск-Северской агломерации. В отношении последней территории величина показателя Th/U сопоставима со значениями, полученными другими исследователями для мхов и лишайников, которые находятся на уровне 1,6-1,8, а также близки к таковым в торфах верховых болот Томской области [31].

Минимальные значения отношения Тh к U в золе листьев тополя являются техногенной аномалией и установлены на территории г. Экибастуза – 0,2, г. Усть-Каменогорска – 0,4 и г. Краснокаменска – 0,5 (рис. 3, а). В двух последних городах функционируют крупные предприятия металлургического и горнодобывающего комплексов с источниками эмиссии урана в окружающую среду. Что касается г. Экибастуза, то Th/U-аномалия, возможно, связана со значительными выбросами вредных веществ, включая U и Th, в атмосферу, вследствие использования высокозольных углей на местных ГРЭС и ТЭЦ, и недостаточной их очисткой золоулавливающими установками.

Использование различных индикаторных отношений РЗЭ дало возможность продемонстрировать высокодифференцированный характер распределения лантаноидов в золе листьев тополя на исследованных территориях и провести геохимическую типизацию городов, что отражено на рис. 3,  $\delta$ -u. На приведенном рисунке видно, что уверенно выделяются три геохимические группы по соотношению содержания легких и тяжелых лантаноидов.

Первая группа выделяется на севере Казахстана в городах: Экибастуз, Усть-Каменогорск и Актобе (рис. 3,  $\delta$ - $\kappa$ ). Для данной группы характерны низкие содержания, как легких, так и тяжелых РЗЭ и не высокие значения La/Yb (11,7-13,3), La/Lu (90-120), La/Sm (5,6-7,5) отношений, а также отношений суммы легких и средних, легких и

тяжелых лантаноидов: La+Ce/Sm+Eu (13,5-17,2), La+Ce/Yb+Lu (29,2-35,0).

Незначительное преобладание содержаний легких над тяжелыми РЗЭ наблюдается в золе листьев тополя в промежуточной второй геохимической группе, проявляющейся на территории Павлодара, Тараза, Кызыла, Закаменска и Краснокаменска (рис. 3, 6, e).

В третьей геохимической группе обращает на себя внимание неравномерный характер обогащения золы листьев тополя легкими и тяжелыми РЗЭ. Резкое преобладание легких лантаноидов над тяжелыми лантаноидами и легких над средними в золе листьев тополя выявлено на территории Благовещенска, Колпашева и пос. Усть-Баргузин: La/Yb (27,7-73,5), La/Lu (152-227), La/Sm (7,3-14,3). Максимальные значения отношений РЗЭ в данной группе наблюдаются в пос. Усть-Баргузин (рис.  $3, 6, 8, \theta, e$ ).

На территории Томск-Северской агломерации, несмотря на аномально высокие содержания РЗЭ, значения их отношений La/Sm (7,0), La/Yb (12,6), La/Lu (139) не велики, вследствие, как было отмечено ранее, высоких содержаний средних и тяжелых лантаноидов (рис. 3, 6, e-u): Sm (0,78 г/т), Eu (0,19 г/т), Yb (0,44 г/т) и Lu (0,04 г/т).

### Заключение

На основании вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы:

- 1. Общий характер распределения химических элементов в золе листьев тополя урбанизированных территорий подчиняется универсальным геохимическим законам. По нормированным относительно кларковых значениям (>3) элементов установлена характерная группа биофильных элементов (Br, Zn), а также специфическая группа (Au, Ag, Sr) элементов, которая, вероятно, отражает геохимическую специфичность тополя. В результате кластерного анализа выделено шесть ассоциаций литофильных, халькофильных и сидерофильных элементов. Факторный анализ позволил уточнить структуру взаимосвязей между выделенными ассоциациями элементов.
- 2. Уровни концентрации основных макроэлементов, элементов примесей, включая радиоактивные и РЗЭ в золе листьев тополя, закономерно отражают геохимическую специализацию урбанизированных территорий как в промышленно развитых, так и в фоновых районах юга Сибири, Дальнего Востока России и Казахстана.
- 3. Геохимические ряды химических элементов являются биогеохимическими индикаторами природной и промышленной специализации урбанизированных территорий различного хозяйственного использования, включая предприятия топливно-энергетического, металлургического и горнодобывающего комплексов.

- 4. Высокие значения показателя торий-уранового отношения (>2) характеризуют состав подстилающих горных пород на условно фоновых территориях и территориях промышленно слаборазвитых городов, а низкие значения показателя (<1) свидетельствуют о нарушении природного баланса этих элементов, вызванных техногенезом на территории городов с крупным промышленным производством.
- 5. Использование индикаторных отношений РЗЭ различного вида дало возможность продемонстрировать различный характер распределения лантаноидов в золе листьев тополя на исследованных территориях и выделить среди них три отличных друг от друга геохимических типа:

  1) с низкими содержаниями легких и тяжелых РЗЭ; 2) с незначительным превышением содержаний легких над тяжелыми РЗЭ и 3) дифференцированный, с резким преобладанием лег-

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Higher plants as accumulative bioindicators / P. Weiss, I. Offenthaler, R. Ohlinger, J. Wimmer // Bioindicators and biomonitors / Eds. B.A. Markert, M.A. Breure, G.H. Zechmeister. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2003. P. 465–500.
- Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. P. IV: Sampling and analysis of needles and leaves / K. Stefan, H. Raitio, U. Bartels, A. Fürst. Geneva: UN-ECE, ICP Forests, 2000. 47 p.
- 3. Martin M., Coughtrey P. Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air. London: Applied Science, 1982. 475 p.
- Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, fourth ed. – BocaRaton, USA: CRC Press, 2011. – 505 p.
- Bargagli R. Trace elements in terrestrial plants: an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. M.: GEOS, 2005. 457 p.
- Рихванов Л.П., Архангельская Т.А., Несветайло В.Д. Изучение уровня и динамики накопления делящихся радионуклидов в годовых кольцах деревьев // Геохимия. 2002. № 11. С. 1238–1245.
- 7. Rühling A., Tyler G. An ecological approach to the lead problem // Botaniska Notiser. 1968. N 121. P. 321–342.
- Goodman G.T., Roberts T.M. Plants and soils as indicators of metals in the air // Nature, Load. 1971. № 231. P. 287–292.
- Little P., Martin M.H. A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex // Environmental Pollution. − 1972. № 3. P. 241–254.
- Lepp N.W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns // Environmental Pollution. 1975. № 9 (1). P. 49–61.
- 11. Djingova R., Wagner G., Peshev D. Heavy metal distribution in Bulgaria using Populus nigra `Italicar' as biomonitor // Science of the Total Environment. − 1995. − № 172. − P. 151–158.
- 12. Trace element biomonitoring by leaves of Populus nigra L. from Western Anatolia, Turkey / S. Baslar, Y. Dogan, N. Yenil, S. Karagoz, H. Bag // Journal of Environmental Biology. 2005. № 26. P. 665–668.
- 13. Testing applicability of black poplar bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions / A.N. Berlizov, O.B. Blum, R.H. Filby, I.A. Malyuk, V.V. Tryshyn // Science of the Total Environment. 2007. № 372. P. 693–706.

ких лантаноидов над тяжелыми и легких над средними.

Полученные данные возможно использовать для количественной оценки эколого-геохимического состояния урбанизированных территорий, для изучения формирования биогеохимических провинций, а также могут быть учтены в ближайшем будущем при обновлении карты биогеохимического районирования России и сопредельных территорий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РНФ  $\mathcal{N}$  15–17–10011.

Авторы выражают благодарность к.б.н. Н.П. Корогод, к.б.н. Г.Е. Асылбековой, к.б.н. Л.М. Павловой, к.х.н. В.И. Радомской, к.г.-м.н. Б.Р. Соктоеву, студентам Ж.Е. Абикеевой, Ж.М. Алдонгаровой, Е.А. Литусовой, Е.Я. Намчаку, З.Т. Шоншабаевой, А.А. Могилеву за помощь в отборе, подготовке проб и первичной обработке материалов, а также А.Ф. Судыко и Л.Ф. Богутской за выполнение аналитических работ.

- 14. Биоиндикация урбоэкосистемы г. Павлодара по содержанию химических элементов в золе листвы тополя черного Populus nigra L. / Б.Х. Шаймарданова, Г.Е. Асылбекова, Н.В. Барановская, А.Б. Бигалиев, Н.П. Корогод // Вестник Томского государственного университета, 2010. № 338. С. 212–216.
- Есенжолова А.Ж., Панин М.С. Биоиндикационная способность листьев древесных и кустарниковых насаждений для оценки загрязнения среды тяжелыми металлами в зоне действия металлургического комплекса // Экология и промышленность России. 2013. № 7. С. 49–53.
- 16. Ялалтдинова А.Р., Барановская Н.В., Рихванов Л.П. Влияние выбросов промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска на формирование элементного состава листьев тополя // Вестник Иркутского государственного технического университета. − 2014. № 2 (85). С. 108–113.
- Ялалтдинова А.Р. Элементный состав растительности как индикатор техногенного воздействия на территории г. Усть-Каменогорска: дис. ... канд. геол.-мин. наук. Томск, 2015. 172 с.
- 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. 58–63.
- Mercury uptake into poplar leaves / M. Assad, J. Parelle, D. Cazaux, F. Gimbert, M. Chalot, F. Tatin-Froux // Chemosphere. 2016. № 146. P. 1–7.
- 20. Trace element Composition of poplar in Mongolain Cities / N.E. Kosheleva, I.V. Timofeev, N.S. Kasimov, T.M. Kiselyova, A.V. Alekseenko, O.I. Sorokina // Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, Lecture Notes in Earth System Sciences / Eds. O.V. Frank-Kamenetskaya et al. Springer, 2016. P. 165-177.
- 21. Царев А.П. Сортоведение тополя. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1986. 152 с.
- 22. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. М.: ИПК «Издательство стандартов», 2002. 31 с.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Carlton: Blackwell Scientific Publication, 1985. – 312 p.

- 24. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
- Барановская Н.В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем: дис. ... д-ра биол. наук. Томск, 2011. 373 с.
- 26. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia) / S.I. Arbuzov, A.V. Volostnov, L.P. Rikhvanov, A.M. Mezhibor, S.S. Ilenok // International Journal of Coal Geology. 2011. № 86 (4). P. 318-328.
- 27. Арбузов С.И., Рихванов Л.П. Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. 300 с.
- Шатков Г.А., Гущин Е.Н. О высоких содержаниях цезия в кислых вулканических стеклах // Геохимия. 1969. № 12. С. 1510 1513.

- 29. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 181 с.
- Радиоактивные элементы в окружающей среде / Л.П. Рихванов, С.И. Арбузов, Н.В. Барановская и др. // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 1. С. 128–136.
- Межибор А.М., Большунова Т.С. Биогеохимическая характеристика сфагновых мхов и эпифитных лишайников в районах нефтегазодобывающего комплекса Томской области // Известия Томского политехнического университета. 2014. № 325 (1). С. 205–213.

Поступила 29.03.2016 г.

### Информация об авторах

*Юсупов Д.В.*, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

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

UDC 550.47

### GEOCHEMICAL FEATURES OF POPLAR LEAF ELEMENTAL COMPOSITION IN URBAN AREAS

Dmitry V. Yusupov¹,

yusupovd@mail.ru

Leonid P. Rikhvanov¹,

rikhvanov@tpu.ru

Natalia V. Baranovskaya¹,

natalya.baranovs@mail.ru

Albina R. Yalaltdinova¹,

yalaltdinova.aly@mail.ru

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

**Relevance of the work** is caused by the necessity of obtaining new data on natural and anthropogenic geochemical processes, occurring under conditions of widespread urbanization and industrial development, the development of biogeochemical indicators to measure the impact of environmental factors on human health and urban systems.

**The main aim** of the study is quantitative estimation of factors of natural and man-made biogeochemical peculiarities of urban system with intensive transport and industrial infrastructure based on the data of elemental analysis of poplar leaf ash.

**The methods used in the study:** selection of poplar leaf samples on a uniform grid of 2×2, 1×1, 0,5×0,5 km; ashing the samples at 450 °C with determination of ash content in accordance with GOST 26929–94; quantitative instrumental neutron activation analysis (determination of content of 28 chemical elements); empirical data processing and analysis by correlation, cluster and factor (method of principal components) analyzes, as well as with the use of indicator ratios: Th/U, La/Th, La/Lu, La/Yb, La/Sm, Ce/Nd, La+Ce/Sm+Eu, La+Ce/Yb+Lu.

**The results.** The authors have determined the contents of some major (Na, Ca, Fe), trace, rare earth (REE) and radioactive (U, Th) elements in poplar leaf ash in some cities of Kazakhstan, southern Siberia and Far East of Russia. General character of element chemical distributions in samples follows the universal geochemical law. Biophil (Br, Zn) and specific for biological species (Au, Ag, Sr) elements are accumulated in poplar leaf ash. The authors determined the abnormal geochemical associations of elements for urban systems with different industrial specialization. It is shown that the high value of the ratio Th/U (>2) mainly reflect the impact of natural environmental factor, and low values of Th/U value (<1) are related to the influence of technogenic factors. Three different geochemical types of urban systems were allocated by the ratio of light and heavy rare earth elements. The data obtained can be used for quantitative assessment of environmental and geochemical status of the urbanized areas, to explore the formation of biogeochemical provinces, and they may also be considered to update the map of biogeochemical zoning of Russia and adjacent territories in the near future.

#### Key words:

Poplar leaf ash, trace and rare earth elements, uranium, thorium, indicating ratios, instrumental neutron activation analysis, geochemical specialization, biogeochemical indication, urban system.

The research was partially financially supported by the RSF no. 15-17-10011.

The authors express thanks to the candidates of sciences N.P. Korogod, G.E. Asylbekova, L.M. Pavlova, V.I. Radomskaya, B.R. Soktoev and to the students Zh.E. Abikeeva, Zh.M. Aldongarova, E.A. Litusova, E.Ya. Namchak, Z.T. Shonshabaeva, A.A. Mogilev assistance in sampling and samples preparing and primary material processing as well as to A.F. Sudyko and L.F. Bogutskaya for analytic work.

## REFERENCES

- Weiss P., Offenthaler I., Ohlinger R., Wimmer J. Higher plants as accumulative bioindicators. *Bioindicators and biomonitors*. Eds. B.A. Markert, M.A. Breure, G.H. Zechmeister. Oxford, Elsevier Science Ltd., 2003. pp. 465–500.
- Stefan K., Raitio H., Bartels U., Fürst A. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part IV: Sampling and analysis of needles and leaves. Geneva, UN-ECE, ICP Forests, 2000. 47 p.
- Martin M., Coughtrey P. Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air. London, Applied Science, 1982. 475 p.
- Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants, fourth ed. BocaRaton, USA, CRC Press, 2011. 505 p.

- 5. Bargagli R. Trace elements in terrestrial plants: an ecological approach to biomonitoring and biorecovery. Moscow, Geos Publ., 2005. 457 p.
- Rikhvanov L.P., Arkhangelskaya T.A., Nesvetaylo V.D. Izuchenie urovnya i dinamiki nakopleniya delyashchikhsya radionuklidov v godovykh koltsakh derevev [Study of level and dynamics of fissile radionuclides accumulation in annual tree rings]. Geochemistry International, 2002, no. 11, pp. 1238–1245.
- 7. Rühling A., Tyler G. An ecological approach to the lead problem. Botaniska Notiser, 1968, no. 121, pp. 321-342.
- 8. Goodman G.T., Roberts T.M. Plants and soils as indicators of metals in the air. *Nature*, *Load*, 1971, no. 231, pp. 287–292.
- Little P., Martin M.H. A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex. *Environmental Pollution*, 1972, no. 3, pp. 241–254.

- 10. Lepp N.W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, 1975, no. 9 (1), pp. 49-61.
- 11. Djingova R., Wagner G., Peshev D. Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra `Italicar'* as biomonitor. *Science of the Total Environment*, 1995, no. 172, pp. 151–158.
- Baslar S., Dogan Y., Yenil N., Karagoz S., Bag H. Trace element biomonitoring by leaves of *Populus nigra L*. from Western Anatolia, Turkey. *Journal of Environmental Biology*, 2005, no. 26, pp. 665–668.
- Berlizov A.N., Blum O.B., Filby R.H., Malyuk I.A., Tryshyn V.V.
   Testing applicability of black poplar (*Populus nigra L.*) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions. *Science of the Total Environment*, 2007, no. 372, pp. 693-706.
- 14. Shaimardanova B.Kh., Asylbekova G.E., Baranovskaya N.V., Bi-galiev A.B., Korogod N.P. Bioindication of urban system of Pavlodar on the content of chemical elements in black poplar leaf ash *Populus nigra L. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2010, no. 338, pp. 212–216. In Rus.
- 15. Esenzholova A.Zh., Panin M.S. Bioindication capability of tree and shrub leaves to assess environmental contamination with heavy metals in the vicinity of metallurgical complex. *Ecology and industry of Russia*, 2013, no. 7, pp. 49–53. In Rus.
- Yalaltdinova A.R., Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Ust-Kamenogorsk industrial emission effect on poplar leaves element composition formation. *Bulletin of Irkutsk State technical Uni*versity, 2014, no. 2 (85), pp. 108–113. In Rus.
- 17. Yalaltdinova A.R. Elementnyy sostav rastitelnosti kak indikator tekhnogennogo vozdeystviya na territorii g. Ust-Kamenogorska. Dis. Kand. nauk [Elemental composition of vegetation as an indicator of technogenic influence in Ust-Kamenogorsk city. Cand. Diss.]. Tomsk, 2015. 172 p.
- 18. Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Yalaltdinova A.R. Elemental composition of the poplar foliage as a biogeochemical indicator of industrial specialization of urban systems. *Ecology and industry of Russia*, 2015, no. 19 (6), pp. 58-63. In Rus.
- 19. Assad M., Parelle J., Cazaux D., Gimbert F., M. Chalot, F. Tatin-Froux. Mercury uptake into poplar leaves. *Chemosphere*, 2016, no. 146, pp. 1–7.
- Kosheleva N.E., Timofeev I.V., Kasimov N.S., Kiselyova T.M., Alekseenko A.V., Sorokina O.I. Trace element Composition of poplar in Mongolain Cities. Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, Lecture Notes in Earth System Sciences. Ed by O.V. Frank-Kamenetskaya. Springer, 2016. pp. 165-177.

- Tsarev A.V. Sortovedenie topolya [Terms of reference poplar species]. Voronezh, VGu Publ., 1986. 152 p.
- 22. Gost 26929-94. Syre i produkty pishchevye. Podgotovka prob. Mineralizatsiya dlya opredeleniya soderzhaniya toksichnykh elementov [State standard 26929-94. Raw materials and food products. Sample preparation. Mineralization for determination of the toxic element contents]. Moscow, IPK standards Publ. house, 2002. 31 p.
- Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Carlton, Blackwell Scientific Publication, 1985. 312 p.
- Glazovskaya M.A. Geokhimiya prirodnykh i tekhnogennykh landshaftov SSSR [Geochemistry of natural and man-made landscapes of the USSR]. Moscow, High School Publ., 1988. 328 p.
- 25. Baranovskaya N.V. Zakonomernosti nakopleniya i raspredeleniya khimicheskikh elementov v organizmakh prirodnykh i prirodnoantropogennykh ekosistem. Dis. Dokt. nauk [Regularities of chemical elements accumulation and distribution in the organisms of natural and natural-anthropogenic ecosystems. Dr. Diss.]. Tomsk, 2011. 373 p.
- Arbuzov S.I., Volostnov A.V., Rikhvanov L.P., Mezhibor A.M., Ilenok S.S. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia). *International Journal of Coal Geology*, 2011, no. 86 (4), pp. 318–328.
- Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P. Geokhimiya radioaktivnykh elementov [Geochemistry of radioactive elements]. Tomsk, TPU Publ., 2009. 300 p.
- Shatkov G.A., Gushchin E.N. O vysokikh soderzhaniyakh tseziya v kislykh vulkanicheskikh steklakh [High content of cesium in acidic volcanic glasses]. Geochemistry International, 1969, no. 12, pp. 1510–1513.
- Smirnova O.K., Plyusnin A.M. Dzhidinskiy rudny rayon (problemy sostoyaniya okruzhayushchey sredy) [Dzhidinsky ore district (problems of the environmental state)]. Ulan-Ude, BNTS SO RAN Publ., 2013. 181 p.
- Rikhvanov L.P., Arbuzov S.I., Baranovskaya N.V. Radioaktivnye element v okruzhayushchey srede [Radioactive elements in the environment]. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2007, vol. 311, no. 1, pp. 128–136.
- Mezhibor A.M., Bolshunova T.S. Biogeochemical characteristics
  of sphagnum mosses and epiphytic lichens in the regions of oil
  and gas complex of Tomsk region. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, 2014, vol. 325, no. 1, pp. 205-213. In Rus.

Received: 29 March 2016.

## Information about the authors

Dmitry V. Yusupov, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

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

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

Albina R. Yalaltdinova, PhD, Cand. Sc., assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.