

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Albina YALALTDINOVA

Elemental Composition of Vegetation as an Indicator of Technogenic Influence in Ust-Kamenogorsk City

Spécialité :

**Ingénierie Sociotechnique des Connaissances,
des Réseaux et du Développement Durable**

2015TROY0029

Année 2015

Thèse en cotutelle avec Tomsk Polytechnic University – Tomsk - Russie



THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

**Spécialité :
INGENIERIE SOCIOTECHNIQUE DES CONNAISSANCES,
DES RESEAUX ET DU DEVELOPPEMENT DURABLE**

présentée et soutenue par

Albina YALALTDINOVA

le 12 novembre 2015

Elemental Composition of Vegetation as an Indicator of Technogenic Influence in Ust-Kamenogorsk City

JURY

M. O. SAVICHEV	PROFESSOR	Président
M. S. ARBUZOV	PROFESSOR TPU	Examineur
Mme N. BARANOVSKAYA	PROFESSOR TPU	Directrice de thèse
M. J. KIM	PROFESSOR ASSISTANT UTT	Directeur de thèse
M. J.-C. LATA	MAITRE DE CONFERENCES - HDR	Rapporteur
M. L. RIKHVANOV	PROFESSOR	Examineur

RAPPORTEURS EXTERNES

M. V. ALEKSEENKO	PROFESSOR	Rapporteur
Mme L. BELAN	DOCTOR	Rapporteur
M. Y. ROBERTUS	CANDIDATE	Rapporteur

Оглавление

Введение.....	3
1 Анализ современных методов и подходов оценки техногенного воздействия на урбанизированной территории	10
2 Геоэкологическая характеристика территории исследований	36
3 Материалы и методы исследования	48
3.1 Исходный материал и методика пробоотбора	48
3.2 Пробоподготовка и методы лабораторных исследований	53
3.3 Методика обработки результатов аналитических исследований	59
4 Анализ состояния окружающей среды урбанизированной территории с применением биогеохимических методов.....	63
4.1. Геохимические особенности территории г. Усть-Каменогорска на основании изучения элементного состава листьев тополя (<i>Populus nigra L.</i>)	63
4.2 Сравнительная геохимическая характеристика листьев тополей различных территорий..	87
5 Изучение пространственного распределения химических элементов с целью выявления проявленности промышленных предприятий в биогеохимических полях	93
5.1 Общие особенности пространственного распределения химических элементов	93
5.2 Проявленность предприятий Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска в биогеохимических полях	100
6 Степень воздействия промышленных предприятий на окружающую среду и здоровье человека.....	112
6.1 Выбросы промышленных предприятий как фактор косвенного воздействия при выращивании сельскохозяйственной продукции.....	112
6.2 Степень воздействия деятельности промышленных предприятий на состояние экосистемы и здоровье человека.....	118
Выводы	128
Список сокращений и некоторых определений	129
Список использованных источников	131

Введение

Актуальность диссертационной работы

В условиях повсеместной урбанизации и развития промышленности изменяется состав всех геосферных оболочек Земли, что усиливает геоэкологические проблемы территорий и негативно влияет на состояние здоровья человека (Казначеев, 1983; Revich, 1992; Ревич, 1998, 2008; Гичев, 2002 и др.). Поэтому все большее внимание уделяется контролю состояния компонентов природных сред на территории городов (Сает, 1990; Алексеенко, 2000б; Язиков, Шатилов, 2004; Климова, 2005; Красовская, Галкин, 2006; Барановская, 2011; Рихванов и др., 2015 и др.).

На территории России, благодаря работам В.И. Вернадского и его последователей, получили широкое применение методы биогеохимического районирования с выделением территорий с избытком и недостатком химических элементов в окружающей среде, а также позволяющие в условиях усиления техногенеза охарактеризовать геоэкологические проблемы территории (Вернадский, 1939, 1940; Виноградов, 1952; Ковальский, 1974; Ковалевский, 1984; Геохимия..., 1990; Петрунина, 2000; Добровольский, 2003; Ермаков, 2013).

Листья деревьев в силу своих морфологических особенностей (наличие воска и трихом на поверхности, шероховатость поверхности, пассивная диффузия загрязнителей через устьица и др.) могут выступать в качестве своеобразного природного планшета, аккумулирующего загрязнение из сопряженных геосферных оболочек, и отражающего интенсивность техногенного воздействия на экосистемы (Everett et al., 1967; Goodman, Roberts, 1971; Kovacs et al., 1981; Markert, 1993; Djingova et al., 1995, 1999; Sawidis, 1995, 2011; Mulgrew, Williams, 2000; Черненко, 2002; Celik et al., 2005; Кулагин, Шагиева, 2005; Леонова, 2010; Tomašević, Aničić, 2010; Барановская, 2011; Воскресенский, 2011; Попова, 2015 и др.).

В западных странах получили распространение методы, позволяющие оценить степень воздействия факторов окружающей среды на геосферные оболочки и здоровье человека: оценка воздействия на окружающую среду, анализ материальных потоков, оценка экологического риска и др. (Antunes et al., 2001; Van der Werf, Payraudeau, 2005; Strandesen et al., 2007; Alfonso Piña, Pardo Martínez, 2014). К этой группе также относится метод оценки жизненного цикла (ОЖЦ), представляющий собой процесс оценки интегрированной нагрузки на окружающую среду и человека, связанной с промышленными системами и производством изделий и услуг в течение всего их жизненного цикла, начиная с добычи сырьевых материалов, процессов производства, до окончательного размещения в окружающей среде (Guinee et al., 2011). На

сегодняшний день, ОЖЦ очень слабо учитывает информацию о региональном уровне загрязнения окружающей среды, что особенно важно при производстве продуктов питания.

Для комплексной оценки территории, в частности урбанизированной, с целью получения общей картины загрязнения, степени воздействия на окружающую среду и дальнейшего использования результатов в целях профилактики здоровья населения и поддержания удовлетворительного качества окружающей среды необходимо разработать и апробировать научный подход, позволяющий объединить методику геоэкологических исследований и оценку воздействия на окружающую среду (Markert, 1993).

Данная задача становится еще более актуальной на городских территориях с разноплановым и многокомпонентным техногенным воздействием. Усть-Каменогорск – один из значимо техногенно трансформированных городов Казахстана, представляющий собой уникальную урбанизированную систему, на территории которой сосредоточено большое количество разнопрофильных промышленных предприятий. Наиболее крупными среди них являются Ульбинский металлургический завод (УМЗ), выпускающий топливо для атомных электростанций, тантал и бериллий, свинцово-цинковый комбинат (СЦК) «Казцинк», титано-магниевый комбинат (ТМК) и др. На территориях со столь специфичным набором предприятий, являющихся источниками загрязняющих веществ, масштабных исследований ранее не проводилось.

поэтому реализация комплексных работ по оценке состояния урбоэкосистемы с применением эффективного индикатора, способного отразить техногенное поликомпонентное многофакторное воздействие, картирование распределения загрязняющих компонентов, а также последующее применение полученных результатов в оценке степени воздействия промышленных предприятий на окружающую среду и прогнозировании негативных последствий данного загрязнения (токсичность для человека и экосистемы) является актуальным.

Целью работы является эколого-геохимический мониторинг и оценка состояния территории г. Усть-Каменогорска посредством изучения элементного состава листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) и оценки степени воздействия промышленных предприятий города на окружающую среду с использованием методики, интегрирующей методологии оценки жизненного цикла и биогеохимических исследований.

Задачи:

- провести системное опробование листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска;

- выявить их геохимическую специфику относительно региональных показателей и сопоставления с литературными данными;
- изучить пространственное распределение приоритетных химических элементов на территории города, сделать выводы и установить возможные источники их поступления;
- изучить формы распределения делящихся элементов (U) в листьях тополя черного и установить особенности их изменения относительно источников техногенного воздействия;
- применить данные о выбросах промышленных предприятий, количественно оцененных через элементный состав листьев тополя на элементарных площадках, для усовершенствования методики оценки жизненного цикла продукции;
- оценить гипотетический вклад выбросов промышленных предприятий в степень воздействия на окружающую среду через модельные расчеты выращивания 1 кг пшеницы;
- рассчитать вклад химических элементов, содержащихся в выбросах промышленных предприятий, в общую экотоксичность и токсичность для человека на территории г. Усть-Каменогорска.

Основные защищаемые положения

1. По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорск. Приоритетными элементами, из числа 31 изученного, концентрирующимися в листьях тополя являются: **Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La**.

2. Особенности пространственной локализации химических элементов, выявленные через изменения трендов их накопления и форм нахождения, позволяют утверждать, что основными источником поступления **Zn, Ag, Au, Sb** является свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»; а для **Be, Ta, U** – Ульбинский металлургический завод.

3. Интегрированный метод оценки жизненного цикла, учитывающий результаты эколого-геохимического исследования, объективнее отражает специфику воздействия промышленных предприятий на окружающую среду. Наиболее высокий уровень общей токсичности отмечается на территории воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска, а наибольший вклад в индекс токсичности (95%) вносят выбросы цинка.

Фактический материал и методы исследования

Основой диссертационной работы стали результаты исследования листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории г. Усть-Каменогорска (см. рис. 7). Пробоотбор, пробоподготовка и обработка результатов проводились лично автором. Количество изученных проб: 101 проба золы и 94 пробы сухого материала листьев. Также были

отобраны и проанализированы 6 проб пылеаэрозолей из природного снегового покрова. Кроме того, автором проанализированы имеющиеся данные о содержании химических элементов в 101 пробе почвы и в 204 пробах листьев тополя городов России и Казахстана.

Количественное определение содержания химических элементов было выполнено комплексом современных методов анализа: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), дуговой атомно-эмиссионный анализ по способу испарения из канала электрода (АЭА). Формы нахождения урана определялись при помощи f-радиографии. Электронная микроскопия позволила изучить элементный состав микровключений пылеаэрозолей.

Все аналитические исследования проведены в аккредитованных и аттестованных лабораториях с применением стандартных образцов сравнения. Внутренний контроль качества измерений показал удовлетворительную сходимость результатов.

Достоверность защищаемых положений обеспечена применением отработанной методики отбора статистически значимого количества проб материала, зарекомендовавшего себя как чувствительный биомонитор, изучением содержания 31 химического элемента и форм нахождения некоторых из них с применением пяти современных высококачественных аналитических методов, использованием современного программного обеспечения, а также глубиной проработки полученного материала и литературы по теме исследований.

Статистическая обработка данных проводилась при уровне надежности 95 %. Для проверки гипотезы о нормальном распределении элементов в выборке применялись критерии Пирсона и Колмогорова-Смирнова. Для сравнения значимости различий между двумя выборками использовались критерий Стьюдента или U-критерий Манна-Уитни, различия принимались значимыми при p-уровне от 0,001 до 0,01.

Научная новизна

Установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорска, по комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах;

определены закономерности пространственного распределения химических элементов и тенденции изменения их концентраций относительно вероятных источников поступления на территории города;

выявлены закономерности изменения формы нахождения урана от рассеянной к форме собственных микроминералов по мере приближения к источнику поступления;

разработан новый подход, позволяющий рассчитать уровни условного токсического воздействия промышленных предприятий на человека и экосистемы с использованием методик оценки жизненного цикла и биогеохимических исследований;

выявлены элементы, вносящие наибольший вклад в суммарный показатель токсической нагрузки на территории г. Усть-Каменогорска.

Практическая значимость

Составлены и представлены для широкого обсуждения комплекты геохимических карт на территории г. Усть-Каменогорска по результатам изучения элементного состава листьев тополя черного.

Выполнено районирование территории с выделением наиболее напряженных по экологической опасности участков и подтверждено с использованием методики оценки жизненного цикла.

Материалы диссертационной работы используются при подготовке лекций, методических указаний к выполнению лабораторных работ для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Экология и природопользование» кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Томского политехнического университета в курсах «Экология», «Геохимия живого вещества», «Медицинская геология», а также для лекционных занятий по курсу «Оценка жизненного цикла» в Технологическом университете Труа (Франция).

Результаты проведения исследований на территории г. Усть-Каменогорска могут быть использованы Министерством охраны окружающей среды Республики Казахстан, Департаментом экологии по Восточно-Казахстанской области Комитета экологического регулирования и контроля Министерства охраны окружающей среды Республики Казахстан, экологическими департаментами РГП Казгидромет-Усть-Каменогорск. Методика учета региональных геохимических данных в оценке жизненного цикла, предложенная впервые, может заинтересовать как российских, так и зарубежных исследователей.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы, полученные автором, докладывались на 13 Международных и Всероссийском симпозиумах, конференциях, школах-семинарах: XV, XVI, XVII, XVII Международных симпозиумах им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2011-2014), Международной научно-практической конференции «Сатпаевские чтения. Геология в XXI веке» (г. Алматы, Казахстан, 2011), XVI, XVII Международных экологических студенческих конференциях «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2011, 2012), XV Международной научной школе-конференции «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (г. Абакан, 2011), VII Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (г. Семипалатинск, Казахстан, 2013), Международном молодежном школе-семинаре «Геохимия живого вещества» (г. Томск, 2013), конференции молодых ученых «Современные проблемы

геохимии» (г. Иркутск, 2013), Международной конференции «European Geosciences Union» (г. Вена, Австрия, 2013), Международной конференции «SETAC» (г. Базель, Швейцария, 2014).

Публикации

Опубликовано 23 работы, из них 22 по материалам диссертации, в том числе 2 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 5 за рубежом, из которых 1 в журнале, индексируемом в базе данных Scopus (ИФ=1,879) и 2 статьи, опубликованные на английском языке в материалах конференций.

Структура и объем работы

Диссертация включает введение, шесть глав, заключение и список литературы, изложенные на 172 страницах печатного текста, содержащих 57 рисунков и 21 таблицу. Список литературы насчитывает 478 источников, из них 256 – на иностранном языке.

Личный вклад диссертанта в получении результатов, представленных в диссертации, заключается в непосредственном участии в отборе и подготовке к анализу проб листьев тополя черного, в статистической обработке данных, составлении комплекта геохимических карт на территории г. Усть-Каменогорска по результатам изучения элементного состава листьев тополя черного. Автором проводился расчет вклада выбросов промышленных предприятий в степень воздействия производства сельскохозяйственной продукции на окружающую среду, расчет общего уровня токсичности и построении карт токсичности (для человека и экосистемы). Анализ и обобщение результатов, проводились под контролем руководителя и консультанта.

Доля участия автора в совместных публикациях пропорциональна количеству соавторов.

Благодарности

Автор глубоко и искренне благодарен научному руководителю доценту, доктору биологических наук Наталье Владимировне Барановской и научному консультанту PhD Джун Беум Киму, а также профессору доктору геолого-минералогических наук Леониду Петровичу Рихванову за совместное обсуждение и обобщение материалов, ценные советы, всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах выполнения работы.

Автор признателен исполнителям аналитических исследований: А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской, С.С. Ильенок (Томск, Россия), И.Е. Васильевой (Иркутск, Россия) и Ф. Клемену (Труа, Франция). Благодарность выражает студентам и магистрантам кафедры геоэкологии и геохимии (ГЭГХ) (Литусовой Е., Соктоеву Б.Р., Абикеевой Ж.Е., Алдонгаровой Ж.М., Шоншабаевой З.Т., Намчаку Е.), осуществлявшим отбор проб листьев тополя черного на различных территориях (данные, используемые для сопоставления), а также Петровой Л., отобравшей и проанализировавшей почвы на территории г. Усть-Каменогорска.

За помощь и поддержку, ценные советы и рекомендации автор приносит благодарность сотрудникам кафедры ГЭГХ: д.г.-м.н. Е.Г. Языкову, С.И. Арбузову, к.х.н. Н.А. Осиповой, к.г.н.

Н.П. Соболевой, к.г.-м.н. И.С. Соболеву, С.В. Азаровой, Т.А. Архангельской, Л.В. Жорняк, А.М. Межибор, А.В. Таловской, Т.В. Усмановой, Д.В. Наркович, Д.В. Юсупову, зав. лабораторией Г.А. Бабченко, аспирантам Е.А. Филимоненко, Б.Р. Соктоеву, Т.А. Перминовой. Автор благодарит за ценные советы по оценке жизненного цикла Б. Ларата (Ph.D., ТУТ), за помощь и поддержку сотрудников исследовательского центра по изучению окружающей среды и устойчивому развитию Технологического университета Труа (ТУТ), Франция: профессора Н. Трусие, к.г.н. Н. Сирина, Ph.D. Б. Гийома, инженеров Ж. Гобер, Ф. Братек, М. Ови и аспирантов Р. Аллэ, О. Брюэля, К. Вадуди, Я. Джин, Ж. Жубера и М. Жамбу.

Работа в Технологическом университете Труа выполнена за счет средств грантов для научной мобильности ТПУ «Плюс» и гранта для мобильности президента РФ.

1 Анализ современных методов и подходов оценки техногенного воздействия на урбанизированной территории

В настоящее время человеческая деятельность охватила практически всю географическую оболочку, и её масштабы теперь сравнимы с действием глобальных природных процессов, что негативно сказывается на состоянии окружающей среды (ОС) и впоследствии здоровье человека (Казначеев, 1983; Revich, 1992; Ревич, 1998, 2008; Гичев, 2002 и др.).

В условиях повсеместной урбанизации комплекс техногенных источников создает сложную геоэкологическую обстановку на территории города, а расположение значительного количества промышленных предприятий в жилых районах городов, зачастую без соблюдения санитарно-защитных зон, усугубляет экологический прессинг на все компоненты урбоэкосистемы. Поэтому особое внимание должно уделяться методам контроля состояния компонентов природной среды на территории городов.

За рубежом, особенно в последнее время, большое значение приобретают исследования, построенные на создании моделей и разработке сценариев развития систем. В России в большей степени используются проверенные методы, которые в большинстве своем являются скорее прикладными, чем фундаментальными. Так и при оценке состояния окружающей среды (environmental quality assessment) за рубежом выводы многих исследователей базируются на теоретических обобщениях, основанных на математических расчетах (Li et al., 2008; Carbajal-Hernández et al., 2012; Feio et al., 2012; Oxley et al., 2013; Zhao et al., 2013; Hauduc et al., 2015 et al.). Основой российских работ являются эколого-геохимические исследования, базирующиеся на химическом анализе образцов различных природных сред (Геохимия..., 1990; Климова, 2005; Красовская, Галкин, 2006; Османьян, 2008; Горбунова, 2011; Паршин и др., 2013; Абузярова, Бодянчук, 2014 и др.). Данный подход также применяется иностранными коллегами, но именуется мониторингом качества (air/water/soil quality monitoring) (Falla et al., 2000; Sparling et al., 2004; Brown et al., 2015; Marcé et al., 2015; Myers, 2015 и др.). В целом, в использовании терминов нет достаточной согласованности даже между исследователями, работающими в одной стране и объясняющимися на одном языке, что зачастую приводит к недопониманию и является своего рода препятствием для международного сотрудничества и развития системы международных показателей оценки состояния окружающей среды.

В нашем исследовании элементного состава растительности как индикатора геоэкологического состояния территории мы придерживаемся термина биогеохимические исследования: во-первых, отдавая дань основателям метода в России (Вернадский, 1921, 1922, Виноградов, 1932), а, во-вторых, исследование проводилось с целью определения состояния

ОС, не предполагая дальнейшего контроля, посредством постоянного или регулярно повторяющегося отбора, что подразумевает под собой мониторинг.

Основоположником биогеохимии является В.И. Вернадский, давший определение биогеохимическим процессам, как процессам элементного массообмена, объективно характеризующим геохимическую деятельность организмов (Вернадский, 1939, 1940). Работа по созданию биогеохимического метода поисков месторождений руд была начата в середине 30-х гг. XX в. по его инициативе, в 1926 г. был организован Отдел живого вещества. Основы метода были заложены в работах его последователей А.П. Виноградова, В.В. Ковальского, М.С. Ткалича, В.В. Поликарпочкина, А.Л. Ковалевского и других исследователей, за рубежом – С. Палмквиста, Н. Брундина, Г.В. Уоррена, Х.Л. Кэннона, Р.Р. Брукса (Виноградов, 1932; Ткалич, 1938; Brundin, 1939; Cannon, 1960; Поликарпочкин, 1964; Warren, 1978; Brooks, 1983; Ковалевский, 1984; Справочник..., 1990 и др.). Этот метод был впервые применен с целью изучения урбанизированных территорий в 80е годы В.В. Ковальским (Ковальский, 1974). Значительный вклад в эти исследования был внесен исследователями активно функционирующей и в настоящее время Биогеохимической лаборатории «БИОГЕЛ»: В.В. Ермаковым, А.Л. Яншиным, Г.Н. Саенко и М.А. Мальгиным – а также Алексеенко В.А. и другими (Алексеенко, 2000 а, б; Ермаков, 1974). Становлению направления, именуемого биогеохимией техногенеза, мы обязаны профессору Ю.Е. Саету (Геохимия..., 1990; Рихванов, 2005; Пузанов и др., 2014), а развитию аналитических аспектов биогеохимии - академику РАЕН Г.М. Колесову (Инновационные..., 2012; Ермаков, 2013).

Развитие биогеохимических методов изучения изменений, происходящих в биосфере, отражается в работах многих авторов (Brooks et al., 1985; Bargagli, 1998; Биогеохимические..., 1989; Батоян и др., 1990; Теоретические..., 1998; Орлов, Безуглова, 2000; Башкин, 2004; Леонова и др., 2005 и др.). М.Д. Уфимцева и др. для исследования изменения элементного состава применяет терминологию «биогеохимическая индикация» (Уфимцева, Терехина, 2005) или «фитогеохимические исследования» (Уфимцева и др., 2008), делая упор на исследовании растительного материала.

В литературных источниках чаще встречаются исследования, именуемые биомониторингом или биоиндикацией. Р. Виттинг (Wittig, 1993) писал о сложности формулирования четких определений в виду значительного объема литературы, опубликованной по этим вопросам в последнее время. Далее приведен краткий обзор различного применения и определения методов и подходов, а также терминологии в российских и зарубежных работах.

Одним из первых на необходимость разграничения понятий биомониторинг и биоиндикация указал Б. Маркерт (Markert, 1993). Под биоиндикатором (bioindicator) он

понимал организм (часть его или, наоборот, сообщество организмов), содержащий информацию о качественной оценке состояния окружающей среды (или ее части), в то время как биомонитор (biomonitor) должен содержать информацию о количественной оценке состояния ОС. Он также подчеркивал, что биомонитор всегда обладает свойствами биоиндикатора, который в свою очередь не всегда соответствует требованиям, предъявляемым к биомонитору (Markert, 1993, Markert et al., 2003). Многие авторы в своих работах ссылаются именно на эти определения (Lazorchak et al., 2003; Lorenz, 2003; Smodiš, 2003; Madejon et al., 2004 и др.). Схожее определение биологического монитора было дано еще в 1982 году (Martin, Coughtrey, 1982) и некоторые авторы (Al-Alawi, Mandiwana, 2007; Mingorance et al., 2007; Gratani et al., 2008 и др.) предпочитают ссылаться на него.

Р. Пейкмэн (Pakeman et al., 1998) в свое время дал определение биологическому мониторингу, как измерению реакции живых организмов на изменения в окружающей среде, в том числе, включая изменение элементного состава, такое как накопление поллютантов. Еще одно определение биомониторинга, как регулярных наблюдений в пределах географической зоны с помощью организмов, отражающих изменения в ОС в пространстве и во времени было дано Б. Смодисом (Smodiš, 2007). Биомониторам присуща способность отражать концентрации элементов в окружающей среде, в том числе повышенные (Ataabadi et al., 2011; Mulgrew, Williams, 2004). М. Де Бруин (De Bruin, 1990) заострял внимание на том, что живые организмы позволяют выявить не только концентрации элементов в различных средах, но также их биодоступность.

Встречается также употребление в качестве синонима биомонитора таких понятий как биоаккумулятивный индикатор (bioaccumulative indicator) (Mulgrew, Williams, 2004), аккумуляционный индикатор (accumulation indicator) (Remon et al., 2013) и биогеохимический индикатор (Уфимцева, Терехина, 2005).

Ряд ученых (Balasooriya et al., 2009; Wuytack et al., 2010; Hofman et al., 2013 и др.) акцентирует внимание на биомониторинге как комплексе, включающем также биоиндикационные исследования (Sloof et al., 1988; Franzle, 1993; Wolterbeek, Bode, 1995; Wolterbeek, 2002 и др.). Иногда наблюдается смешивание терминологий (Dmuchowski, Bytnerowicz, 2009 и др.), например, А.А.Ф. Кетруп (Kettrup, 2003) говорил о биомониторинге, как об исследовании с применением организмов-биоиндикаторов. К. Асгари и Х. Амини (Asgari, Amini, 2011) опубликовали статью под название «Биомониторинг ...», но в тексте использовали понятие биоиндикация. В.И. Шиманская и др. (2013, 2014) в своих статьях относят анализ зародышевых листьев с целью определения суммарной мутагенности сначала к биоиндикации, позднее к биомониторингу.

Если отнесение биоиндикации к биомониторингу все же не является ошибкой, хоть и вносит некоторое недопонимание, то отнесение изучения изменений элементного состава к биоиндикации не является обоснованным, но также встречается у ряда авторов (Данилов, Артамонова, 2005; Есенжолова, Панин, 2012 и др.). Так М.Д. Уфимцева и др. (2008), говоря о комплексе фитогеохимического метода с физиономическим, фитооптическим и дендрогеохимическим, объединяет их понятием фитоиндикация.

Биоиндикатор – это живой организм (его отдельная часть и/или сообщество), у которого жизненные функции тесно связаны с определенными показателями среды их обитания, настолько, что могут быть применены для оценки ее состояния (Биогеохимические..., 1988; Викторов и др., 1962; Захаров, Кларк, 1993; Экологический..., 2008; Алексеенко, 2011 и др.) или который отражает факторы среды в окружающем его пространстве наблюдаемыми и измеряемыми изменениями, отличными от воздействия других природных или антропогенных факторов (Smodiš, 2007). Также он был определен, как вид или группа видов, изучение которых предоставляет информацию о качестве среды в долгосрочной перспективе через экологические изменения и флуктуацию (Asgari, Amini, 2011; McGeoch, 1998). Более простое определение было дано О.П. Мелеховой и др. (Биологический..., 2007): организм, присутствие, количество или особенности развития которого служат показателем естественных процессов, условий или же антропогенных изменений его среды обитания.

Сама идея, что организмы могут обеспечивать индикацию качества их среды обитания, широко распространена и, по крайней мере, стара, как сельское хозяйство (Thalius, 1588), есть упоминания об использовании для этих целей мхов еще в 1866 году (Nylander, 1866).

Индикаторные признаки растений могут проявляться на таких уровнях, как: флористический (присутствие вида), морфологический (форма листа, толщина ствола, строение тканей), физиологический (показатель транспирации, содержание хлорофилла, устьичная проводимость, синтез пигмента и др.), фитоценотический (ярусность, обилие и др.) (Биоиндикация..., 1988; Franzle, 1993; Roszbach et al., 1999; Бухарина и др., 2007; Соколова, Тиньгаева, 2008; Balasooriya et al., 2010; Kardel et al., 2010; Ларина, Казменко, 2012 и др.). Одним из наиболее часто применимых в биоиндикации является метод флуктуирующей асимметрии (Данилов, Артамонова, 2005; Магомедова, Касимова, 2008; Лакрэмиорэ и др., 2009; Wuytack et al., 2011; Сынтульская, 2014 и др.).

Кроме разницы в терминологии существует также разница в названиях основных рассчитываемых параметров, как и в случае с терминами, различия существуют и при употреблении на одном языке (русском или английском).

Вернадским В.И. в 1937 г. (Вернадский, 1954) было введено понятие кларка концентрации, характеризующего отклонение содержания изучаемого элемента от его кларка.

Показатель кларка концентрации, превышающий единицу, указывает на обогащенность данным элементом. Позднее этот показатель был преобразован в коэффициент концентрации, за счет замены кларковых значений фоновыми (Добровольский, 2003; Уфимцева, Терехина, 2005; Касимов и др., 2011 и др.). В зарубежной литературе можно встретить следующие обозначения отношения содержания элементов на загрязненной территории к контрольным значениям: коэффициент аккумуляции (accumulation factor) (Alfani et al., 2000; Maisto et al., 2004 и др.); коэффициент загрязнения (contamination factor) (Berlizov et al., 2007 и др.), который согласно предложенной шкале (Fernández, Carballeira, 2001 и др.) может быть проранжирован от менее 1 (отсутствие загрязнения) до более 27 (крайне высокое загрязнение) и включает всего 6 категорий; коэффициент обогащения растения (plant enrichment factor), пробы, в которых данный коэффициент больше двух, считаются обогащенными (Mingorance et al., 2007; Ataabadi et al., 2011; Serbula et al., 2012 и др.), хотя чаще данное название все же применяется для другого показателя, который будет описан далее. Основные усредненные значения, а также кларк концентрации в живом веществе, относительно которых чаще всего проводится ранжирование элементов, в случае отсутствия фоновых или региональных данных, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Кларк биосферы и средние содержания некоторых, изученных в работе элементов в живом веществе и растительности (мг/кг)

Эл-т	Кларк биосферы по М.А. и М.Ф. Глазовским, 1982 (Глазовская, 1988)	Средний состав живого вещества по А.П. Виноградову, 1954 (Виноградов, 1962)	Среднее содержание в золе современных континентальных растений, мг/кг золы (Ткалич, 1969)	Среднее содержание в золе растений, мг/кг золы (по данным Бойченко, Виноградова, Малюги, Перельмана, Алексеенко) (Алексеенко, 2000б)	Среднее содержание в "Условном растении", мг/кг сухой массы (Markert, 1992)
1	2	3	4	5	6
Be	1	-	2,1	2,1	0,001
Na	19 000	200	20 000	20 000	150
Mg	9 000	400	70 000	70 000	2 000
Ca	16 000	5 000	30 000	30 000	10000
Sc	7	-	-	0,09	0,02
Cr	50	n	250	250	1,5
Fe	22 000	100	10 000	10 000	150
Co	22	0,2	15	15	0,2
Zn	46	5	900	900	50
As	3	0,3	0,3	0,3	0,1
Br	26	1,5	150	150	4
Rb	96	5	100	100	50
Sr	40	20	30	30	50

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6
Ag	0,05	-	1	1	0,2
Cd	0,16	-	-	0,01	0,05
Sb	0,25	-	0,05	0,05	0,1
Cs	5,9	0,1	2	2	0,2
Ba	36	30	100	100	40
La	12	10	100	100	0,2
Ce	32				0,5
Nd	16				0,2
Sm					0,04
Eu					0,008
Tb	0,64				0,008
Yb	1,9				0,02
Lu	0,45				0,003
Hf	2,5	-	0,05	0,005	0,05
Ta	1,9	-	0,005	0,005	0,001
Au	0,00069	-	1	1	0,001
Th	7,6	-	0,5	0,5	0,005
U	1,9	0,0n	0,5	0,5	0,01

Примечание: «-» - нет данных

Изучение распределения элементов по органам растений в России было начато Д.А. Сабининым (1955), показатель отношения содержания в одном органе к другому, принимаемому за стандарт, получил название Относительное содержание элемента в органах растений (ОСОР). Брукс Р.Р. (1986), используя этот показатель, называл его акропетальным коэффициентом (АК). Зарубежные авторы чаще говорят об отношении содержания в надземной части растения к содержанию в корнях, называя его транслокационным коэффициентом (translocation factor) (Deng et al., 2004; Saraswat, Rai, 2009; Ashraf et al., 2010; Santillan et al., 2010; Kabata-Pendias, 2011; Al-Qahtani, 2012; Favas et al., 2012 и др.) или просто соотношением побеги/корень (shoot/root ratio, shoot/root quotient) (Ogundiran, Osibanjo, 2008; Bothe, 2011 и др.).

Соотношение содержания химического элемента в золе к его содержанию в почве, отобранной у корней растения (реже в горной породе) было впервые рассчитано Б.Б. Пыльниковым (1956) и в последующем получило название коэффициента биологического поглощения (КБП) (Перельман, 1975). При коэффициенте больше единицы принято говорить о накоплении данного элемента. Элементы, имеющие КБП ниже единицы, как правило, находятся в труднодоступных для растения формах или являются токсичными (Ковалевский, 1991; Алексеенко, 2000б; Добровольский, 2003; Морозова, 2011; Копылова, 2012б и др.). М.Д. Уфимцевой и Н.В. Терехиной (2005) было предложено называть данный параметр коэффициентом биологического накопления (КБН), объясняя это тем, что поглощение – это

скорее физический процесс, а накопление – понятие более обширное, включающее, в том числе поглощение и внутреннее перераспределение элемента. Данной формулировки также придерживались В.Ф. Зайцев и Г.К. Галямова (2012).

В зарубежной литературе встречается гораздо большее количество вариантов терминов. Например, (био)концентрационный фактор ((bio)concentration factor - (B)CF) (Chamberlain, 1983; Franke et al., 1994; Reimann et al., 2001a; Maisto et al., 2004; Rossini Oliva, Fernández Espinosa, 2007; Saraswat, Rai, 2009; Santillan et al., 2010; Ashraf et al., 2011 и др.). Согласно А.Дж.М. Бейкеру (Baker, 1981) фактор, превышающий единицу, указывает на обогащенность растения этим элементом и позволяет классифицировать это растение как аккумулятор, порядка единицы - выявляет растения-индикаторы, а менее единицы указывает на отсутствие поглощения элементов (растения-исключатели). В других литературных источниках (Robinson et al., 2000; André et al., 2006; Al-Qahtani, 2012; Vollenweider et al., 2011 и др.) используется термин «коэффициент биоаккумуляции» (bioaccumulation coefficient – BAC, bioaccumulation factor – BAF). Реже встречающиеся названия: коэффициент подвижности (mobility ratio) (Mingorance et al., 2007 и др.), коэффициент извлечения (extraction coefficient) (Rotkittikhun et al., 2006; Ogundiran, Osibanjo, 2008 и др.), соотношение растение-почва (plant-soil ratio) (Wang, Jia, 2010 и др.). А. Кабата-Пендиас (Kabata-Pendias, 2011) в своей работе также приводит несколько вариантов названий: коэффициент биологического поглощения (biological absorption coefficient - BAC), индекс биоаккумуляции (index of bioaccumulation - IBA) и фактор перехода (transfer factor - TF).

Еще одним геохимическим показателем оценки антропогенного воздействия является отношение техногенного потока химического элемента к его природному потоку, отражающее как мобилизацию элементов из литосферы в наземные природные среды, так и уровень их выбросов промышленными предприятиями в ОС. Рассчитывается этот показатель, как отношение элемента к опорному элементу в пробе на соответствующее отношение в земной коре, в качестве опорного элемента обычно применяют скандий, алюминий или железо. В отечественной литературе он называется фактором техногенного обогащения или фактором мобилизации (Добровольский, 2003), но находит большее применение при изучении почв, донных отложений и атмосферных осадков. Зарубежные ученые, в своих исследованиях растительных объектов, данный показатель применяют чаще, называя его фактором обогащения (enrichment factor - EF) (Olmez et al., 1985; Bargagli, 1995; Szczepaniak, Biziuk, 2003; El Khaukhi et al., 2004; Berlizov et al., 2007; Mingorance et al., 2007; Tomašević, Aničić, 2010; Aničić et al., 2011 и др.). С целью оценки значимости значений фактора обогащения дополнительно рассчитывают пороговый фактор (factor threshold - ET), позволяющий принять решение, действительно ли это влияние антропогенного источника. Он равен фактору

обогащения плюс три стандартные ошибки определения этого фактора (El Khaukhi et al., 2004; Berlizov et al., 2007 и др.).

Если не говорить об использовании растений в методах поисков полезных ископаемых, широкое распространение использование растений в биогеохимических исследованиях получило после 60ых годов 20 в., когда 2 шведских эколога Рухлинг и Тайлер (Rühling, Tyler, 1968) использовали мхи как показатели загрязненности тяжелыми металлами, установив, что эти растения имеют качества, необходимые для биомониторов (-индикаторов) (Pacheco et al., 2007). Примерно в это же время появились первые упоминания об использовании листьев высших растений в качестве биомонитора на территории городов. Так, с целью выявления загрязненности города свинцом были применены листья Бирючины обыкновенной (*Ligustrum vulgare* L.) (Everett et al., 1967; Goodman, Roberts, 1971).

Также в 1960ые годы Боуэном (Bowen) с целью контроля качества аналитических исследований был создан и применен один из первых эталонных образцов биологического материала “Bowen’s kale (капуста)”. Первая обобщенная книга о распределении химических элементов в почве и растениях была опубликована в 1984 году (Kabata-Pendias, Pendias, 1984), в ней были представлены данные о пределах дефицитных, нормальных и избыточных концентраций элементов в растениях (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Усредненные значения нормальных и избыточных концентраций некоторых элементов в растениях (мг/кг сухой массы) (Kabata-Pendias, Pendias, 1984)

Элемент	Достаточное/нормальное	Избыточное/токсичное
Ag	0,5	5-10
As	1-1,7	5-20
Ba		500
Be	<1-7	10-50
Cd	0,05-0,2	5-30
Co	0,02-1	15-50
Cr	0,1-0,5	5-30
Cu	5-30	20-100
F	5-30	50-500
Hg		1-3
Mn	30-300	400-1000
Mo	0,2-5	10-50
Ni	0,1-5	10-100
Pb	5-10	30-300
Se	0,01-2	5-30
Sn		60
Sb	7-50	150
Ti		50-200
V	0,2-1,5	5-10
Zn	27-150	100-400
Zr		15

Годом позже вышла книга об использовании и развитии инструментальных мультиэлементных методов анализа при изучении различных сред (Sansonì, 1985). И в 1998 году Х. Лиес и Б. Маркерт (Lieth, Markert, 1988) различными инструментальными методами количественно определили содержание более 60 элементов в различных видах растительности в Европе (Franzle, Markert, 2000). Хотя в работе Киста А. А. в 1964 году уже приводились обобщенные данные по ИНАА (Кист, 1964б).

С развитием методов аналитических исследований, с увеличением степени их чувствительности, все больше внимания стало уделяться вопросам методологического подхода к отбору и подготовке проб (Геохимия..., 1990; Петрунина, Карпова, 2000; Язиков, 2006).

В 70ые годы в России была проведена большая работа по составлению пятитомного издания (Микроэлементы..., 1962, 1968 и др.), представляющего собой библиографический указатель по всем основным работам, направленным на изучение микроэлементного состава компонентов природных сред, в том числе растений (Виноградов, 1952; Щербаков, 1959; Школьник, 1960; Добровольский, 1961; Кист и др., 1964а и др.).

Многие ученые подчеркивают преимущества использования растений для мониторинга и оценки состояния окружающей среды в первую очередь, в силу того, что их элементный состав отражает особенности среды произрастания. Тем не менее, их состав также зависит от процессов в самом организме и его особенностей, в результате чего возникают внутри- и межвидовые различия, а также различия, связанные с фенологической фазой растения и т.д. (Ильин, 1985; Саенко, 1999; Djingova, Kuleff, 2000; Рихванов, 2005; Celik et al., 2005; Epron et al., 2011; Саре, 2012 и др.). Для минимизации воздействия данных факторов пробы следует отбирать по достаточно плотной сети и в короткий промежуток времени (Баргальи, 2005; Язиков, Шатилов, 2004; Язиков, 2006 и др.).

В сравнении с инструментальными методиками преимуществами биомониторинга являются относительная дешевизна, интегрирование загрязнения за длительный период, возможность охватить пробоотбором значительные территории, точность результатов с точки зрения чувствительности и воспроизводимости (Kovnatsky, Surnin, 1993; Lau, Luk, 2001; Wolterbeek, 2002; Smodiš, 2003; Weiss et al., 2003; Tomašević, Aničić, 2010; Demirayak et al., 2011 и др.). Р. Баргальи (Bargagli, 1995) также приводит довод о большей реалистичности отбора растительного материала, чем использовании аппаратов сухого или влажного осаждения атмосферных частиц, потому что осаждение частиц на поверхность листа является результатом гравитационного осаждения и перехвата, которые не могут быть смоделированы ни одним из приборов. В сравнении с изучением животных и человека, растения выигрывают за счет прикрепленного образа жизни и отсутствия дополнительных факторов воздействия, как, например, наличие вредных привычек у человека, что способствует более точному отражению

локального загрязнения. Кроме того, растения повсеместно распространены и даже на существенно загрязненных территориях, таксономическое распознавание обычное не представляет сложности (Szczepaniak, Biziuk, 2003; Raz et al., 2011; Wuytack et al., 2011; Hofman et al., 2013; Remon et al., 2013 и др.).

Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ - IAEA) стало систематически поддерживать проведение биомониторинга с 1997 году, запустив программу «Валидация и применение растений, как биомониторов микроэлементного загрязнения атмосферы, проанализированных ядерными и относящимися к ним методами». Рекомендации по отбору проб, подготовленные агентством включают следующие аспекты: избегание близости дорог и источников локального загрязнения, отбор параллельных проб в некоторых точках с целью учета биологической изменчивости природного характера, кратковременные ополаскивания образцов для удаления пыли с их поверхности (Smodiš, 2007). В настоящее время с целью оценки состояния атмосферного воздуха на урбанизированных территориях создана, активно используется и расширяется европейская сеть биомониторинга «ЕвроБионет», она включает 13 Институтов и метеостанции в 8 странах (Klumpp et al., 2002; Касимов и др., 2011 и др.).

По результатам исследования с использованием биомониторов могут быть получены выводы о виде загрязнения, его источнике, и, вероятно, интенсивности (разница между степенью загрязнения и наблюдаемыми изменениями в организме) (Smodiš, 2003; Rossini Oliva, Fernández-Espinosa, 2007 и др.). Кроме того, была доказана эффективность использования данных по элементному составу растительности для построения карт загрязнения воздушного бассейна металлами на городских территориях (Bargagli et al., 1995; Maňkova, 1995; Rossbacha et al., 1999; Garrec et al., 2000; Monaci et al., 2000; Барабошкина, 2001; Sawidis et al., 2011 и др.).

Высшие растения активно применяются для мониторинга различных видов загрязнения на протяжении последних 40-50 лет (Oztürk et al., 2013), из них более 30 лет для оценки состояния и мониторинга загрязнения почв и атмосферного воздуха на урбанизированных территориях (Everett et al., 1967; Goodman, Roberts, 1971; Зырин и др., 1985; Alban, 1985; Alfani et al., 1996, 2000; Baragagli, 1998; Monaci et al., 2000; Барановская, 2003, 2011; Безель, Жуйкова, 2007; Rossini Oliva, Fernández-Espinosa, 2007; Бабошкина и др., 2008; Сысо, Ильин, 2008; Djović, 2008; Anke, 2009; Гордеева и др., 2010; Шаймарданова и др., 2010; Шергина и др., 2010; Asgari, Amini, 2011; Егорова и др., 2012; Безель и др., 2015; Жуйкова и др., 2015; Рихванов и др., 2015 и др.). Широкое применение древесная растительность получила на данных территориях с целью оценки особенностей накопления химических элементов в условиях техногенеза и функционирования промышленных предприятий (Little, Martin, 1972; Little, 1973; Kovács et al., 1981; Sloof et al., 1988; Bargagli, 1995; Djingova et al., 1995, 1999; Sawidis, 1995, 2011; Alfani et al., 1997; Черненко, 2002; Шагиева, 2002; Markert et al., 2003; Rossini Oliva, Rautio, 2004,

2005; Кулагин, Шагиева, 2005; Матяшенко и др., 2005; Celik et al., 2005; Белоголова и др., 2006; Белан, 2007; Berlizov, 2007; Корельская, 2008; Пузанов и др., 2008; Аталикова, 2009; Двоеглазова, 2009; Леонова, 2010; Tomašević, Aničić, 2010; Воскресенский, 2011; Морозова, 2011; Есенжолова, Панин, 2013; Трубина и др., 2014; Попова, 2015 и др.).

Деревья эффективно улавливают пылеаэрозоли, главным образом, за счет листвы (Freer-Smith et al., 2005; Peachey et al., 2009; Qiu et al., 2009 и др.), тем самым играя важную роль в снижении уровня содержания мелкодисперсных (PM_{2.5}) частиц "высокого риска" вдыхания, способных оказать негативное воздействие на ОС и здоровье человека (Beckett et al., 2000; Health..., 2003; Prasad, 2008; Tomašević, Aničić, 2010; Aničić et al., 2011 и др.). Кроме того, во многих случаях концентрации элементов, определенные в растениях, позволяют с большей точностью провести оценку риска существующего уровня загрязнения, особенно для фитотоксичных компонентов (Weiss et al., 2003 и др.). В целом анализ растительного образца предоставляет информацию не только о качественном или количественном загрязнении воздуха, но и о воздействии данного загрязнения на живую систему (Tomašević et al., 2011 и др.).

Рекомендации по выбору доминантных видов деревьев для проведения мониторинга изложены в различных программах (Knabe, 1982; Stefan et al., 2000; VDI 3792–5 и др.).

Обоснование выбора древесных растений сводится к следующему списку преимуществ: легкость идентификации видов, широкое распространение на изучаемой территории, что позволяет создать сеть отбора высокой плотности, (токсико-) толерантность к загрязнению (Temple and Wills, 1978; Bargagli et al., 2003; Баргальи, 2005; Baycu et al., 2006; Gratani et al., 2008; Dmuchowski, Bytnerowicz, 2009 и др.) В сравнении со мхами и лишайниками, эффективность использования которых, особенно для оценки загрязнения воздуха, была доказана, высшие растения выигрывают за счет произрастания даже в высоко урбанизированных районах города, доступности отбора необходимого для анализа объема пробы, а также возможности идентификации видов не специалистами (Temple, Wills, 1978; Markert, 1993; Wittig, 1993; Sawidis et al., 1995, 2001; Bargagli, 1998; Mulgrew, Williams, 2004; Баргальи, 2005; Berlizov et al., 2007; Al-Alawi, Mandiwana, 2007; Rucandio et al., 2010 и др.).

Кроме того, использование растений в качестве индикаторов состояния ОС актуально с точки зрения накопления в них редких, редкоземельных и радиоактивных элементов, концентрация которых увеличивается в биосфере в связи с нарастающим использованием их в производстве.

Изучение содержания редкоземельных элементов в древесных растениях началось сравнительно недавно, с одной стороны, из-за отсутствия информации об их эссенциальности или токсичности, а с другой стороны, из-за отсутствия надежного чувствительного метода их

определения (Грабовская, Астрахан, 1963; Markert, 1996; Wyttenbach et al., 1998; Djingova et al., 2001 и др.). Основные имеющиеся результаты по изучению содержания редкоземельных и некоторых других элементов приведены в таблице 1.3.

Содержание радиоактивных элементов в древесной растительности начали активно изучать после аварии на Чернобыльской АЭС (Papastefanou, 1988; Van der Berg, 1992). В настоящее время с помощью растительных объектов изучается загрязнение ландшафта продуктами распада, динамика поступления радионуклидов, оцениваются загрязненные территории вокруг предприятий ядерно-топливного цикла, последствия радиационных аварий. Для выявления радиоактивного загрязнения применяется биоиндикация (Биоиндикация..., 1999; Позолотина и др., 2000, 2004). Работы по изучению накопления радионуклидов в древесных растениях немногочисленны (Берзина, 1991, 1993; Часников и др., 1997; Рихванов, 1997; Коробова, 1999; Рихванов и др., 2007; Замятина, 2008; Lukšėienė, 2013 и др.).

Таблица 1.3 – Содержание редкоземельных и некоторых других элементов
в листьях высших растений

Группы	Эл-т	Интервалы содержаний в наземной растительности (мг/кг сух масса)		Швейцария, 1997 клен (n=6) мг/кг сух в-ва (Wyttenbach et al., 1998)	Болгария, 1990-1997 тополь (условно незагрязненные территории) (n = 100), среднее (мин-макс) мг/кг сух в-ва (Djingova, 2001)
		Markert, 1996	Bowen, 1979		
Основная группа	Be	0,001-0,04	0,04		- (0,0035 – 0,73)
	Ga	0,01-0,23	0,01-0,2		
	Y	0,15-0,77			
	Te	0,01-0,35			
	Tl	0,03-0,3	0,03-0,3		
	Bi	0,011-0,06	<0,02		
Лантаноиды	La	0,15-0,25	0,003-15	1,08	0,22 (0,079 – 1,003)
	Ce	0,25-0,55	0,25 - 16	0,56	0,33 (0,12 – 1,12)
	Pr	0,03-0,06	0,06-0,3		0,0387 (0,0017 – 0,156)
	Nd	0,1-0,25	0,3-7	0,54	0,157 (0,071 – 0,628)
	Sm	0,02-0,04	0,1-0,8	0,103	0,032 (0,0134 – 0,235)
	Eu	0,005-0,015		0,021	0,0124 (0,004 – 0,086)
	Gd	0,01-0,23		0,11	0,033 (0,0133 – 0,209)
	Tb	0,005-0,015	0,001-0,12	0,017	0,041 (0,0016 – 0,223)
	Dy	0,025-0,05	0,05-0,6		0,021 (0,0091 – 0,091)
	Ho	0,005-0,015	0,03-0,11		0,0039 (0,0016 – 0,026)
	Er	0,015-0,03	0,08-0,38		0,011 (0,0046 – 0,055)
	Yb	0,015-0,03	0,07-0,6	0,022	0,076 (0,0033 – 0,0257)
	Lu	0,025-0,05	0,03-0,06	0,003	0,0011 (0,0005 – 0,0063)
Актиноиды	Th	0,03-1,3			0,036 (0,013 – 0,066)
	U	0,005-0,06	0,005-0,04		0,029 (0,004 – 0,15)

Листья в сравнении с другими частями растений чаще всего применяются для биомониторинговых исследований. Это наиболее пластичные органы растений, ассимилирующие и аккумулирующие тяжёлые металлы (Каракаева и др., 2010 и др.). В работе Л. Юньфэна показано, что содержание металлов в листьях перед началом листопада примерно соответствует их содержанию во всем растении (Юньфэн, 2014).

Кроме уже представленных первых исследований листьев, к наиболее ранним стоит отнести исследование листьев вяза в 1972 г. (Little, Martin, 1972) и дуба в 1973 г. (Little, 1973), а также исследование 1981 года 3 видов растений, отобранных в индустриально-урбанизированном и загородном районах (Kovács et al., 1981).

Свойства листьев (наличие воска и трихом, шероховатость поверхности, пассивная диффузия загрязнителей через устьица, поглощение и накопление через кутикулу и др.) способствуют накоплению довольно широкого ряда вредных соединений. Также важен факт, что поверхность листа значительно выше, чем ее прямая проекция кроны на поверхность Земли, что говорит об эффективной фильтрации большого объема атмосферных загрязнителей (Due, Kreeb, 1993; Al-Shayeb et al., 1995; Garrec, Rose, 1995; Aksoy, Oztürk, 1997; Avila et al., 2003; Weiss et al., 2003; Madejon et al., 2004; Maisto et al., 2004; Peñuelas, 2005; Gratani et al., 2008; Ataabadi et al., 2011; Sardans, Tomašević et al., 2011; De Nicola et al., 2013; Deepalakshmi et al., 2014 и др.).

В отличие от вечнозеленых хвойных растений, листья сезонных лиственных пород подвергаются воздействию загрязнителей только во время вегетационного периода, что является преимуществом, поскольку позволяет определить промежуток времени, за который загрязнители были накоплены (Temple, Wills, 1978; Guideline..., 2009 и др.). Очевидно, что за вегетационный период загрязненность поверхности листа изменяется (привнос частиц техногенной и почвенной пыли, сопровождающийся выносом частиц с осадками и сильными ветрами), тем не менее предполагается, что количественный характер загрязнения сохраняет свою зональную изменчивость, отражая особенности рельефа, сезонную розу ветров и расположение источников загрязнения (Ковнацкий и др., 1990 и др.). Чаще всего концентрации металлов достигают своих максимумов в сентябре-октябре, и проведение отбора рекомендовано перед началом листопада (Djingova, Kuleff, 2000). Рост новых листьев идет на протяжении всего лета, но при отборе нужно их избегать, отбирая на всех деревьях листья примерно одного возраста: ни молодые, ни сильно старые (Guideline..., 2009).

Также при отборе следует избегать листьев, чрезмерно покрытых пылью, поврежденных насекомыми, находящихся в состоянии стресса механически или химически (из-за температуры или влажности). Не стоит проводить отбор во время дождя, лучше, чтобы его не было хотя бы

за неделю до отбора (Sampling..., 1986; Benton Jones, 1998; Hue et al., 2000; Guideline..., 2009; Tomašević et al., 2011 и др.). Чтобы снизить влияние частиц пыли, расположенной на поверхности листа, рекомендуется проводить промывание проб, с целью механического удаления частиц, но не выщелачивания их из листьев (Djingova, Kuleff, 2000 и др.). Стоит помнить, что промывание проб снижает содержание элементов примерно на 10-30% (Ward et al., 1977 и др.).

Существуют две основные точки зрения о путях поступления микроэлементов в высшие растения, в частности в листья. Первоначально их применение в биогеохимических исследованиях началось с изучения с целью выявления месторождений полезных ископаемых, то есть как отражатели элементного состава подстилающих пород и соответственно геохимических особенностей почвы (Ткалич, 1938; Brundin, 1939; Rankama, 1940; Robinson, Edgington, 1945; Малюга, 1947, 1963; Карбух, 1954; Мармо, 1954; Несветаилова, 1955; Cannon, 1960; Brooks, 1972, 1983; Ek, 1974; Левинсон, 1976; Warren, 1978; Ковалевский, 1984; Erdman, Olson, 1985; Brundin et al., 1987; Справочник ..., 1990; Петрунина и др., 1999; Алексеенко, 2000а и др.). Многие растения способны к накоплению элементов даже в больших концентрациях, чем в почвенных растворах (Baker et al., 2000; Ma et al., 2001; Жуйкова и др., 2013 и др.). Также была доказана абсорбция золота растениями на месторождении золота (Lintern et al., 2013).

Ряд авторов позднее высказал несогласие с использованием растений для отражения качества почв. Дж. Мертенс и др., К. Рейман (Mertens et al., 2006; Reimann et al., 2001b) говорили о том, что, несмотря на то, что корреляционные связи были установлены, не существует ни одного метода экстракции, напрямую отражающего поступление элементов из почвы для всех элементов во всех растениях. О видовых различиях, избирательности накопления и барьерных принципах при поглощении элементов корневой системой также писали Ц.Е. Данн и др., Н.С. Касимов и др. (Касимов и др., 2011; Dunn et al., 1996). Также ряд авторов, среди которых П. Вейс и др. (Weiss et al., 2003), говоря об анализе неотмытых проб листьев, рассматривают это как отражение загрязнения почвенного покрова через осаждение почвенных частиц на поверхность листа. И, таким образом, предлагают с помощью сравнения отмытых и не отмытых проб выявлять вклад почвенной компоненты (Ataabadi et al., 2011; Gholami et al., 2013; Serbula et al., 2012 и др.).

Первые упоминания об использовании высших растений для мониторинга состояния атмосферного воздуха относятся к 1970-м годам (Stocks et al., 1961; Everett et al., 1967; Trott, 1969; Little, Martin, 1974 и др.). Химические элементы могут поступать из воздуха или с осадками на поверхность листа, проникая внутрь него через устьица или просто прилипая к поверхности (Little, 1973; Sun et al., 2010 и др.), часть из них смывается со следующим дождем и заменяется новыми загрязнителями (Reimann et al., 2001b и др.).

Использование растений с целью оценки загрязнения атмосферного воздуха получило широкое применение (Rao, Dubey, 1992; Onasanya et al., 1993; Lau, Luk, 2001; Salma et al., 2001; Aboal et al., 2004; Morselli et al., 2004; Celik et al., 2005; Tomašević et al., 2005; Al-Khlaifat, Al-Khashman, 2007; Соколова, Тиньгаева, 2008; Yildiz et al., 2010 и др.). Было выдвинуто предположение, что прямое поступление элементов через кору и листву может быть главным путем попадания элементов в растения, особенно в урбанизированных и высоко загрязненных районах (Baes, McLaughlin, 1987; Lindberg, 1987; Bargagli, 1998; Coe, Freer-Smith et al., 1997; Berlizov et al., 2007; Simon et al., 2011 и др.). Результаты исследований (Berthelsen et al., 1995; Rossini Oliva, Rautio, 2005 и др.) показали позитивную корреляцию между осаждением атмосферных загрязнителей и их концентрациями в листве. Обзоры основных проведенных работ были проанализированы и обобщены под эгидой Объединенного исследовательского центра (Nimis, 1990) и Всемирной организации здравоохранения (Mulgrew, Williams, 2000).

Все большее распространение получает версия о том, что растение отражает комплексное воздействие загрязнения как почвы (концентрирование зависит в первую очередь от биодоступности элементов), так и приземного слоя атмосферы (мокрое и сухое осаждение) (Плеханова, Обухов, 1992; Kovnatsky, Surnin, 1993; Wagner, 1993; Al-Shayeb et al., 1995; Djingova et al., 1995, 1999; Dmuchowski, Bytnerowicz, 1995; Aksoy, Oztürk, 1996; Reimann et al., 2001b; Tomašević, Aničić, 2010; Касимов и др., 2011; Kabata-Pendias, 2011; Gholami et al., 2013 и др.). М.Д. Уфимцева и др. (2008) указывали на то, что влияние оказывает не только загрязнение почвы и воздуха, но и всех сопряженных геохимических сред.

Несмотря на то, что попытки провести различие между элементами, поступившими из почвы и из воздуха, осуществлялись еще в 1970-1980 гг. (Ter Haar, 1970; McLeod et al., 1980 и др.), вклад каждого из путей поступления все еще остается не ясным (Alfani et al., 1996; Tomašević, Aničić, 2010; Sawidis et al., 2011 и др.). Таким образом, проблема заключается в отсутствии подходов для объективной оценки вклада каждого из путей поступления. Версия о комплексном вкладе выглядит наиболее обоснованной, но все же можно предположить, что в условиях урбанизированных территорий и при отсутствии геологического фактора, большую роль играют атмосферные выпадения.

Кроме того, несмотря на тот факт, что биогеохимические работы ведутся уже давно, вопрос поиска наиболее чувствительных индикаторов, позволяющих проводить комплексные исследования и отражающих интенсивность техногенного воздействия, особенно на территориях с активным техногенезом, по-прежнему остается открытым в виду разнопланового и многокомпонентного воздействия на городских территориях (Барановская, 2003).

Одним из видов древесных растений, зарекомендовавшим себя, как эффективный биомонитор и биоиндикатор, является тополь (*Populus spp.*). Отечественные и зарубежные авторы использовали в своих исследованиях листья тополей следующих видов:

✓ тополь черный (*Populus nigra*) (Sawidis et al., 2001; Ernst, 2003; Baslar et al., 2005; Baycu et al., 2006; Berlizov et al., 2007; Магомедова, Касимова, 2008; Abreu et al., 2008; Асылбекова, 2010; Горелова и др., 2010; Шаймарданова и др., 2010; Барановская, 2011; Зайцев, Галямова, 2012; Галямова, 2013; Есенжолова, 2013; Каракаева и др., 2013 и др.);

✓ тополь черный Итальянский (*Populus nigra sp. Italica*) (Wagner, 1987, 1993; Kovács, 1992; Djingova et al., 1995, 1996, 1999, 2001; Sawidis et al., 2001 и др.);

✓ тополь черный пирамидальный (*Populus nigra pyramidalis Spach.*) (Магомедова, Касимова, 2008 и др.);

✓ тополь белый (*Populus alba*) (Sawidis et al., 1995; Ernst, 2003; Madejón et al., 2004; Pavlović et al., 2004; Куринская, 2006; Chehregani, Malayeri, 2007; Abbruzzese et al., 2009; Balestrazzi et al., 2009; Шайхутдинова, 2010; Simon et al., 2011; Есенжолова, Панин, 2012; Каракаева и др., 2013 и др.);

✓ тополь белый Китайский (*Populus tomentosa*) (Garrec et al., 2000 и др.);

✓ тополь бальзамический (*Populus balsamifera L.*) (Гиниятуллин и др., 1999; Кулагин, 2002; Уфимцева, Терехина, 2005; Бухарнина и др., 2007; Соколова, Тиньгаева, 2008; Копылова, 2012; Лескова и др., 2013 и др.)

✓ тополь Афганский (*Populus usbekistanica ssp. usbekistanica cv. "Afghanica"*) (Yucel, 1996 и др.);

✓ тополь дельтовидный, клон (*Populus deltoides x maximowiczii, P. x euramericana*) (Sebastiani et al., 2004 и др.);

✓ тополь лавролистный (*Populus laurifolia*) (Касимов и др., 2011 и др.);

✓ тополь берлинский (*Populus berolinensis*) (Уфимцева и др., 2008 и др.);

✓ тополь Каролина Carolina poplar (*Populus x canadensis Moench*) (Celik, 2010 и др.);

✓ Тополь дрожащий или осина (*Populus Tremula*) (Сибиркина, 2014; Vollenweider et al., 2011 и др.);

✓ Тополь гибридный (*Populus hybridus*) (Rodriguez et al., 2012; Vandecasteele et al., 2003 и др.);

✓ виды тополя (*Populus spp.*) (Шергина и др., 2006, 2010 и др.).

Основные результаты изучения элементного состава тополей разных видов (*Populus L.*) приведены на рисунке 1.1.

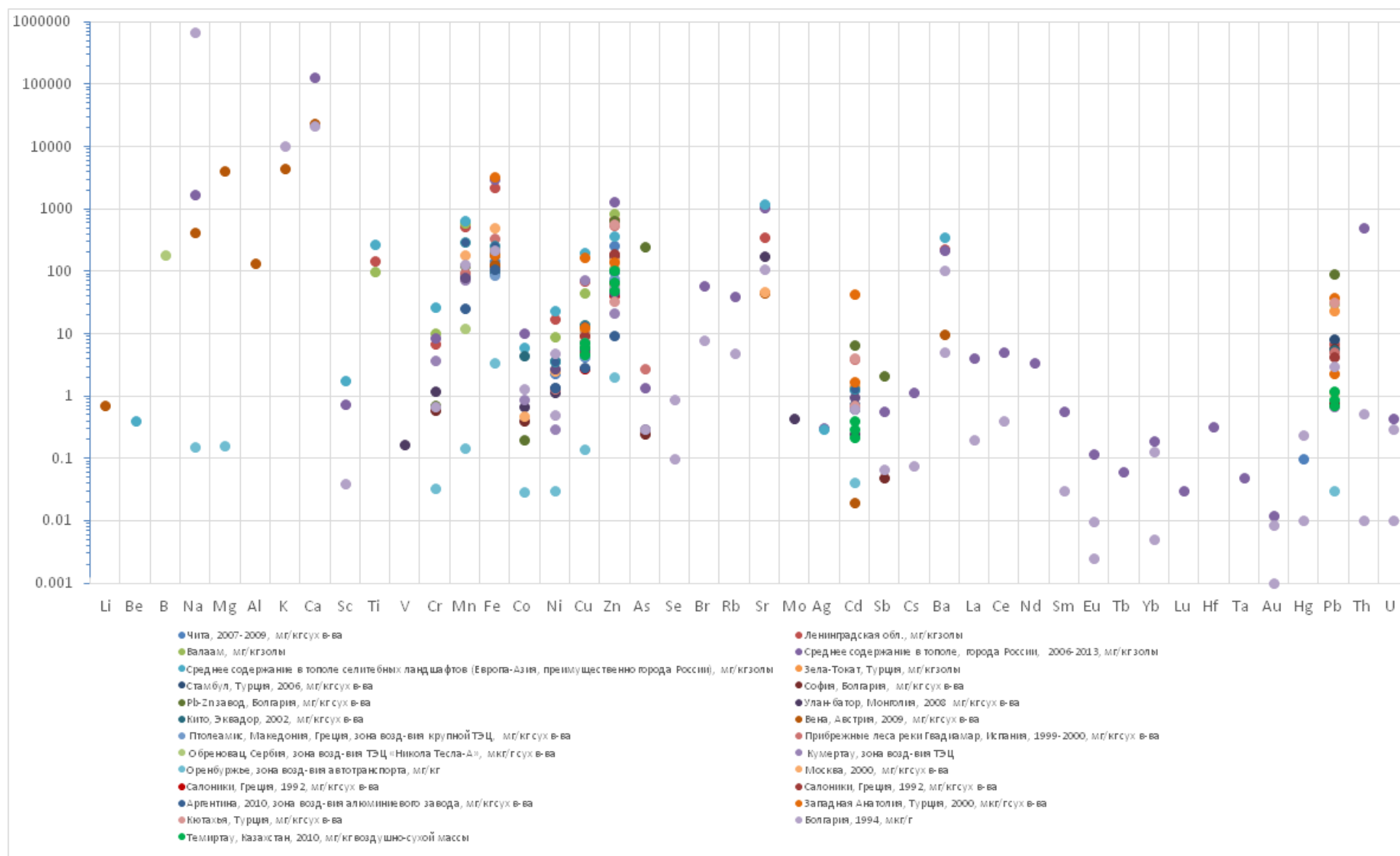


Рисунок 1.1 – Результаты изучения элементного состава разных видов тополя (*Populus L. spp.*) на различных территориях (см. примечание)

Примечание:

Территория России: Среднее содержание в тополе селитебных ландшафтов (Европа-Азия, преимущественно города России), мг/кг золы (Алексеев, 2006); среднее содержание в тополе, города России, 2006-2013 (n = 46) (данные каф ГЭГХ, ТПУ); листья тополя на городских территориях (минимальное, среднее, максимальное значения), мг/кг сух в-ва (n=51); (Уфимцева, 2005); Валаам, тополь бальзамический, локальный фон, мг/кг золы (Уфимцева, 2005); Ленинградская обл., виды тополя, локальный фон, мг/кг золы (Уфимцева, 2005); Кумертау, тополь белый (территория, прилегающая к ТЭЦ) (Шайхутдинова, 2010); Москва, 2000, тополь бальзамический (конец вегетации - сентябрь), мг/кг сух в-ва, (n=42) (Новикова, 2004); Оренбуржье, тополь черный (в зоне возд-вия автотранспорта), мг/кг (Каракаева и др., 2013); Чита, 2007-2009, тополь бальзамический, мг/кг сух в-ва (Лескова и др., 2013);

Территория Турции: Западная Анатолия, 2000, тополь черный, мкг/г сух в-ва (индустриальная зона, n=10 / контрольная зона, n=3) (Baslar et al., 2005); Зела-Токат, тополь Каролина, мг/кг золы (n=23) (Celik et al., 2010); Кютахья, тополь *usbekistanica* Kom. subsp. *usbekistanica* cv. 'Afghanica', мг/кг сух в-ва (Yucel, 1996); Стамбул, 2006, тополь черный, мг/кг сух в-ва (осень, n=7) (Baycu et al., 2006);

Территория Болгарии: Болгария, 1994, листья тополя (медиана или пределы, если >50% проб ниже предела обнаружения) мкг/г (n=100) (Djingova, 1995); София, тополь черный итальянский, мг/кг сух в-ва (n=15) (Djingova, 1999); Pb-Zn завод, тополь черный итальянский, мг/кг сух в-ва (n=3) (Djingova, 1999);

Территория Греция: Салоники, 1992, тополь черный, мг/кг сух в-ва (n=12) (Sawidis, 1995); Птолеамис, Македония, зона воздействия крупной ТЭЦ, тополь черный Lombardy, мг/кг сух в-ва (n=11) (Sawidis, 2001);

Другие территории: Темиртау, Казахстан, 2010, тополь черный, (минимальное, среднее, максимальное значения), мг/кг воздушно-сухой массы (n=8) (Есенжолова, 2012); Улан-Батор, Монголия, 2008, тополь лавролистный, мг/кг сух в-ва (n=82) (Касимов и др., 2011); Обреновац, Сербия, зона влияния ТЭЦ «Никола Тесла-А», тополь белый, мкг/г сух в-ва (Pavlovic, 2004); Вена, Австрия, 2009, тополь белый, загородный район, мг/кг сух в-ва (Simon et al., 2011); Прибрежные леса реки Гвадиамар, Испания, 1999-2000, тополь белый, мг/кг сух в-ва (через год после загрязнения в результате утечки с шахты, n=25) (Madejon, 2004); Кито, Эквадор, 2002, тополь дельтовидный, селитебно-транспортный ландшафт (отмытые пробы), мг/кг сух в-ва (n=25) (Новикова, 2004); Аргентина, 2010, тополь гибридный, в непосредственной близости от крупного алюминиевого завода, (минимальное, среднее, максимальное значения), мг/кг сух в-ва (n=13) (Rodriguez, 2012)

Из анализа диаграммы видно, что тополя разных видов, произрастающие на различных территориях, отличаются элементным составом (данные порой разнятся на два порядка), тем самым отражая особенности территории их произрастания. Этот вывод убедительно подтверждается нашими исследованиями на урбанизированных территориях России и Казахстана (Рихванов и др., 2015).

Для ряда элементов, в случае анализа относительно большого объема проб и плотности результатов, были установлены условные пределы содержаний данных элементов, характерные для тополя: Ti (100-300), Cr (0,7-10), Mn (60-700), Fe (90-500), Co (0,2-10), Ni (0,3-30), Cu (2-30), Zn (10-1100), Sr (60-1200), Cd (0,2-7), Pb (0,7-90). При этом

если проводить сравнение с установленными пределами нормальных концентраций элементов в растениях, то полученные результаты относятся к диапазону нормальных только для меди.

Было установлено, что листья тополя являются токсико толерантными и проявляют стойкость по отношению к загрязнению (Ковнацкий и др., 1990 и др.) и устойчивость против дыма и газов (Каракаева и др., 2013 и др.). Результаты исследования Б. Вандекастил (Vandecasteele et al., 2003) показали, что тополя, как и в целом, семейство ивовых, способны с высокой чувствительностью выявлять биодоступность элементов в почвах, за счет их широко распространенной корневой системы, высокого уровня потребления водных ресурсов и значимого показателя емкости поглощения микроэлементов (Wagner, 1993).

С другой стороны, Н.С. Касимов и др. (2011) утверждают, что большая масса загрязняющих веществ поступает все же из атмосферы. В защиту этого предположения могут быть приведены особенности листа тополя: они плотные, сосудистая система имеет сетевую форму, состоящую из одной доминирующей жилки, от которой отходят вторичные сосудистые пучки – это позволяет эффективно улавливать и сохранять значительное количество частиц (Sawidis et al., 1995, 2001 и др.). Таким образом, вероятнее, что для тополя имеют место оба пути поступления элементов (Bausu et al., 2006).

Ряд исследователей (Sawidis et al., 1995; Migeon et al., 2009; Wang, Jia, 2010 и др.) также отмечают, что тополь – это один из лучших биоконцентраторов, способных к относительно нормальному функционированию даже при экстремально высоких уровнях загрязнения.

Помимо существующих рекомендаций по отбору проб (примеры некоторых из них приведены ранее), Г. Вагнер в 1987 г. (Wagner, 1987) разработал стандартизированную методику отбора проб тополя черного Итальянского, которая была успешно применена в нескольких программах мониторинга и регионах (Djingova et al., 1995, 1996, 1999; Wagner, 1993 и др.).

Для территории г. Усть-Каменогорска был также проведен ряд исследований элементного состава листьев тополей (Ковнацкий, 1990; Kovnatsky, Surnin, 1993; Турлыханов, 2005; Зайцев, Галямова, 2012; Есенжолова А.Ж., 2013; Есенжолова, Панин, 2013 и др.). Результаты этих исследований приведены в таблице 1.4.

**Таблица 1.4 – Результаты исследования листьев тополей
на территории г. Усть-Каменогорска**

Элемент	Содержание в листьях тополя <i>Populus nigra</i> L., 1989 мг/кг сух. в-ва (n=90) (Ковнацкий и др., 1990; Kovnatsky, Surnin, 1993; Турлыханов, 2005)	Содержание в листьях тополя <i>Populus nigra</i> L., мг/кг воздушно- сухого вещества (n=32) (М.С. Панин..., 2010)	Содержание в листьях тополя, 2010 мг/кг воздушно- сухой массы (n = 11) (Есенжолова, 2013)	Содержание в листьях тополя, мг/кг воздушно-сухой массы (среднее (мин-макс): индустриальная зона / буферная зона / контрольная зона) (Есенжолова, Панин, 2013)
S	5 100			
K	18 600			
Ca	21 750			
Mn	102			
Fe	268			
Co		1,13 ± 0,2 0,08-5,25		
Ni	34	2,2 ± 0,2 0,18-7,08		
Cu	29	15,06±1,4 5,0–49,0	13,9±4,7 3,1-47,2	27,7±4,6 (9,0-65,1) / 8,7±1,4 (4,2-16,6) / 4,4±0,7 (0,9-8,8)
Zn	306,5	231,3±28 25,0–737,5	202,2±55,7 67,4-521,2	293,7±66,8 (74,3-923,6) / 133,0±56,0 (32,2-572,4) / 45,0±8,3 (9,4-98,7)
As	4,45			
Rb	9,83			
Sr	225			
Cd		2,8 ± 0,4 0,3 7,5	67,5±2,4 0,90-21,0	6,7±1,6 (0,82-21,0) / 1,1±0,31 (0,21-3,3) / 0,58±0,12 (0,17-1,5)
Zr	10			
Pb	45	18,9±4,3 2,3–92,0	26,2±6,1 2,3-60,9	40,0±6,5 (4,9-90,1) / 16,1±3,0 (4,4-32,7) / 3,1±0,7 (0,41 – 9,1)

Вслед за идеей использования растений для оценки состояния окружающей среды, появилась идея о необходимости дальнейшего применения полученных данных. Маркерт (Markert, 1993) писал, что биоиндикация и биомониторинг – это не просто инструмент мониторинга ОС, а метод комплексной оценкой с целью получения общей картины загрязнения, степени воздействия на ОС и дальнейшего использования информации в интересах профилактики здоровья человека и благосостояния окружающей среды.

В доказательство обоснованности этого высказывания, стоит отметить, что здоровье человека зависит от качества среды обитания. Согласно Ревичу (Revich, 1992) на факторы среды приходится 18-20%, второе место занимает стиль жизни, включающий

вредные привычки, при этом долевой вклад загрязнение атмосферного воздуха в уровень заболеваемости органов системы дыхания - 20%.

Примером дальнейшего использования результатов геоэкологических исследований может быть применение в оценке степени воздействия на ОС и прогнозировании негативных эффектов на состояние здоровья населения.

На сегодняшний день существуют различные методы оценки степени воздействия антропогенных факторов на ОС, которая все же больше развита за рубежом, чем в России, например, экологический след (ecological footprint) (Wackernagel, Rees, 1996; Rees, 2000; Kitzes et al., 2007; Calculation..., 2011 и др.), оценка экологического риска (Environmental Risk Assessment) (Antunes et al., 2001; Van der Werf, Payraudeau, 2005; Strandesen et al., 2007 и др.), оценка воздействий на окружающую среду (Environmental impact assessment - EIA) (ФЗ, 1995; Щевелева, 2013; Маслеева, Пачурин, 2014 и др.), Система экологического менеджмента (Environmental management system – EMS), экологический аудит, стратегическая экологическая оценка (Strategic environmental assessment - SEA), анализ материальных потоков (Material flow analysis - MFA) (Alfonso Piña, Pardo Martínez, 2014), анализ потока вещества (Substance flow analysis - SFA), оценка жизненного цикла (Life cycle assessment). Обзоры сущности, преимуществ и недостатков различных методов представлены в обзорах ряда авторов (Van der Werf, Payraudeau, 2005; Старостина, Уланова, 2013; Уланова, Тулохонова, 2014 и др.). Оценка жизненного цикла (ОЖЦ) представляет собой процесс оценки нагрузки на окружающую среду, связанной с промышленными системами и производством изделий и услуг в течение всего его жизненного цикла, начиная с добычи сырьевых материалов, процессов производства, до окончательного размещения в окружающей среде. ОЖЦ заслужила значительное признание и популярность в последнее десятилетие как один из важных методов для оценки воздействия на окружающую среду товаров и услуг (Guinee et al., 2011).

Схематически концепцию проведения ОЖЦ можно представить в виде системы с входными (природные ресурсы, энергия) и выходными потоками (эмиссии, продукция). Комплексный подход к проведению оценки ЖЦ должен обеспечивать учет и оценку всех эмиссий и воздействий (прямых и косвенных) на ОС при производстве товара или услуги как на протяжении всего цикла, так и на отдельных его стадиях (Winkler, 2004).

Первым исследованием, с которого, как считается, началась история ОЖЦ было сравнение упаковочных материалов по 2 экологическим параметрам: производство отходов и истощение природных ресурсов, профинансированное компанией Кока-кола в 1969 году в США, методология тогда носила название Анализ ресурсов и экологического профиля (Resource and Environmental Profile Analysis – REPA). В Европе в 1972 году были

проведены исследования для молочной упаковки ученым В. Обербахером (B. Oberbacher). А в 1978 году профессор Мюллер-Венк (Müller-Wenk) впервые разработал концепцию учета всех экологических воздействий, оказываемых одним предприятием, на окружающую среду.

Активное использование метода пришлось на 1980-е гг., тогда была создана база данных для наиболее часто исследуемых продуктов (например, упаковка) и процессов производства (например, выработка энергии), тогда было проведено несколько сотен практических исследований по всему миру. Сам термин Оценка жизненного цикла был впервые применен в 1984 г. Развитие вычислительной техники и создание обширных баз данных в последние десятилетия еще больше способствовало росту интереса к ОЖЦ (Уланова, Старостина, 2012 и др.).

Мировая тенденция активной позиции предприятий в вопросах охраны ОС нашла отражение в выпуске стандартов Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization, ISO), первым из которых был ISO 14040 “Environmental management. Life cycle assessment. Principles and framework” (Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура). Позднее данный стандарт был введен в российскую нормативную базу как ГОСТ Р ИСО 14040-99. Это стало отправной точкой применения метода ОЖЦ в России как средства снижения негативных антропогенных воздействий на ОС, позднее также появились ГОСТ Р ИСО 14041-14043 (Ковель, 2007).

Оценка жизненного цикла проводится в четыре этапа:

- 1) Определение цели, задач и области применения (Goal Definition and Scoping);
- 2) Инвентаризационный анализ (Life Cycle Inventory);
- 3) Оценка воздействия (Life Cycle Impact Assessment);
- 4) Интерпретация результатов (Interpretation).

После сбора данных для составления инвентаризации всех входных/выходных потоков изучаемой системы (Инвентаризационный анализ жизненного цикла – ИАЖЦ), следует предпринять несколько шагов, чтобы преобразовать результаты в более понятные, а главное сравнимые величины (ГОСТ Р ИСО 14040-99). Классификация и характеристика воздействий – обязательные этапы проведения оценки воздействия жизненного цикла (ОВЖЦ) (ГОСТ Р ИСО 14040-99).

ОВЖЦ может быть более подробно объяснена через систему пяти элементов:

1 – определение категории воздействия, наиболее полно отражающей воздействие анализируемой системы (например, токсичность для человека, изменение климата, эвтрофикация и др.);

2 – распределение результатов инвентаризации по категориям воздействия (например, выбросы CO_2 , CH_4 и N_2O вносят наибольший вклад в категорию «Изменение климата»);

3 – характеристика – перевод воздействия каждого загрязняющего вещества в относительные единицы, отражающие, какое количество определяемого вещества будет оказывать такое же влияние как единица эквивалентного вещества;

4 – нормализация рассчитанных значений по отношению к имеющейся справочной информации о существующей нагрузке на ОС в данном регионе или стране. Нормализация позволяет сравнить интенсивность разноплановых категорий воздействия;

5 – взвешивание, т.е. оценка значимости каждой отдельной категории воздействия с целью объединения значений в единую величину, отражающую экологическую характеристику исследуемой системы. С одной стороны, взвешивание позволяет облегчить сравнение альтернативных систем, но в то же время вносит субъективность и приводит к потере части информации и ее упрощению.

Согласно ГОСТ Р ИСО 14040-2010 две последние стадии являются рекомендованными, но необязательными при проведении ОЖЦ.

Для проведения ОБЖЦ разработано более десятка методологических подходов, среди которых ReCiPe и UseTOX (Rosenbaum et al., 2008; Pizzol et al., 2011a, b; Kounina et al., 2014 и др.).

Метод ReCiPe был разработан специалистами из Нидерландов: RIVM (Национальный институт здравоохранения и окружающей среды), CML (Лейденский университет), PRé Consultants, Университета Неймегена и CE Delft. За основу его были взяты методологии CML 2001 и Ecoindicator 99. Метод включает категории индикаторов на промежуточной (midpoint) и конечной (endpoint) стадиях. Так на промежуточном этапе возможен расчет 18 категорий воздействия. Проведение расчетов возможно в соответствии с тремя концепциями: индивидуальной (краткосрочное воздействие), иерархической (средняя временная шкала, порядка 100 лет) и эгалитарной (самая долгосрочная, около 500 лет). Иерархическая является наиболее часто употребляемой в силу сбалансированности между двумя другими, с одной стороны рассматриваются все варианты развития, но в то же время идет упор на развитие технологий снижения воздействия на ОС (Hischier, Wiedema, 2010; GaBi..., 2015 и др.).

Этот метод широко используется для характеристики токсичности для человека, и экотоксичности (пресноводной, морской, наземной) (измеряется в кг 1,4-ДХБ экв. (дихлорбензол эквивалент)) под воздействием тяжелых металлов, также он доказал свою эффективность для оценки рисков для человека и экосистемы, связанных с загрязнением

сельскохозяйственными входящими потоками (Pimentel, Patzek, 2005; Huijbregts, Van Zelm, 2009; ReCiPe..., 2015 и др.).

1,4-ДХБ (дихлорбензол) - органическое соединение с формулой $C_6H_4Cl_2$. Воздействие всех элементов пересчитывается на эквивалент этого компонента для удобства сравнения. Само вещество при хроническом вдыхании приводит к повреждениям печени, кожи, нарушению работы Центральной нервной системы. При экспериментальном введении ДХБ лабораторным животным у самцов крыс наблюдались опухоли почек и опухоли печени у мышей обоих полов. Департамент здравоохранения и социальных служб Соединенных Штатов (DHHS), Международное агентство по изучению рака (IARC) и Агентство США по охране окружающей среды (EPA) высказали предположение о его возможной канцерогенности (EPA..., 2015, IARC..., 2015).

В USEtoxTM, в отличие от ReCiPe, всего 4 категории факторов: 2 основные - токсичность для человека и экотоксичность, токсичность подразделяется на канцерогенную, не канцерогенную и общую. Среди всех методик, рассчитывающих токсичность для человека, USEtox отражает практически все важные аспекты, и является рекомендованной методикой. Эта методика была разработана командой исследователей токсического воздействия в рамках UNEP-SETAC Инициативы жизненного цикла и отражает научный консенсус в этой области. Для расчета экотоксичности нет рекомендованной методики, но USEtox также широко используется. Применение данного метода возможно для оценки загрязненности следующих сред: городской и загородный воздух, пресная вода, прибрежная вода, естественные почвы и почвы сельскохозяйственного назначения (Rosenbaum et al. 2008; Hauschild et al. 2009; Hischer, Weidema, 2010; Dong et al., 2013; GaBi..., 2015 и др.).

Интерпретация жизненного цикла – конечная стадия проведения ОЖЦ, в рамках которой результаты ИАЖЦ и (или) ОБЖЦ суммируются и позволяют сделать выводы, дать рекомендации и принять решения в соответствии с целями, установленными на первом этапе. С целью проверки достоверности окончательных результатов на последнем этапе рекомендуется проведение критического анализа (Сергиенко, Копыльцова, 2011; Комаристая, 2013; Елисеева, 2014; Маслеева, Пачурин, 2014 и др.).

Основными направлениями применения ОЖЦ являются: Сравнение альтернативных вариантов данной продукции, выбор между схожими продуктами, улучшение качества и экологизация продукции, разработка новой продукции, а также анализ происхождения проблемы, касающейся определенного продукта.

За рубежом методика используется широко и нашла применение почти во всех сферах человеческой жизни, в особенности в сельском хозяйстве (Gaillard et al., 1997;

Nemecek et al., 2001; Margani et al., 2002; Brentrup, 2003; Charles et al., 2006; Humbert et al., 2007; Yang et al., 2012; Laratte et al., 2014 и др.).

В России использование методики набирает обороты и на сегодняшний день уже имеются примеры ее применения при проектировании новых видов продукции (Елисеева, 2013), для определения экологических характеристик продовольствия, на примере хлебопекарной отрасли (Сергиенко, Копыльцова, 2011); оценки жизненного цикла отходов производства и потребления (Трифонова, Ишунькина, 2008; Лебедева, Дикинис, 2011; Уланова, Тулохонова, 2014), для определения экологических характеристик различных вариантов обращения с отработанным катализатором крекинга углеводородного сырья для нефтеперерабатывающих предприятий (Козловская, 2012), выявления потенциальных рисков нанотехнологий (Вайсман, 2010), сравнительного анализа мини-ТЭЦ, работающих с газопоршневыми, газотурбинными и дизельными двигателями (Маслеева, Пачурин, 2014), видов упаковки (Притужалова, 2007), для обеспечения экологической безопасности лакокрасочной продукции (Агадуллина и др., 2014), от производства машиностроительной продукции до эксплуатации произведенной продукции и размещения отходов производства и потребления в ОС (Омельченко, Бром, 2013), автомобиля (Звонов и др., 2001), авиапредприятий гражданской авиации (Николайкин, Матягина, 2003; Николайкин, 2006).

По тематике ОЖЦ в России в 2007 году была защищена диссертационная работа на соискание степени кандидата географических наук (Притужалова, 2007), а также на базе Тюменского государственного университета была создана учебная программа «Экологическая оценка жизненного цикла продукции» для студентов, обучающихся по направлению «Экология и природопользование».

Не смотря на широту и разнообразие уже проведенных исследований, предлагаемая в работе методика применения оценки жизненного цикла не имеет аналогов ни в России, ни за рубежом.

Следует упомянуть, что, не смотря на широкое применение и значимость, которую ОЖЦ приобретает в последнее время, как и у любого метода, у него есть свои ограничения и погрешности, связанные с определением границ изучаемой системы, выбором характеристизационных моделей и погрешностями в самих данных или их недостатком (Hendrickson et al. 1998; Huijbregts et al. 2001; Suh et al. 2005; Zhou et al. 2007 и др.).

Возможности ОЖЦ для оценки воздействия на окружающую среду жизненного цикла четко определенной системы ограничены вследствие отсутствия информации о локальных условиях, в том числе выбросах промышленных предприятий (Owens, 1997;

Bengtsson et al., 1998; Potting et al., 1998; Koller et al., 1999; Sarigiannis, Triacchinni, 2000 и др.). Часто сложности возникают со сравнением между собой обобщенных результатов ОЖЦ в разных исследованиях, что обосновывает дальнейшее развитие метода с учетом локальных условий ОС (Azaragic, Clift, 1999 и др.). К настоящему времени, не существует повсеместно принятого способа включения информации о локальных или региональных условиях окружающей среды в ОЖЦ. Более того, сравнение разных методов показывает, что каждый из них подчеркивает разные аспекты воздействия на ОС. Поэтому, предполагается их комбинированное и взаимодополняющее использование (Bouman et al., 2000 и др.). ОЖЦ - это динамично развивающийся метод и в настоящее время много исследований проводится с целью улучшения его методологии (базы данных ИАЖЦ, методологии ОВЖЦ и др.) и повышения эффективности его использования (Graedel et al., 1995; Hofstetter P., 1998; Udo de Haes et al., 1999; Huijbregts et al., 2008 и др.).

На сегодняшний день, ОЖЦ очень слабо учитывает информацию о региональных выбросах, в частности тяжелых металлов, – выходных потоках с промышленных или других стационарных источников выбросов при оценке воздействия товаров и услуг на ОС. Это приводит к тому, что результаты этой оценки остаются неполными, что и обуславливает необходимость развития нового научного метода и методологии, интегрирующих ОЖЦ с региональной информационной системой данных о выбросах в выбранных отраслях и районах.

Таким образом, объединение методик биогеохимии и оценки жизненного цикла позволит усовершенствовать и дополнить обе методики, проводя комплексное изучение окружающей среды, включающее как оценку геоэкологического состояния территории, так и оценку воздействия промышленных предприятий на окружающую среду, с выходом на составление прогноза влияния на здоровье человека и благополучие экосистемы в целом.

Приведенный обзор существующих на данный момент методик и подходов оценки техногенного воздействия на урбанизированной территории не претендует на абсолютную полноту охвата данной научной проблемы.

2 Геоэкологическая характеристика территории исследований

Усть-Каменогорск (казах. *Оскемен*) – административный центр Восточно-Казахстанской области (ВКО). Общая площадь города составляет 580 кв. км., и на его территории по данным на 1 января 2013 года проживает 321 251 человек. Условно город может быть разделен на 4 района: Ульбинский район; Согра и Гавань; Октябрьский район; Аблакетка, КШТ и Левый берег. Географические координаты центра района исследований 49°59' с.ш. и 82°37' в.д. (рисунок 2.1).

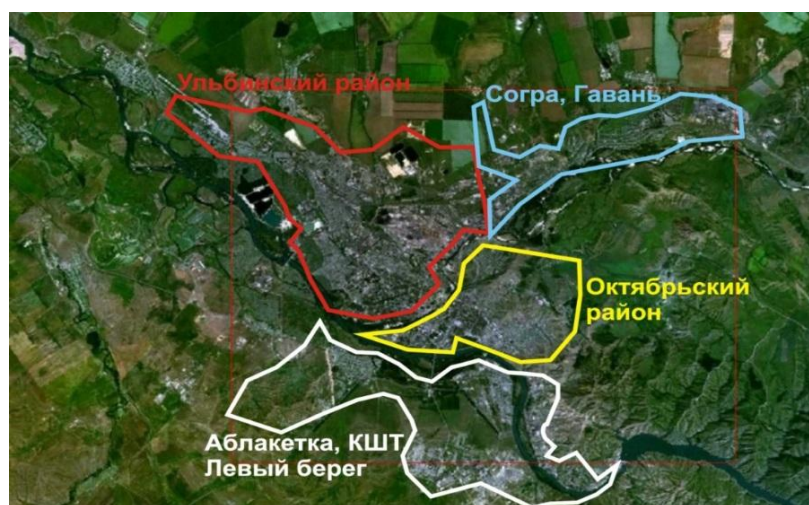


Рисунок 2.1 – Спутниковая карта г. Усть-Каменогорска с условным (используемым в дальнейшем автором) разделением города по районам (на основе карта maps.google.ru с дополнениями автора)

Территория города расположена в центре Восточно-Казахстанской техногенной биогеохимической провинции, выделенной по работам 1990-93 гг. (Демченко и др., 1993) и, являясь эпицентром Прииртышского очага техногенного загрязнения, характеризуется наибольшей степенью загрязнения токсичными веществами, характерными для всей провинции (Комплексная..., 2005). От ближайших крупных центров ВКО – Риддера, Зырянновска и Семипалатинска – Усть-Каменогорск расположен, соответственно, в 120, 150 и 200 км (рисунок 2.2).

На экологическое состояние города и здоровье его населения оказывают воздействие 2 основные группы факторов: природные и техногенные.

К природным факторам относятся геологические условия и природно-климатические особенности.

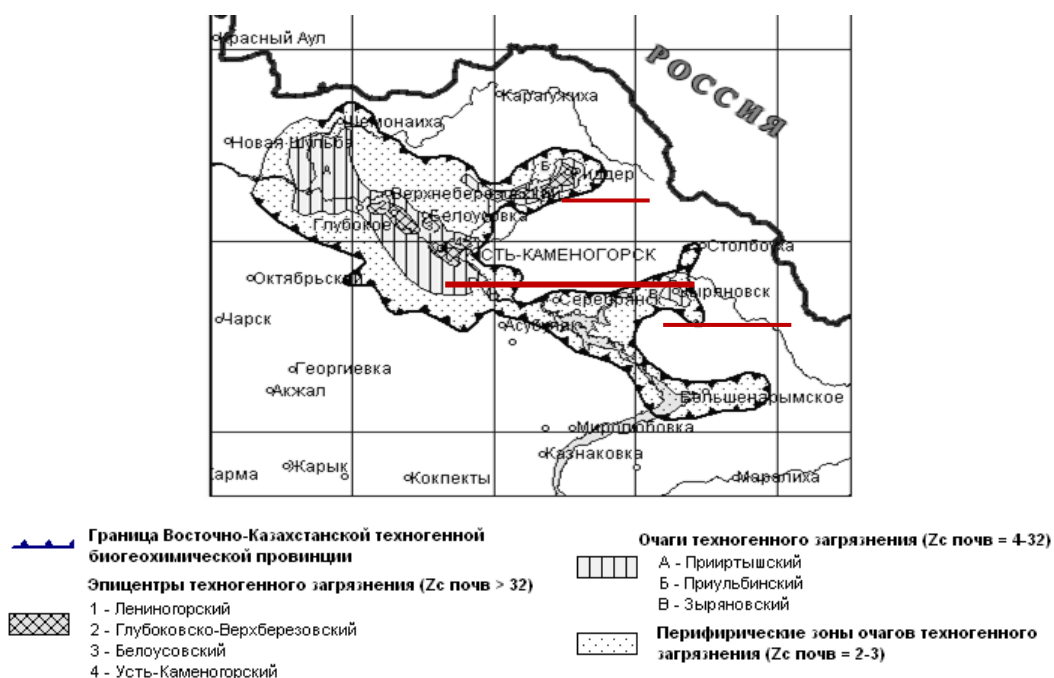


Рисунок 2.2 – Схема зональности Восточно-Казахстанской техногенной биогеохимической провинции. Расположение г. Усть-Каменогорска относительно ближайших крупных центров ВКО (Демченко и др., 1993; Проведение ..., 2004)

Г. Усть-Каменогорск располагается на равнинном участке в долинах рек Ульба и Иртыш и окружен с севера, востока, юга и юго-запада отрогами горных хребтов, достигающими 800 м. Таким образом, долина открыта только в северо-западном и, в меньшей степени, в юго-восточном направлении, что препятствует быстрому рассеиванию выбросов токсичных элементов предприятий-загрязнителей (Проведение ..., 2004).

Средняя скорость ветра составляет 2,5-3,5 м/с, при скорости сильных ветров до 15 м/с. Согласно многолетней розе ветров преобладающими для Усть-Каменогорска и его окрестностей являются ветры северо-западного и юго-восточного направлений (вдоль долины р. Иртыш) (рисунок 2.3). Ветреные дни составляют до 50-70% случаев в течение года (Разработка..., 2005).

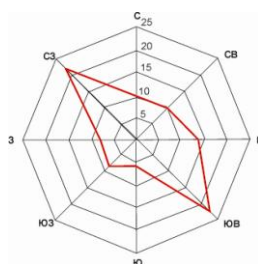


Рисунок 2.3 – Многолетняя роза ветров для г. Усть-Каменогорска (2005 г.) (Разработка..., 2005)

С точки зрения оценки экологических условий особый интерес представляют инверсии температуры воздуха, которые препятствуют турбулентному обмену и способствуют концентрации аэрозолей в приземном слое, а также количество дней с туманами. Наиболее высокие уровни загрязнения атмосферы отмечаются при сочетании штилевых условий с туманами и инверсиями (Комплексная..., 2005).

Геологической особенностью является расположение Усть-Каменогорска на границе между казахским мелкосопочником и Рудным Алтаем. Казахский мелкосопочник, располагаясь к западу от г. Усть-Каменогорска, имеет низкогорный и среднегорный характер рельефа с отдельными возвышающимися до 1600 м сопками. Рудный Алтай, состоящий из нескольких хребтов, представляет собой среднегорный и низкогорный район Западного Алтая. Расположение города в пределах Иртышской зоны смятия, являющейся долгоживущей глубинной структурой, тектонически активной вплоть до четвертичного времени, предопределило дополнительную возможность загрязнения приземной части атмосферы выделяющимися газами, в том числе радоном (Аналитическая..., 2005).

Отложения палеозойского основания долины рек Ульба и Иртыш представлены метаморфизованными и нарушенными крупнозернистыми интрузивными породами и сланцами. На палеозойских породах, в виде останцов на склонах древнего рельефа, залегают неогеновые зеленые или красно-коричневые монтмориллонитовые глины, добываемые для кирпичного производства. Палеозойские породы и останцы неогена перекрываются мощной толщей четвертичных аллювиальных и делювиальных отложений, выполняющих глубокий эрозионный врез в палеозойский фундамент долин рек. Четвертичные аллювиальные отложения формируют толщу мощность порядка 120 м и служатместищем водоносного горизонта, являющегося, по сути, подземным резервуаром питьевой воды для населения города.

Аллювиальный комплекс перекрывается средне-верхнечетвертичными делювиально-пролювиальными отложениями, представленными палевыми лессовидными суглинками, с линзами и прослоями песка и гравия, мощность которых меняется от первых метров вблизи пойм рек до 30-40 м по направлению к бортам долины. Суглинки играют роль покровного слоя, защищающего отложения аллювиального водоносного горизонта от загрязнения с поверхности токсичными веществами от деятельности предприятий и жизнедеятельности населения города. В районе Северной промышленной зоны, несмотря на мощность суглинков 8 и более метров, из-за большого количества песчаных прослоев защитные свойства покровного горизонта не велики, и горизонт не в состоянии предотвратить проникновение загрязнения с промплощадок предприятий в

подземные воды аллювиального комплекса. Геоморфологическая карта города представлена на рисунке 2.4.

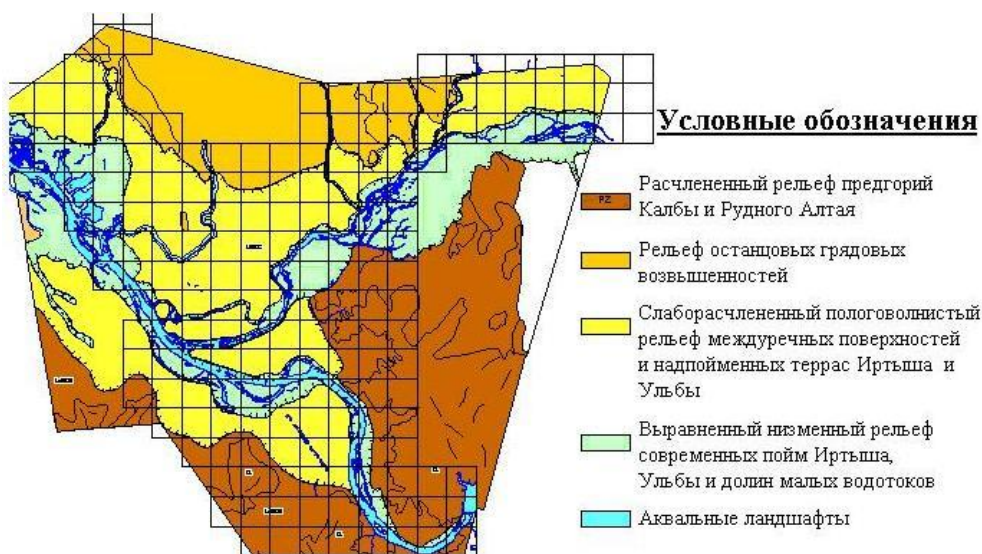


Рисунок 2.4 – Геоморфологическая карта района г. Усть-Каменогорска
(Комплексная..., 2005)

Техногенная группа факторов включает, главным образом, функционирование промышленных предприятий и воздействие автотранспорта, а также сельхозпредприятий и пищевой отрасли, автозаправок, свалок твердых бытовых отходов (ТБО) и частного жилого сектора.

Городской автотранспорт, в частности отработавшие автомобильные газы, загрязняет окружающую среду и наносит вред здоровью населения. В среднем на долю выбросов автотранспорта приходится порядка 50% от общего объема выбрасываемых в окружающую среду углеводородов, до 60% окиси углерода, а также около 40% окислов азота (Шушкевич, 2008).

В черте города можно выделить три главные промышленные зоны: Северную (на ней располагаются Казцинк, УМЗ, УК ТЭЦ, УК Машзавод, ряд мелких производств вдоль объездной дороги от Защиты до пр. Абая); Южную (КШТ и Тепловые сети) и Северо-восточную (УК ТМК, Согринская ТЭЦ, Тепличное хозяйство, несколько мелких производств). Кроме того, на территории города имеется большое количество различных предприятий приборо- и машиностроения, строительной индустрии, лесопереработки, легкой и пищевой промышленности, транспорта, сельского и коммунального хозяйства и др., «разбросанные» по областному центру без всякой закономерности.

Характерной особенностью промышленной застройки г. Усть-Каменогорска является отсутствие «буферных» зон: селитебные массивы вплотную прилегают к таким

промышленным гигантам, как Казцинк, УМЗ, УК Машзавод, УК ТМК и др. В этих условиях становится размытым или исчезает вовсе такое понятие как санитарно-защитная зона предприятия. Кроме того, отходы производства, как правило, складировются, в непосредственной близости от действующих производств, тем самым усугубляя экологический прессинг на окружающую среду (Комплексная..., 2005).

Среди промышленных предприятий города в качестве основных загрязнителей следует выделить ТОО «Казцинк», АО «УМЗ», ТОО «AES УК ТЭЦ», АО «УК ТМК». При этом производственные площадки первых трех предприятий имеют общую инфраструктуру.

- **ТОО «Казцинк» (свинцово-цинковый комбинат)** - металлургический комплекс, включающий цинковый завод, мощность которого 190'000 т/год; свинцовый завод, мощность – 144'000 т/год (сопутствующий выпуск 7'000 т в год черновой меди, а также небольшого количества селена, индия, теллура, таллия, ртути и сурьмянистого концентрата), медный завод, мощность – 70 000 т/год (главным образом, рафинированная катодная медь), аффинажное производство, с мощностью до 52 т/год золота и 990 т/год серебра.

Технология **цинкового завода** является по существу своему стандартной с небольшими особенностями и включает обжиг, выщелачивание и очистку растворов, электролиз. Сырьем являются сульфидные цинковые концентраты Малеевского рудника (среднее содержание цинка - 53,5 %, серы - 12-21 %) и других предприятий. Переработка концентратов осуществляется в обжиговых печах кипящего слоя с дутьем обогащенным кислородом. Отходящие газы обжиговой печи улавливаются и переводятся в серную кислоту контактным способом, а цинковый огарок, продукт обжига, выщелачивается отработанным электролитом. Из раствора после очистки от меди и кадмия, получают катодный цинк электролизом. Образовавшиеся вельцовозгоны и шлаковозгоны от переработки цинковистых шлаков свинцового производства выщелачиваются на шлаковозгоночной установке в отработанном электролите, очищаются от примесей хлора, мышьяка и сурьмы и передаются в цикл выщелачивания огарка. Цинковые катоды переплавляются в индукционной печи в слитки, блоки Джумбо или могут быть использованы для производства сплавов и отгрузки конечным потребителям.

Свинцовый завод. Технологическая плавка свинцовых концентратов с 2012 года осуществляется на стационарной печи с огнеупорной футеровкой и одной погружной фурмой по методике процесса ISASMELT™. В печь непрерывно загружаются концентраты, топливо и флюсы. Воздух, обогащенный кислородом, подается через

погружную фурму и создает высокотурбулентную ванну. Показатель эффективности процесса - вовлечение в переработку значительного объема вторичного сырья. Плавильный процесс ISASMELT™ наиболее экономичен в отношении топлива, а также позволяет вырабатывать вторичные энергоресурсы (пар), который используется на технологические нужды.

Основными продуктами ISA-печи являются свинецсодержащий шлак, технологические и аспирационные газы, которые полностью утилизируются. Первый из них поступает в шахтную печь, в которой образуются цинковистый шлак, перерабатываемый на шлаковозгоночной установке; черновой свинец - на рафинирование от примесей. В последующем черновой свинец подвергается пирометаллургическому рафинированию, которое представлено следующими этапами: двух стадийное обезмеживание; далее обестеллурирование; удаление мышьяка и сурьмы; последующее цинковое обессеребривание методом Parkes-Knowles; а также обесвисмучивание и щелочное рафинирование (Усть-Каменогорский металлургический..., 2015).

Подобная взаимосвязь цинкового и свинцового производств позволяет достичь более высокого извлечения металлов за счет перекрестной переработки промпродуктов и побочной продукции двух технологий. Содержание основных и побочных элементов в свинцовом и цинковом концентратах представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Пример состава рудометаллургического сырья, используемого на ТОО «Казцинк» (Такежанов, 2002)

Компонент	Содержание в концентрате(%)		Компонент	Содержание в концентрате(%)	
	Свинцовый	Цинковый		Свинцовый	Цинковый
Свинец	37,3-47	3,0	Теллур	0,0015-0,0025	0,001-0,0015
Цинк	До 13	44-53	Таллий	0,0001	0,0001
Медь	3-9	До 2,0	Индий	0,0001	0,0001-0,0004
Железо	4-23	1-12	Золото, г/т	0,4-14,0	0,1-3
Сера	12:21	До 30	Серебро	0,013	0,002
Кадмий	0,01-0,05	0,1-0,2	Висмут	0,017-0,038	0,0001-0,0002
Селен	0,005-0,12	0,001-0,0015	Ртуть	0,0005-0,001	0,0005-0,001

Если говорить о природе происхождения примесей, то стоит отметить, что железо в рудах представлено пиритом, марказитом и пирротинном. Содержание серы в концентратах достигает значительных количеств, до 30%. Кадмий входит в состав сфалерита, изоморфно замещая цинк. При обогащении руд кадмий распределяется пропорционально извлечению сфалерита в соответствующие продукты. Мышьяк в рудах в виде арсенопирита отмечается в блеклых рудах и при обогащении переходит в медные и пиритные концентраты, содержание его в свинцовых и цинковых концентратах

соответственно 0,18 и 0,058 % в среднем. Ртуть самостоятельных минералов в полиметаллических рудах, по-видимому, не имеет, однако отмечается ее примесь в сфалеритах и галенитах. Селен ассоциируется в виде изоморфной примеси с галенитом и халькопиритом, при обогащении руд наблюдается в свинцовых (0,033%) и медных (0,019-0,033%) концентратах. Сурьма при обогащении полиметаллических сульфидных руд концентрируется в свинцовых и медных концентратах. Повышенное содержание таллия имеют пирит и галенит, он присутствует в свинцовых концентратах, в количествах, соответствующих чувствительности анализа. Теллур образует минерал алтаит, встречаются теллуриды золота, серебра, висмута. Висмут, в свою очередь, присутствует изоморфной примесью в галените и поступает со свинцовыми концентратами (Такежанов, 2002).

Аффинажное производство. Серебристая цинковая пена, получившаяся при обессеребривания в процессе рафинирования свинца, перерабатывается электротермическим способом с выпуском серебросодержащего свинца. А он в свою очередь перерабатывается в купеляционных печах с получением сплава Доре и далее подвергается электролитическому рафинированию, результатом которого является аффинированное серебро. Аффинированное золото проводится по разработанной технологии Казцинк по двум технологическим схемам: электрорафинирование анодов из черного золота, химическое растворение черного золота, с последующим селективным осаждением чистого золота. Аффинированное золото выпускается в форме слитков (99,99% содержание Au).

Медный завод построен в 2011 году. На одной площадке вместе со свинцовым и цинковым заводами в результате образована уникальная технологическая схема, позволяющая достичь комплексного извлечения из сырья максимального количества полезных компонентов в продукцию высокой товарной готовности.

Технологическая схема медного завода объединяет современную технологию плавления с хорошо организованными процессами. Печь Isasmelt плавит медные концентраты и медьсодержащие оборотные промпродукты, с получением штейно-шлакового расплава, разделение которого производится в электропечи с получением штейна с содержанием меди, золота и серебра. Медный штейн перерабатывается в конвертере Пирс Смит с получением черновой меди. Пыль и шлак, образующиеся при работе системы Isasmelt, транспортируются на обогатительные фабрики Казцинк для дальнейшего доизвлечения ценных компонентов способами обогащения и гидрометаллургии. Очищенный от пыли газ направляется на утилизацию сернистого ангидрида на новом сернокислотном заводе. Черновая медь после анодного

рафинирования направляется на электролиз с получением рафинированной меди чистотой, соответствующей маркам МОК, МООК (содержание меди 99,97 и 99,99 % соответственно). Золото и серебро в виде медеэлектролитного шлама передаются в отделение купеляции для получения сплава Доре (Усть-Каменогорский металлургический..., 2015).

ТОО «Казцинк» относится к предприятиям 1 категории опасности (по составу и количеству веществ, выбрасываемых в атмосферу). Всего отмечается 206 источников загрязнения атмосферы (организованных – 155, неорганизованных – 51) и 73 пылеулавливающих установки (Проведение..., 2004). Основные загрязнители, поступающие от отвалов производства и с пылевыми выбросами: Fe, Tl, Se, As, Pb, Zn, Cd (Панин, 2010; Проект..., 2011).

В общем объеме выбросов Усть-Каменогорского металлургического комплекса доля цинкового производства составляет чуть больше 10%, оставшиеся 90 приходятся на свинцовое производство (Левченко, 2009). Основной объем загрязняющих веществ цинкового производства: диоксид серы – 93% и пыль – 2% - образуются при обжиге концентратов в печах кипящего слоя. Процесс вальцевания цинковых кеков указывается, как еще один источник загрязнения на цинковом производстве (Такежанов, 2002).

- **АО «УМЗ» (Ульбинский металлургический завод).**

Датой рождения завода считается 1949 год, когда предприятие выпустило первую продукцию. С 1997 года УМЗ входит в состав Национальной атомной компании «Казатомпром» - национального оператора по импорту-экспорту урансодержащих и других материалов двойного назначения.

АО «УМЗ» - это три крупных производства, ориентированных на выпуск урановой, бериллиевой и танталовой продукции, машиностроение и десятки вспомогательных подразделений (Ульбинский..., 2015).

Производство включает:

-производство бериллия (получение технической гидроокиси бериллия, фторбериллиата аммония, металлического бериллия, лигатур и сплавов, металлических порошков бериллия и изделий, изделий из окиси бериллия) (рисунок 2.5);

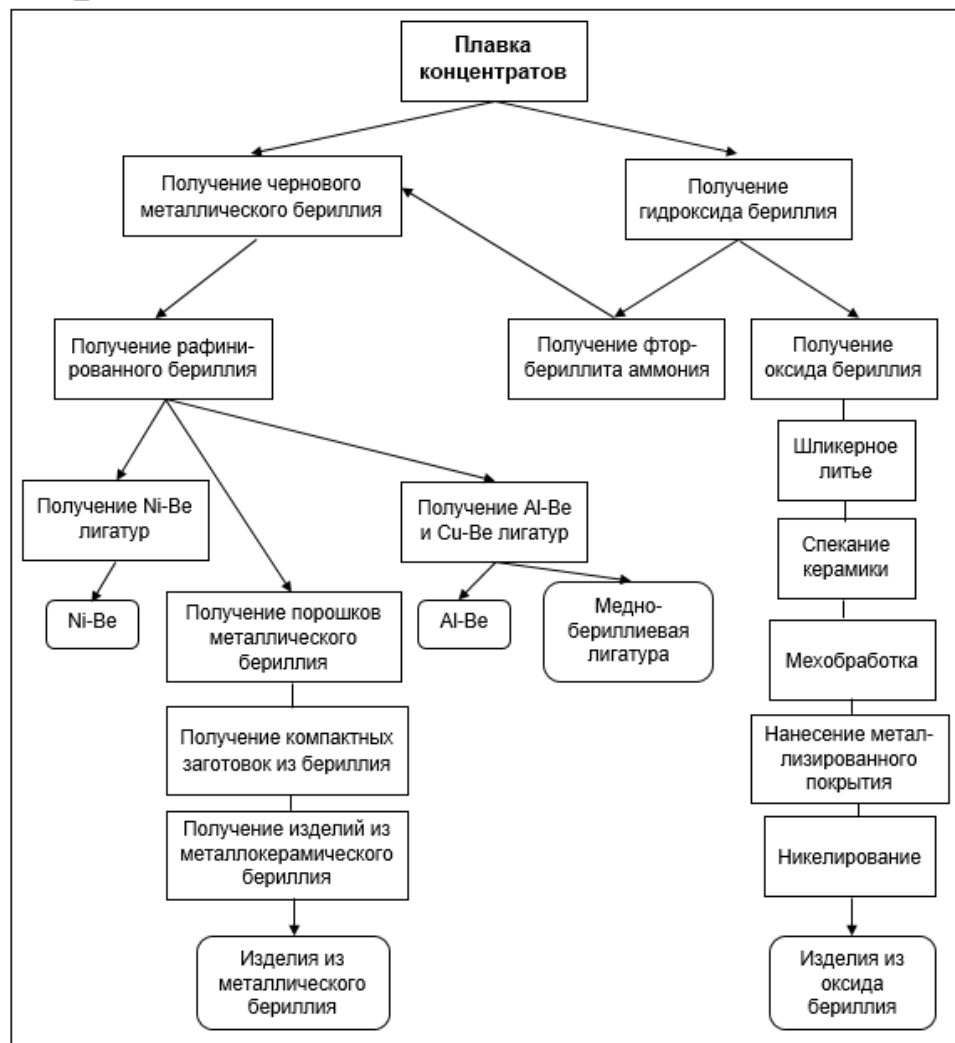


Рисунок 2.5 – Технологическая схема производства бериллия
(на основе схемы, приведенной в Бериллиевое..., 2003)

-производство топлива для атомных электростанций (изготовление топливных таблеток из слабообогащенной по изотопу урана ^{235}U двуокиси урана);

-производство тантала (рисунок 2.6), сверхпроводящих материалов (на основе деформируемого сплава ниобия с танталом и интерметаллического соединения ниобия с оловом) и плавиковой кислоты (Ульбинский..., 2003).

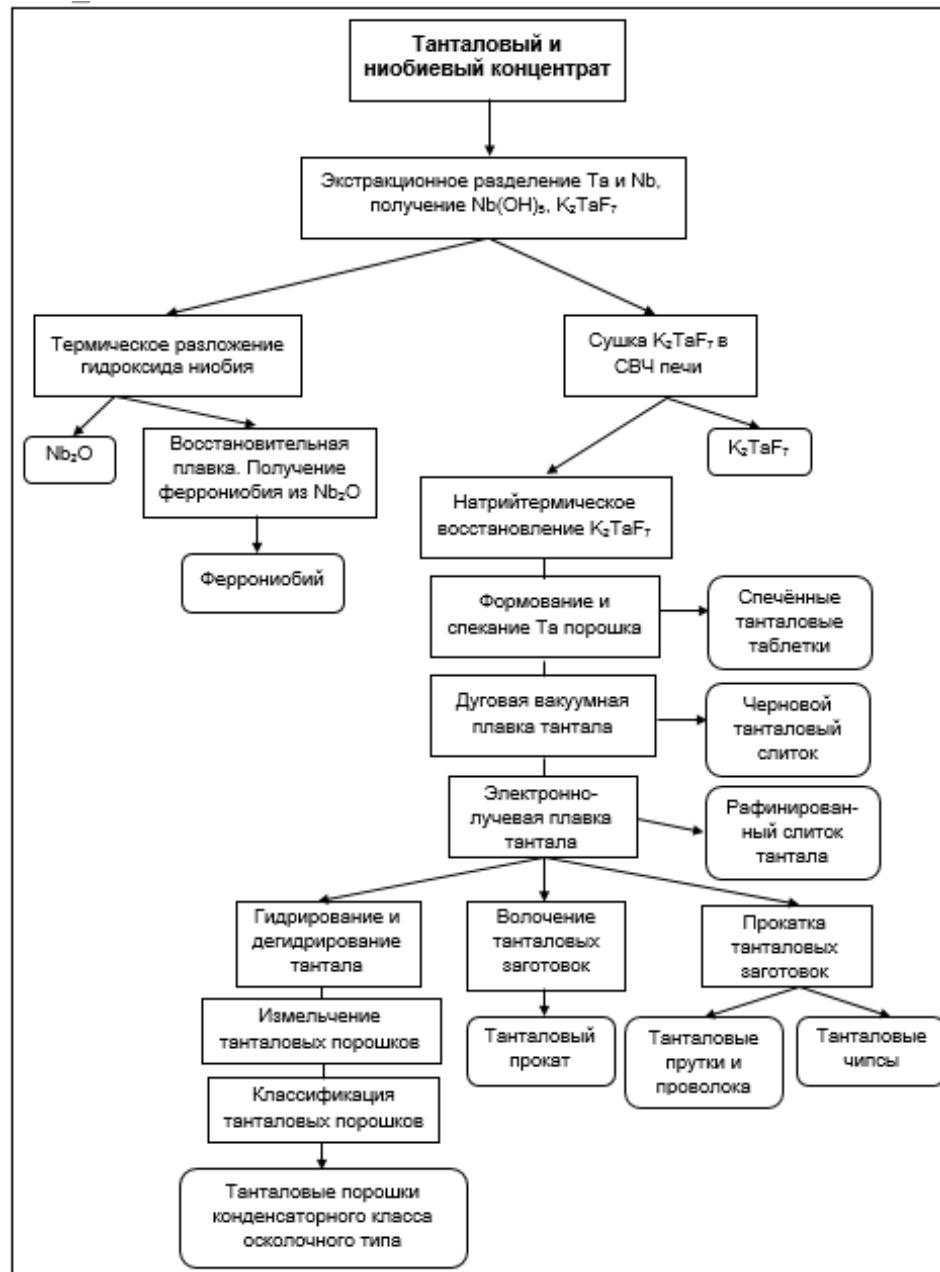


Рисунок 2.6 – Технологическая схема производства тантала

(на основе схемы, приведенной в Танталовое ..., 2003)

При изучении воздействия предприятия на окружающую среду (Проведение..., 2004), было определено 61 загрязняющее вещество, из них 1 класса опасности: бериллий, бенз(а)пирен, свинец и его неорганические соединения и др., 2-го класса опасности: марганец и его соединения, никеля оксид, хлора, азота диоксид, сероводород, фтористые соединения и др., 3-го класса опасности: железа оксид, пыль неорганическая ($\text{SiO}_2 < 20\%$), сажа, ангидрид сернистый и др., 4-го класса опасности: углерода оксид, бензин нефтяной, аммиак и др. Наибольший вклад в загрязнение атмосферы вносят: фтористый водород (77,7%), оксиды азота (9,22%), аммиак (5,87%), бериллий (3,01%), сернистый ангидрид

(1,12%), на все остальные вещества приходится 3,08%. Специфическим показателем для АО «УМЗ» является общая альфа-активность.

Стоит упомянуть, что в 1990 г. на бериллиевом производстве произошел взрыв водорода, который повлек за собой выброс бериллия в атмосферу. В окружающую среду попало порядка 63 кг порошкового бериллия. В итоге ПДК был превышен в 60-890 раз (значение ПДК для воздуха в пересчете на Be – 0,001 мг/м³) (Сибиркина, 2014; Ульбинский..., 2015).

Ареол загрязнения бериллием тогда вышел за пределы города и был зафиксирован (Гавшин и др., 1999; Страховенко, 2011) предположительно в донных отложениях озер Алтайского края в виде пика, приходящегося на глубину 0-10 см (рисунок 2.7).

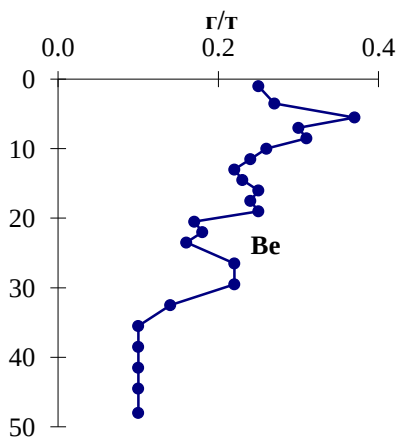


Рисунок 2.7 – Вертикальное распределение микроэлементов в донных отложениях озера Кривое (Алтайский край) (Гавшин и др., 1999; Страховенко, 2011)

• Установленная мощность **ТОО «AES УК ТЭЦ» (Усть-Каменогорской ТЭЦ):** электрическая – 241,5 МВт, тепловая – 1050,9 Гкал/час.

В качестве основного топлива, сжигаемого на УК ТЭЦ, используется Семипалатинский (55%) и Майкубенский (45%) угли (со средней зольностью, соответственно, 16% и 22%).

Количество источников загрязнения – 41, из них: организованных – 16, неорганизованных – 25. Категория опасности предприятия определена как первая.

Главные загрязняющие компоненты: 1 класса опасности – хром шестивалентный 0,0003 т/г, бенз(а)пирен 0,002 т/г; 2 класса опасности – диоксид азота – 3600 т, оксид азота – 583 т, фтористый водород – 4,744 т; 3 класса опасности – серы диоксид – 7000 т (Проведение..., 2004). Вредные компоненты, содержащиеся в золошлаковых отходах: Fe, Tl, Se, Sb, Cd, F (Проект..., 2011).

- **АО «Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат» (УК ТМК)** введен в эксплуатацию в 1965 году. Предприятием выпускаются следующие виды продукции: титан губчатый различных марок; магний первичный в чушках, магниевый порошок; пятиокись ванадия в порошке. В 2010 году был запущен новый цех (№14) по производству титановых слитков и сплавов методом двойного вакуумно-дугового переплава губчатого титана и легирующих элементов. Производственная проектная мощность данного цеха составляет 11 000 т/год титановых слитков и сплавов (Усть-Каменогорский титано-магниевый..., 2015).

Основными источниками загрязнения окружающей среды на предприятии является пылегазовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, сбросы сточных вод (промстоки) в реки, твердые и жидкие отходы производства, размещаемые в шламонакопителях и на специальном полигоне.

Основными загрязняющими веществами в воздушных выбросах предприятия являются хлор, хлористый водород, пыль общая, оксид углерода, диоксиды азота и серы. Наиболее значимыми специфическими загрязнителями атмосферы в контурах промплощадки и на границе санитарно-защитной зоны являются хлор и хлористый водород.

В дренажных водах техводозаборов с превышением ПДК питьевых вод отмечаются: минерализация 2,1; жесткость 3,85; Cl 2,27 раз, концентрация микрокомпонентов не превышает нормативных значений (Cd, Tl, Li).

В подземных водах с превышением ПДК из лимитируемых макро, и микрокомпонентов определены (мг/дм³), минерализация – 78449, Cl- 41244 (118 ПДК), Na – 4176 (21 ПДК), NH₄ – 3 (1,5 ПДК), Mn – 472 (4720 ПДК), Li – 0,1 (1 ПДК), Pb – 0,154 (5,1 ПДК), Cd – 0,01 (10 ПДК) (Проведение..., 2004).

Таким образом, расположение г. Усть-Каменогорска в долине, ограниченной практически со всех сторон возвышенностями, размещение промышленных предприятий почти на тех же высотах, что и жилые массивы, а также природно-климатические факторы препятствуют рассеиванию вредных выбросов. Деятельность промышленных предприятий приводит к поступлению в окружающую среду широкого спектра загрязняющих компонентов: Zn, Cd, Pb, Fe, As, Tl, Se, Be, Mg, Mn, Li, бенз(а)пирен, фтористый водород, хром шестивалентный, диоксид азота, серы диоксид, оксид азота, никеля оксид, хлора, азота диоксид, сероводород, фтористые соединения, бензин нефтяной, аммиак и др. Это обуславливает необходимость контроля состояния окружающей среды на территории города с выходом на прогнозирование воздействия на здоровье населения и благополучие экосистемы.

3 Материалы и методы исследования

3.1 Исходный материал и методика пробоотбора

Тополь активно используется в эколого-геохимических исследованиях (примеры приведены в главе 1) в силу его относительно высокой способности к накоплению загрязняющих веществ и интенсивному изменению элементного состава листы при изменении техногенной нагрузки (Djingova et al., 1995).

Данный род растений характеризуется достаточной устойчивостью против дыма и газов, за счет чего встречается даже в высоко урбанизированных регионах и вблизи промышленных предприятий (Djingova et al., 1995; Каракаева и др., 2013). Лист тополя достаточно крупный, расположен чаще горизонтально, его поверхность покрыта воском и ворсинками, что способствует процессу осаждения загрязняющих веществ из воздуха, широкое распространение корневой системы также может быть причиной высокой концентрации элементов (Sawidis et al., 2001; Baycu et al., 2006).

Тополь Итальянский (*Populus nigra* sp. *Italica*) – гибридный вид тополя черного – был рекомендован в качестве биоиндикатора загрязнения тяжелыми металлами на территории Европы (Kovács, 1992). Кроме того, для него была разработана стандартизированная методика опробования (Guideline..., 2009). На территории Казахстана, как и на территории бывшего СССР, больше распространен тополь черный, или осокорь (*Populus nigra* L.) (рисунок 3.1.1).

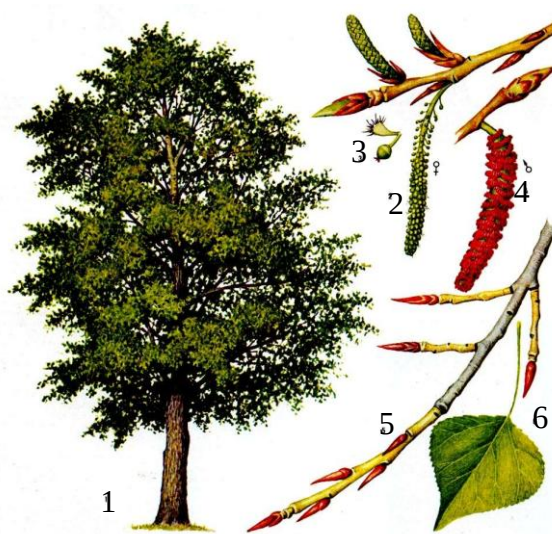
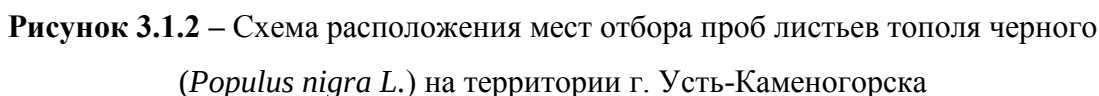


Рисунок 3.1.1 – Тополь чёрный: 1 - общий вид, 2 - побег с женской серёжкой, 3 - плод, 4 - побег с мужской серёжкой, 5 - порослевый побег, 6 – лист



С целью выявления геохимической специфики листьев г. Усть-Каменогорска было проведено сопоставление с результатами, полученными на кафедре геоэкологии и геохимии для городов Казахстана и России (рисунок 3.1.3), часть этих результатов была опубликована ранее (Барановская, 2011; Рихванов и др., 2015). На территории России почти все исследования проводились под руководством Барановской Н.В.: г. Томск (2011, 2013 года, 11 проб), г. Северск (2013 год, 10 проб), Краснокаменск (2011 год, 5 проб), в г. Колпашево (2010 год, 2 пробы) и г. Асино (2006 год, 5 проб) отбор проводила Литусова Е., в г. Закаменск Соктоев Б.Р. (2010 год, 3 пробы). Листья г. Кызыла были отобраны Намчаком Е.Е. (2013 год, 10 проб) под руководством Е.Г. Язикова. Опробование на

территории городов Казахстана было проведено в период 2011-2013 годов студентами и магистрантами кафедры: Абикиевой Ж. Е. на территориях г. Павлодар (2011 год, 27 проб) и г. Экибастуз (2011 год, 42 пробы), Алдонгаровой Ж.М. на территории г. Актюбинск (2013 год, 44 пробы) и Шоншабаевой З.Т. в г. Тараз (2013 год, 45 проб).



Условные обозначения:

- города России, с которыми проводилось сопоставление
- города Казахстана, с которыми проводилось сопоставление

Рисунок 3.1.3 – Расположение городов России и Казахстана, на территории которых были проведены исследования элементного состава листьев тополя черного с 2006 по 2013 годы сотрудниками каф. ГЭГХ ТПУ, результаты этих исследований были использованы автором для выявления геохимической специфики листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска (на основе карты maps.google.ru с дополнениями автора)

Листья тополя в первичной сырой массе порядка 50-100 грамм (20-30 листьев с одного дерева) отбирались на территории г. Усть-Каменогорска из нижней части кроны, на высоте 1,5-1,8 м (на уровне расположения органов дыхания человека) с максимально возможным количеством ветвей, растущих в разных направлениях. Листья были отобраны без черенков с целью составления однородной пробы.

Сразу после отбора листья промывались небольшим количеством дистиллированной воды с целью удаления излишней пыли, осевшей на поверхности от автомагистралей, и высушивались при комнатной температуре. Общая схема пробоподготовки для всех анализов приведена на рисунке 3.1.4. Обобщенно подготовку можно представить в виде последовательного измельчения, взвешивания перед озолением, озоления в муфельной печи (в фарфоровых тиглях) при температуре 550°C в

течение 2 часов с момента достижения заданной температуры до получения равномерно озоленного материала белого или светло-серого цвета, а также взвешивания после озоления для дальнейшего расчета содержания в сухом веществе.

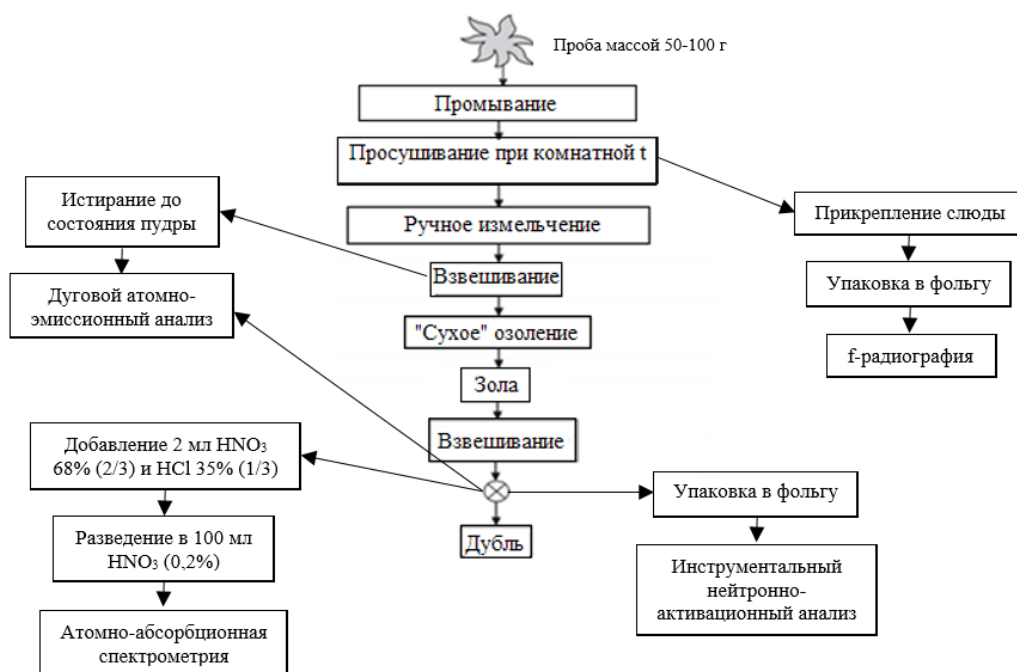


Рисунок 3.1.4 – Общая схема пробоподготовки проб растительности
(Язиков, Шатилов, 2004 с дополнениями автора)

Также автором в феврале 2011 г. был произведен отбор пылеаэрозольной составляющей снегового покрова в зоне воздействия Северной промышленной зоны, всего было отобрано 6 снеговых проб. Схема пробоотбора представлена на рисунке 3.1.5.

Все работы выполнялись с учетом методических рекомендаций (Назаров и др., 1978; Василенко и др., 1985, Руководство..., 1991). Отбор проб снега был произведен методом шурфа на всю глубину снегового покрова, за исключением пяти сантиметрового слоя, находящегося в соприкосновении с почвой, чтобы исключить возможность литогенного загрязнения проб. При снеговом опробовании результаты изучения пылеаэрозольной составляющей особенно представительны, поскольку представляют собой средневзвешенную величину, усредненную естественным путем за продолжительный период времени: с момента снегостава до момента пробоотбора (Язиков, 2006 и др.).

При отборе пробы измерялись размеры шурфа, а также фиксировалось период (в сутках) от начала снегостава до момента пробоотбора. Объем пробы был подобран таким образом, чтобы вес твердого осадка после фильтрации составлял не менее 1 г.

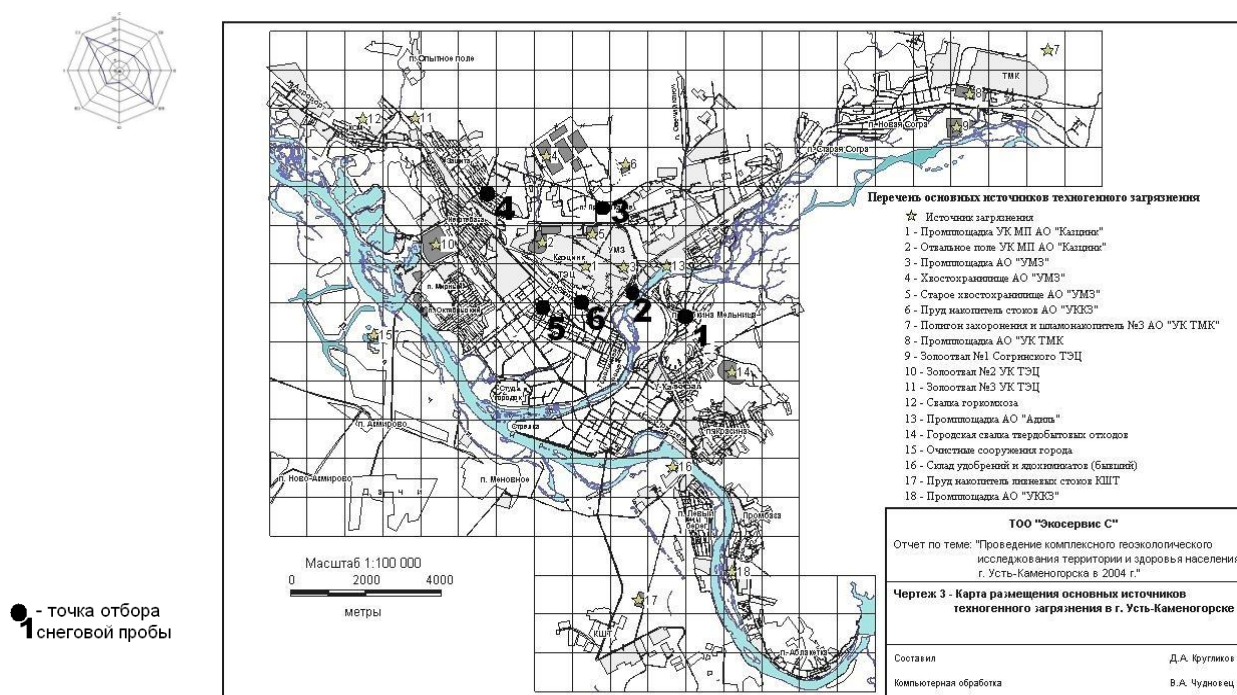


Рисунок 3.1.5 – Схема отбора снеговых проб в зоне воздействия предприятий Северной промзоны г. Усть-Каменогорска (на основе карты основных источников техногенного воздействия (Проведение ..., 2004))

Пробоподготовка состояла из таяния снега при комнатной температуре, фильтрации, дальнейшего высушивания, просеивания, взвешивания и истирания твердого осадка (рисунок 3.1.6). исследовалась фракция размером менее 1 мм.

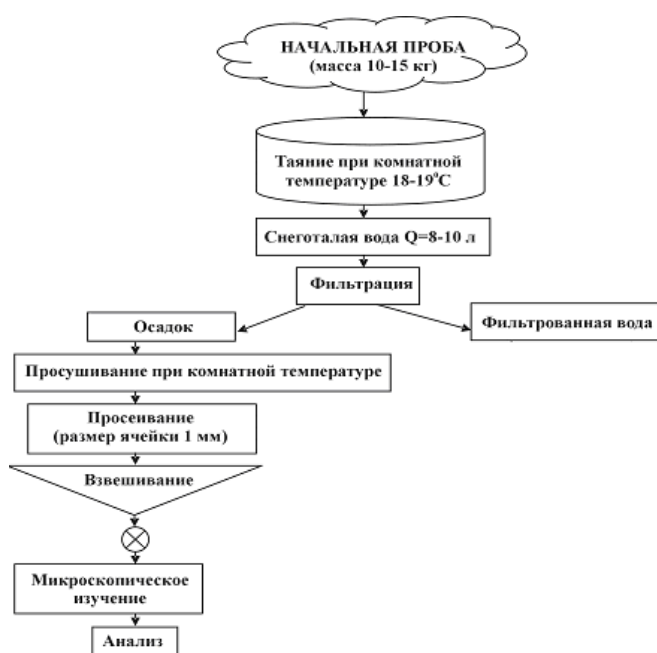


Рисунок 3.1.6 – Схема обработки и изучения снеговых проб (Язиков, Шатилов, 2004)

Все методы анализа, а также количество проведенных испытаний представлены в обобщенной таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 - Виды и количество проведенных аналитических исследований

Вид исследований	Количество проб	Исполнитель
Инструментальный нейтронно-активационный анализ (28 элементов)	107	Ядерно-геохимическая и электронно-оптическая лаборатории каф. ГЭГХ ИПР ТПУ (аналитики А.Ф. Судыко, Л.В. Богутская, С.С. Ильенко)
f-радиография	9	
Электронная микроскопия	6 (пылеаэрозоли)	
Дуговой атомно-эмиссионный анализ порошковых образцов по способу испарения из канала электрода (Be)	199	Лаборатория оптического спектрального анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (аналитик И.Е. Васильева)
Пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (Cd и Mg)	20	Химическая лаборатория Технологического университета Труа (аналитик Ф. Клемен)
ИТОГО (измерений):	341	

3.2 Пробоподготовка и методы лабораторных исследований

3.2.1 Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА)

Метод ИНАА основывается на том, что при бомбардировке мощным потоком нейтронов стабильные изотопы элементов могут превращаться в радиоактивные, которые характеризуются специфическим по характеру и энергии излучением. Энергия, с выделением которой распадаются радиоактивные изотопы, является величиной постоянной. Следовательно, если после облучения нейтронами проба излучает γ -лучи с определенной энергией, то это указывает на наличие в ней того или иного элемента. Количественное определение содержания химических элементов проводится посредством сравнения интенсивности излучения проб и стандартных образцов в выбранных энергетических интервалах спектрометра (Колесник и др., 1987).

Основными преимуществами метода являются: отсутствие химической подготовки пробы, что исключает погрешности за счет привноса или удаления элементов вместе с реактивами; возможность проведения анализа очень маленьких по объему и массе проб (в данном случае использовалась навеска массой 100 мг) за счет снятия аналитического сигнала с ядер химических элементов. Эти факторы, а также быстрота анализа делает

метод очень удобным для обнаружения примесей, присутствующих в очень низких концентрациях (Кист, 19646).

Инструментальный нейтронно-активационный анализ является весьма эффективным и позволяет в различных пробах, в том числе биологических, определять в широком диапазоне (от $n \cdot 1\%$ до $n \cdot 10^{-6}\%$) содержание 28 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 (таблица 3.2.1).

Таблица 3.2.1 – Нижние пределы определения содержания элементов в природных средах методом ИНАА

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

Анализ проводился на Томском исследовательском ядерном реакторе ИРТ–Т в аккредитованной лаборатории ядерно–геохимических методов исследования Томского политехнического университета с применением аттестованных методик (аналитики – с.н.с. Судыко А.Ф., Богутская Л.Ф.). Плотность потока тепловых нейтронов в канале облучения составляла $2 \cdot 10^{13}$ нейтр./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Продолжительность облучения – 20 часов. После выдерживания проб измерение производилось на многоканальном анализаторе импульсов АМА 02Ф с полупроводниковым Ge-Li детектором ДГДК-63А. Исследования проведены с использованием стандартного образца сравнения (стандарт МАГАТЭ «Лист березы») (рис. 3.2.1). В 2014 было проведено повторное исследование 5 проб золы листьев в целях внутреннего контроля качества результатов, сходимость результатов удовлетворительная (рисунок 3.2.2).

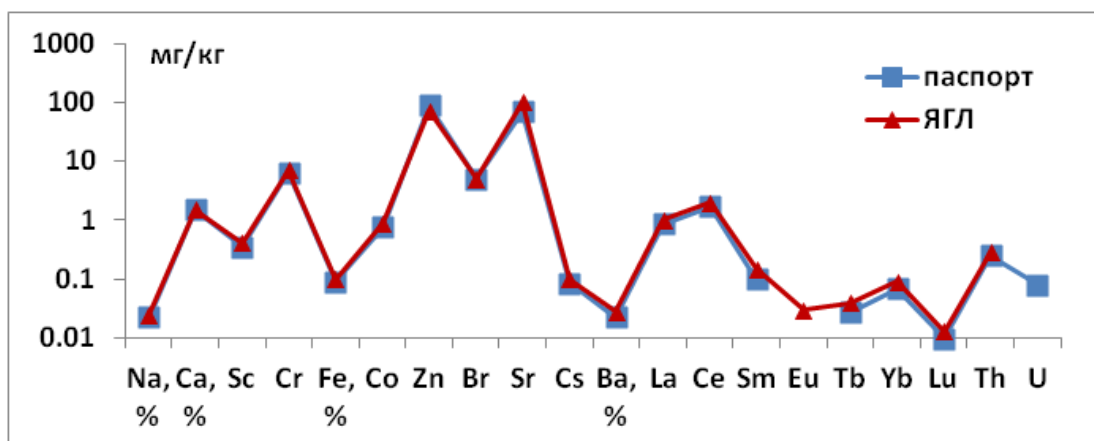


Рис. 3.2.1 – Сопоставление результатов ИНАА (паспорт-стандарт МАГАТЭ «Листья березы»; ЯГЛ – ядерно-геохимическая лаборатория кафедры ГЭГХ ТПУ)

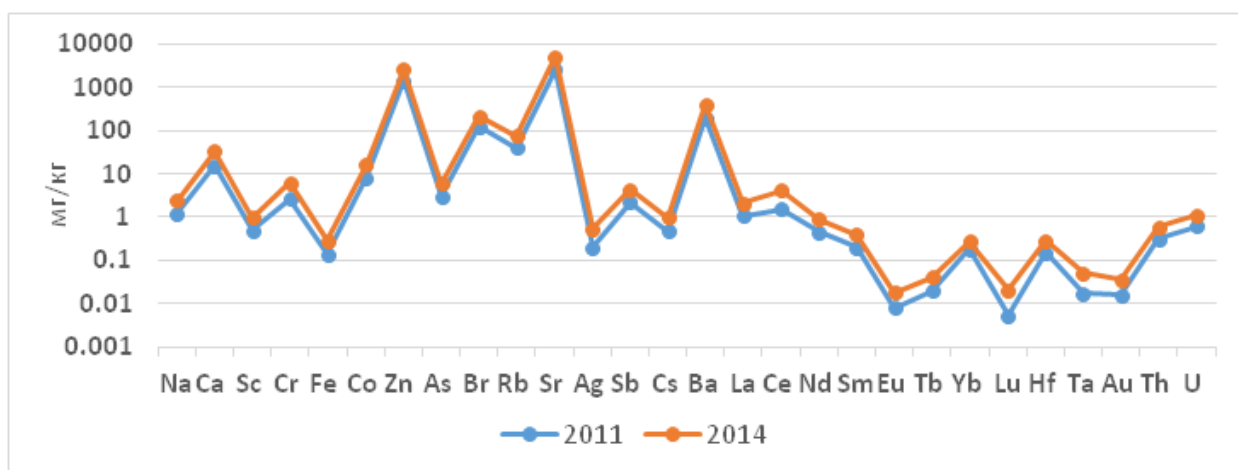


Рисунок 3.2.2 – Сопоставление результатов исследования золы листьев тополей г. Усть-Каменогорска методом ИНАА, проведенных в 2011 и 2014 гг. (внутренний контроль)

3.2.2 Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)

Принцип действия метода ААС основан на соответствии атомов химических элементов строго определённым резонансным частотам, на которых они излучают или поглощают свет. Так спектроскоп позволяет увидеть линии (тёмные или светлые) на спектрах в определённых местах, характерных для определенного элемента. Интенсивность этих линий зависит от количества вещества и его состояния. По относительной и/или абсолютной интенсивностям линий определяют количественное содержание исследуемых компонентов в пробе.

Для пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии пробоподготовка заключалась в проведении экстракции в течении 24 часов посредством добавления 2 мл HNO_3 68% (2/3) и HCl 35% (1/3). И последующего разведения в 100 мл HNO_3 (0,2%).

Измерения производились в химической лаборатории Технологического университета Труа на спектрометре PerkinElmer AAnalyst 800 (рисунок 3.2.3) (аналитик Фредерик Клемен).



Рисунок 3.2.3 – Атомно-абсорбционный спектрометр PerkinElmer AAnalyst 800
(лаборатория Технологического университета Труа, Франция)

3.2.3 Дуговой атомно-эмиссионный анализ (АЭА) порошковых образцов по способу испарения из канала графитного электрода

Атомно-эмиссионный анализ основан на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемых в источниках света. В данном случае в качестве источника света использовали дугу (Васильева, Шабанова, 2012). Исследования проводились в лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов Института геохимии им. А.А. Виноградова СО РАН (аналитик И.Е. Васильева).

Эмиссионному дуговому анализу подвергались 101 проба золы и 98 проб сухого материала листьев (для 3 проб оказалось недостаточно материала для выполнения анализа). Это позволило дополнительно провести исследование поведения элемента при озолении (рис. 3.2.4). В обоих случаях вещество измельчалось в агатовой ступке до состояния пудры и упаковывались по 50 мг в пакетики из кальки.

Вполне закономерным является факт, что в большинстве проб содержание в золе больше, чем в сухом веществе, так как при озолении происходит концентрирование элементов, несмотря на то, что бериллий является довольно летучим элементом. Но также имеются пробы, где содержание в золе на уровне предела обнаружения, а в листе выше в 1,1-1,7 раз. Кроме того, было установлено, что пересчет содержания в золе на содержание в сухом веществе путем умножения на коэффициент озоления не точно отражает

особенности распределения элемента. Так в большинстве проб величина, полученная в результате перемножения, получилось заниженной, а в 5 пробах наоборот завышенной.

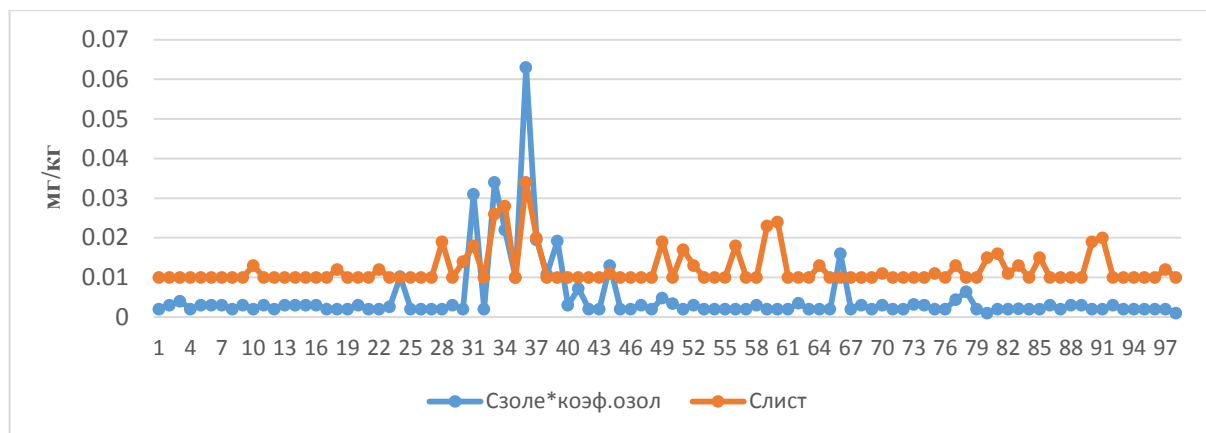


Рисунок 3.2.4 – Сопоставление результатов изучения содержания бериллия в золе, умноженной на коэффициент озолнения и в сухом веществе листа тополя

3.2.4 F-радиография

F-радиография основана на регистрации осколков вынужденного деления тяжелых элементов. Она позволяет устанавливать пространственное распределение радиоактивных элементов и выявлять их локальные концентрации с высокой чувствительностью и точностью.

При регистрации осколков инициированного деления в качестве детектора может быть применен как сам исследуемый объект, так и специально подобранный внешний детектор, который должен вплотную прилегать к поверхности изучаемого объекта в момент облучения (Флеров, Берзина, 1979 и др.). В данном случае использовалась слюда, полученная из одной партии.

С целью проведения f-радиографии из основания листа вырезался прямоугольник размером 3*1,5 см (что соответствует размеру входного отверстия канала реактора для последующего облучения пробы). Соответствующего размера пластинки слюды плотно прикладывались к подготовленному листу с обеих сторон, закреплялись скотчем по бокам для более плотного прилегания (рис. 3.2.5а) и оборачивались фольгой. Облучение проб было проведено в канале реактора ИРТ-Т ТПУ, при плотности потока тепловых нейтронов порядка 10^{18} нейтр./ $(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

После облучения в реакторе и спадаания наведенной радиоактивности выполнялись операции по травлению детектора плавиковой кислотой по следующей методике: слюду опускали в кювету с плавиковой кислотой на 20 минут в закрытом вытяжном шкафу,

после чего порядка 30 минут промывали в щелочной воде и высушивали фильтровальной бумагой. Травление всех образцов производилось в одинаковых условиях по времени, температуре и концентрации раствора. Фотография слюды после травления представлена на рисунке 3.2.5б.

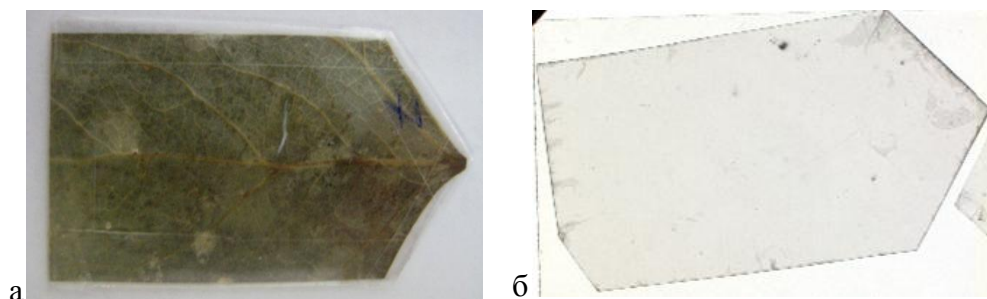


Рисунок 3.2.5 – Подготовка пробы к f-радиографии: а – прямоугольный участок листа с закрепленными детекторами; б – детектор после облучения и травления

Слюды изучались в проходящем свете под микроскопом при увеличении 50х-200х. Подсчет треков проводился всегда под одним увеличением – 50х. Наряду с подсчетом единичных треков велся количественный учет «звезд» (скоплений треков) и кластеров, по мере возможности в отдельных звездах считалось количество треков.

Пробы листьев при отборе были промыты небольшим количеством дистиллированной воды. Чтобы узнать, могло ли это повлиять на чистоту эксперимента и занижить результаты f-радиографии, в этой же партии были проанализированы две пробы из Северска, вырезанные из одного листа: одна отмытая, а другая нет. Существенных различий обнаружено не было, единственное скопление было обнаружено в отмытой пробе (рис. 3.2.6).

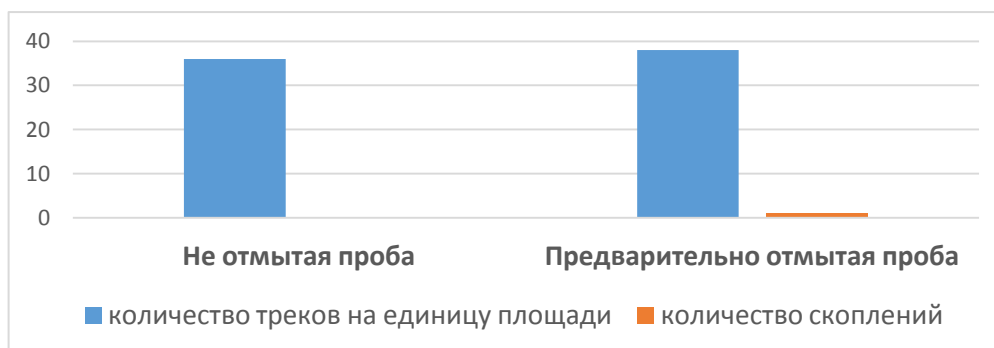


Рисунок 3.2.6 – Сравнение изучения предварительно отмытой и неотмытой проб, вырезанных из одного листа, отобранного в г. Северске, методом f-радиографии

3.2.5 Электронная микроскопия

Электронная микроскопия – это совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел и их локального состава с помощью микроскопов, в которых для увеличения изображения используется электронный пучок.

Метод электронной микроскопии был применен для изучения пылеаэрозольных частиц на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (разрешение в 10 нм при ускоряющем напряжении 3 кВ) с приставкой для микроанализа в лаборатории электронно-оптической диагностики Международного инновационного образовательного центра «Урановая геология» ТПУ (аналитик С.С. Ильенко).

По результатам исследования были получены снимки частиц, обнаруженных в пылеаэрозолях, определен их химический состав, а также проведено картирование распределения отдельных элементов.

3.3 Методика обработки результатов аналитических исследований

Для обработки и обобщения результатов аналитических исследований применялось следующее программное обеспечение: Microsoft Office Word 2013, Microsoft Office Excel 2013, STATISTICA 7.0. При построении карт-схем в свою очередь использовались CorelDRAW Graphics Suite X6 и Golden Software Surfer 10, для создания карт распределения элементов применялись 2 метода интерполяции: Natural neighbor (рис. 5.1.4, 5.2.2, 5.2.3) и Kriging (рис. 6.1.1) (Мальцев, Мухарамова, 2014).

Статистическая обработка данных включала в себя расчет элементов описательной статистики (среднее содержание, стандартная ошибка, минимальное и максимальное содержания, медиана, мода, дисперсия, коэффициент вариации) при уровне надежности 95 %. Проверка гипотезы о нормальном распределении элементов в выборке выполнялась с применением критериев Пирсона и Колмогорова-Смирнова. Для наглядности также строились гистограммы распределения по каждому из элементов с обозначением ожидаемого нормального распределения.

Для сравнения значимости различий между двумя выборками (по районам города или сравнение с другими территориями при наличии базы данных) применялись либо критерий Стьюдента (при соответствии распределения нормальному закону для обеих выборок), либо U-критерий Манна-Уитни (при несоответствии распределения нормальному закону хотя бы для одной из выборок). Значимость различий принималась

высокой при p -уровне $< 0,001$, при p от $0,001$ до $0,01$ различия считались сильно значимыми, при значимости, в целом, от $p < 0,05$.

Для характеристики корреляции между содержаниями двух химических элементов рассчитывались парные коэффициенты корреляции по критерию Пирсона для нормального распределения и Спирмена при отклонении распределения от такового. При этом оценка значимости корреляции рассчитывалась с помощью счетчика вероятности на уровне значимости $p=0,05$ для заданного объема выборки (Михальчук, 2006).

В работе были рассчитаны следующие из описанных в 1 главе показатели, (мы будем придерживаться российской терминологии):

1. Содержание в сухом веществе:

$$C_{с.в} = C_z * K_{оз}, \quad (1)$$

где C_z – содержание элемента в зольном остатке, $K_{оз}$ – коэффициент озоления, равный частному от деления веса золы на вес навески сухого материала, взятого для озоления.

Его расчет был необходим для сопоставления с результатами по другим территориям, в частности для сравнения с концентрациями, рассчитанными для условно фонового растения, Б. Маркертом в 1992 году (Markert, 1992).

2. Коэффициент концентрации:

$$K_k = C/C_f, \quad (2)$$

где C – содержание элемента в исследуемой среде, C_f – его фоновое содержание. В качестве фона мы использовали среднее в золе растений, (по данным, обобщенным Алексеенко, 2000б). Значение $K_k > 1$ указывает на накопление данного элемента в сравнении с фоновым значением, значимо накапливающимися считались элементы с коэффициентом более 2. Далее составлялся геохимический ряд, который представляет собой ранг элементов в порядке убывания K_k , с указанием коэффициента в виде нижнего индекса.

3. Суммарный показатель загрязнения:

$$Z_{спз} = \sum K_k - (n-1), \quad (3)$$

где K_k – коэффициент концентрации, n – количество изучаемых элементов. Показатель был введен Саеом (Сае, 1982; Геохимия..., 1990) для почв и снега, но также успешно применяется при исследовании растительности.

4. Коэффициент биологического накопления (КБН):

$$A_x = C_z / C_n, \quad (4)$$

где C_z – концентрация элемента в золе растений, C_n – его концентрация в почве или горной породе, на которой произрастает данное растение, или кларк литосферы.

В работе применялись 2 показателя: относительно кларка содержания в верхней континентальной коре (Григорьев, 2009) и среднего содержания элементов в почве г. Усть-Каменогорска, рассчитанных Л. Петровой (2011 г.).

По величине этого коэффициента были построены ряды биологического накопления элементов (по принципу построения геохимических рядов). В зависимости от различной интенсивности использования живыми организмами элементы делятся на группы: от энергичного накопления ($Ax > 1$) до очень слабого захвата ($Ax < 1$) (Виноградов, 1962; Перельман, 1975).

5. Фактор обогащения:

$$Фобог. = (X/Sc)_{проба} / (X/Sc)_{зем. кора}, \quad (5)$$

где X – содержание определяемого элемента в пробе и в земной коре соответственно. В данном случае применялось содержание в верхней континентальной коре (по Григорьеву Н.А., 2009), за базовый элемент принимался скандий.

Для расчета оценки воздействия промышленных предприятий на окружающую среду были рассчитаны 2 показателя:

1. Индикаторный результата воздействий на промежуточной стадии (стандартная формула расчета):

$$I_m = \sum_i Q_{mi} * m_i, \quad (6)$$

где m_i – величина наличия компонента i , Q_{mi} – характеристический коэффициент, связывающий наличие i с категорией воздействия m на промежуточной стадии, и I_m – индикаторный результат для категории воздействия m на промежуточной стадии.

Единица измерения индикаторного (характеристического) результата воздействия – кг 1,4-ДХБ экв./м². Воздействие всех элементов выражается через эквивалент одного вещества для удобства сопоставления, в данном случае это дихлорбензол (ДХБ) – органическое соединение с формулой $C_6H_4Cl_2$ (Huijbregts and Van Zelm, 2009).

2. Показатель суммарного воздействия нескольких компонентов (формула из методики USEtox):

$$IS = \sum_i \sum_x C_{x,i} * M_{x,i}, \quad (7)$$

где IS – степень воздействия, например токсичность для человека (случаев), $C_{x,i}$ – ХК компонента x , выпущенного в среду i (случаев/кг), $M_{x,i}$ – выброс данного компонента x в среду i (кг).

Единицы измерения экотоксичности в общем случае – $PAF * м^3 * день / кг_{выброс}$ (PAF – потенциально затрагиваемая фракция); токсичности для человека – $случаев / кг_{выброс}$. Но

для простоты и удобства сравнения результатов была введена Сравнительная токсическая единица (СТУчел./СТУэко) (Huijbregts et al, 2010; USEtox, 2015).

Таким образом, работа основана на отборе материала, зарекомендовавшего себя как чувствительный индикатор, по отработанной методике, на результатах его анализа пятью современными, высокочувствительными методами аналитических исследований. При этом результаты изучения 31 химического элемента в листе тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска были обработаны с использованием современного программного обеспечения и применением традиционных методик статистической обработки данных.

4 Анализ состояния окружающей среды урбанизированной территории с применением биогеохимических методов

4.1. Геохимические особенности территории г. Усть-Каменогорска на основании изучения элементного состава листьев тополя (*Populus nigra* L.)

Анализ результатов изучения элементного состава золы листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) показал, что на территории г. Усть-Каменогорска большинство изученных элементов распределено неравномерно. О наличии участков с явными аномальными значениями данных элементов свидетельствуют такие показатели, как стандартная ошибка, коэффициент вариации и другие (таблица 4.1.1). При расчете показателей аномальные значения не учитывались: значения ниже предела обнаружения заменялись на половину предела, аномально высокие концентрации были заменены на значения, равные среднему содержанию плюс три стандартные ошибки, рассчитанные с учетом этих аномальных концентраций. Но даже при этом средние концентрации иногда получаются несколько завышенными, особенно для элементов с распределением, отличающимся от нормального, поэтому также рассчитывались медианные значения и средние геометрические.

Таблица 4.1.1 – Статистические параметры распределения микроэлементов
в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.)
на территории г. Усть-Каменогорска (101 проба), мг/кг

Элемент	Среднее арифметическое ± стандартная ошибка (пределы)	Среднее геометрическое	Медиана	Мода	V, %
1	2	3	4	5	6
Be	0,03±0,004 (0,014 – 0,45)	0,02	0,014	0,014	147
Na	6 220±480 (150 – 21 540)	3 960	5 190	8 290	77
Ca	145 400±2 550 (84 400 – 200 500)	143 040	145 100	127 800	18
Sc	0,39±0,02 (0,06 - 1,16)	0,35	0,33	0,32	48
Cr	2,9±0,23 (0,22 – 14)	1,8	2,3	0,35	80
Fe	1 310±72 (250 - 4 630)	1 117	1 190	250	55
Co	7,7±0,5 (2 – 32)	6,6	6,5	6,5	63

Продолжение таблицы 4.1.1

1	2	3	4	5	6
Zn	3 090±200 (20 – 10 240)	2 394	2 550	1 410	66
As	2,5±0,2 (0,5 – 14,2)	1,94	2	0,5	77
Br	129±8 (21 – 1 262)	111	112	127	63
Rb	32±2 (11 – 166)	28	27	20	49
Sr	1 254±40 (523 – 2 637)	1 198	1 110	1 692	32
Ag	0,5±0,05 (0,25 – 4,2)	0,37	0,25	0,25	104
Sb	2,1±0,2 (0,1 – 16,3)	1,4	1,5	1,8	89
Cs	0,28±0,02 (0,15 – 0,81)	0,25	0,24	0,15	54
Ba	123±5,4 (8 – 297)	107	117	8	44
La	1,05±0,04 (0,4 – 2,8)	0,98	1	1,08	41
Ce	1,87±0,1 (0,05 – 5,8)	1,36	1,8	0,05	56
Nd	1,12±0,13 (0,45 – 12)	0,74	0,45	0,45	113
Sm	0,13±0,01 (0,01 – 0,36)	0,1	0,12	0,01	64
Eu	0,03±0,002 (0,005 – 0,14)	0,02	0,02	0,005	90
Tb	0,05±0,006 (0,025 – 0,53)	0,04	0,025	0,025	123
Yb	0,08±0,004 (0,05 – 0,3)	0,07	0,06	0,05	53
Lu	0,01±0,001 (0,005 – 0,05)	0,009	0,01	0,005	69
Hf	0,11±0,01 (0,03 – 0,3)	0,07	0,01	0,03	73
Ta	0,1±0,01 (0,01 – 1,1)	0,05	0,03	0,02	141
Au	0,02±0,003 (0,004 – 0,3)	0,01	0,01	0,004	147
Th	0,22±0,01 (0,01 – 1)	0,18	0,2	0,1	59
U	0,52±0,05 (0,008 – 3,2)	0,37	0,4	0,4	98

Примечание: Все элементы определены методом ИНАА, за исключением бериллия, который был проанализирован дуговым атомно-эмиссионным анализом. Жирным шрифтом выделены значения моды, совпадающие с половиной предела обнаружения, на которое были заменены значения ниже данного предела; курсивом выделены аномально высокие концентрации, которые при расчете среднего содержания были заменены на значения, равные среднему плюс три стандартные ошибки, рассчитанному с учетом этих аномальных концентраций

Для наглядности данные из таблицы (среднее, стандартная ошибка, пределы) представлены также на рисунке 4.1.1.

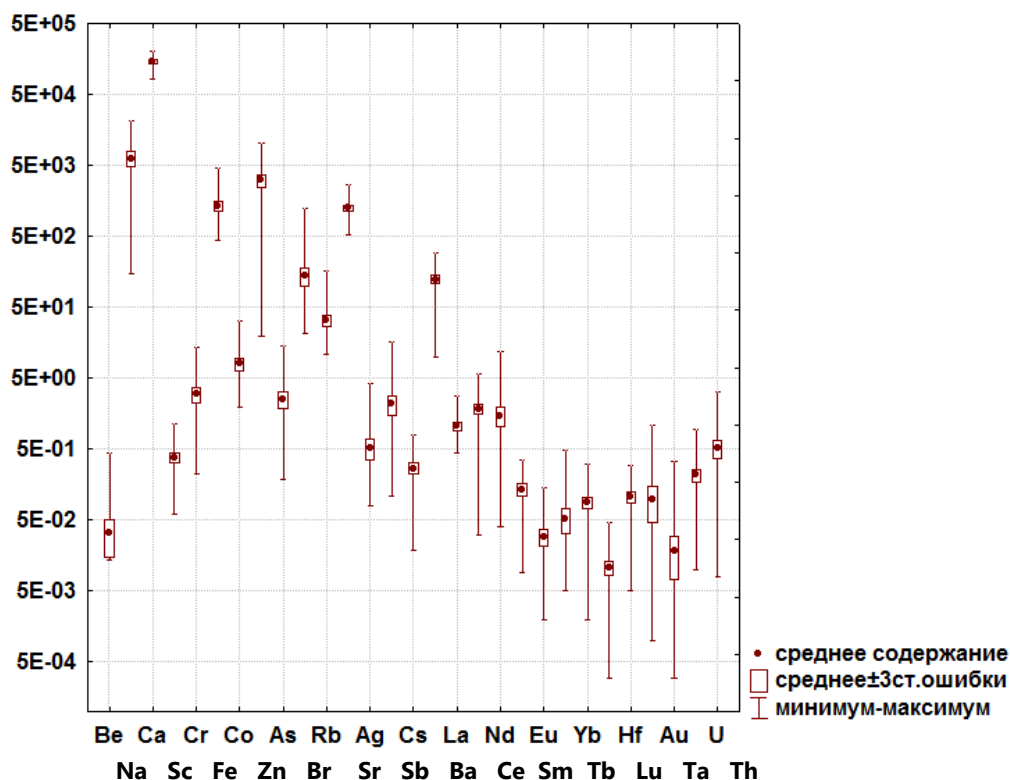


Рисунок 4.1.1 – Среднее содержание и разброс минимума-максимума концентраций химических элементов в сухом веществе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска (мг/кг)

Анализ разброса минимальных и максимальных значений относительно среднего позволяет дать первичную оценку эколого-геохимического состояния территории. Так по незначительному разбросу и соответствию среднего медианному значению мы можем судить о нормальном распределении Ca, Sr, Cs и La, а также близком к нормальному для Fe, Sc, Rb, Ce, Sm, Yb и Lu. В свою очередь неравномерное распределение, при коэффициенте вариации более 70%, имеют такие элементы, как: Be, Na, Cr, As, Ag, Sb, Nd, Eu, Tb, Hf, Ta, Au, U, среди них особенно выделяются Be, Ag, Nd Tb, Ta, Au, имеющие коэффициент вариации более 100%. Неравномерное распределение элементов может, вероятно, указывать на наличие техногенного источника их поступления.

Построенные гистограммы распределения (рис. 4.1.2 – 4.1.5) подтверждают, что распределение Ca, Sr, Cs, La Ce, Sm и Yb действительно близко к нормальному, также к этому списку стоит добавить железо и барий.

Спектр изученных элементов по их значимости в обеспечении жизнедеятельности живых организмов можно разделить на 4 группы (по А.П. Авцыну (Микроэлементозы..., 1991)): эссенциальные, условно эссенциальные, токсичные и малоизученные.

1) Эссенциальные (или жизненно необходимые для живых организмов) – элементы, для которых установлена их исключительная функция в обеспечении жизнедеятельности организмов: Na, Ca, Fe, Co, Zn.

Как было указано ранее, распределение кальция и железа близко к нормальному распределению, натрия, цинка и кобальта в свою очередь близко к логнормальному. Содержание эссенциальных элементов, за исключением кобальта, значительно выше содержания других элементов, так минимальные значения цинка измеряются в десятках, а максимумы таких макроэлементов, как натрий и кальций приходятся на десятки и сотни тысяч мг/кг (рисунок 4.1.2).

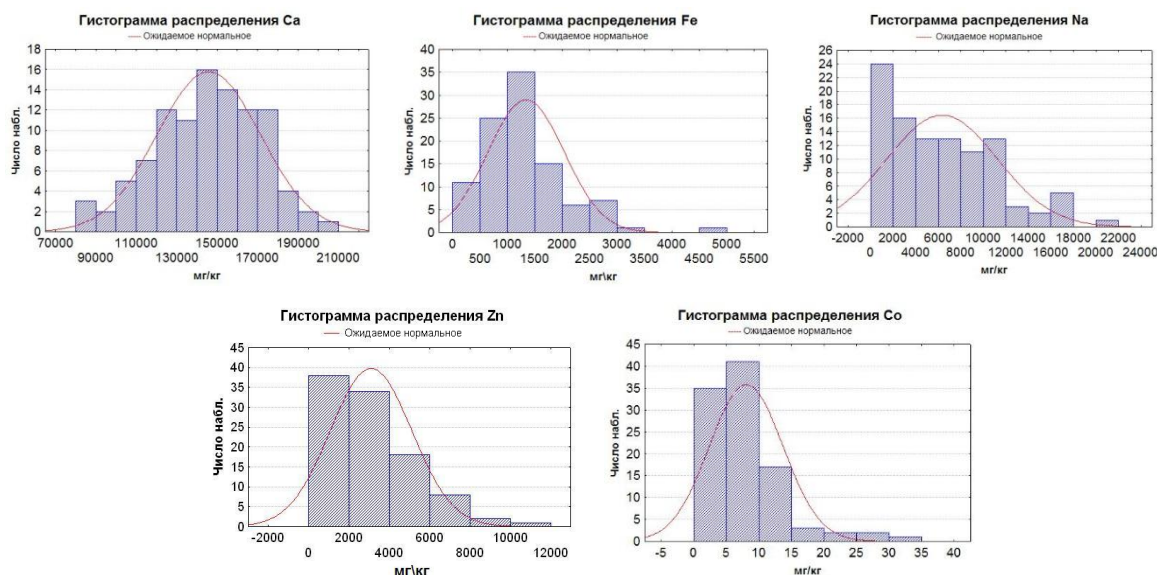


Рисунок 4.1.2 – Гистограммы распределения эссенциальных элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) г. Усть-Каменогорска

Кальций (Ca). Распределение кальция наиболее равномерное из всех изученных элементов, поэтому точки с повышенным относительно среднего содержанием встречаются повсеместно. Содержание кальция колеблется в пределах 84 400-200 500 мг/кг, среднее значение – 145 400 мг/кг. Максимальное же значение отмечается в точке 31, расположенной между терриконами СЦК и золоотвалом №2 УК ТЭЦ. Среднее содержание в живом веществе по А.П. Виноградову составляет 5 000 мг/кг, кларк биосферы по М.А. и М.Ф. Глазовским – 16 000 мг/кг (см. таблицу 1.1), таким образом, даже минимальное значение по городу в 17 и 5 раз соответственно выше этих значений.

Железо (Fe). Содержание колеблется в пределах от 250 до 4 630 мг/кг, среднее значение составляет 1 310 мг/кг. Максимум отмечается в районе Стрелки (точка 81). Повышенные концентрации отмечаются, главным образом, в центральной части города. Среднее содержание железа по А.П. Виноградову составляет 100 мг/кг, кларк биосферы по данным М.А. и М.Ф. Глазовских равняется 22 000 мг/кг, соответственно содержание на изученной территории попадает в диапазон между этими значениями, оно больше среднего содержания в живом веществе, но меньше кларка биосферы.

Натрий (Na). Содержание изменяется в пределах от 150 до 21 540 мг/кг при среднем значении 6 220 мг/кг. Максимальная концентрация натрия наблюдается к югу от Северной промышленной зоны. Основные потоки повышенных концентраций распространяются в северо-западном и юго-восточном направлениях согласно главенствующей розе ветров, а также в северо-восточном направлении. Среднее содержание, полученное А.П. Виноградовым в 1954 году для живого вещества, равняется 200 мг/кг, кларк биосферы для натрия по М.А. и М.Ф. Глазовским (1982 г.) – 19 000 мг/кг. С одной стороны, среднее значение для города в 31 раз больше среднего содержания в живом веществе, а с другой стороны, в 3 раза меньше кларка биосферы.

Цинк (Zn). Разброс содержания цинка от 20 до 10 240 мг/кг, усредненное значение – 3 090 мг/кг. Максимум наблюдается с восточной стороны Северной промышленной зоны, в непосредственной близости от забора (точка № 41), большинство точек опробования с выявленными повышенными содержаниями пространственно расположены вокруг промзоны. Среднее содержание цинка в живом веществе – 5 мг/кг, кларк биосферы, в свою очередь, численно равен 46 мг/кг. Соответственно среднее значение, полученное для данной территории, более чем в 600 раз выше значения, определенного А.П. Виноградовым, а также в 67 раз превышает кларк биосферы. Также следует отметить, что содержание цинка, согласно Кабата-Пендиас А., 1992 (см. таблицу 1.2) является избыточным или же токсичным.

Кобальт (Co). Пределы содержания кобальта – от 2 до 32 мг/кг, среднее значение по городу – 7,7 мг/кг. Максимальное содержание было зафиксировано на левом берегу р. Ульбы, недалеко от СПЗ. Также высокие значения отмечаются в районе золоотвала №1 УК ТЭЦ, КШТ и УККЗ. Среднее содержание, полученное А.П. Виноградовым (0,2 мг/кг) ниже минимального значения на изученной территории, значение кларка (22 мг/кг) в 3 раза выше среднего по городу, но все же ниже зафиксированного максимума. Содержание кобальта в растительности считается нормальным от 0,02 до 1 мг/кг, при грубом переводе в сухое вещество (усредненный по всем пробам коэффициент озоления равен 0,15) средняя концентрация равно 1,16 мг/кг, что выше нормы, но ниже токсичного значения.

Таким образом, среди изученных эссенциальных элементов выявленные содержания кальция и цинка значительно превышают среднее по живому и кларковое значения. При этом цинк содержится в избыточных (токсичных) концентрациях.

2) Условно эссенциальные (другими словами условно жизненно необходимые) – элементы, жизненная необходимость в которых были установлена не для всех изученных организмов: Cr, As, Br.

Распределение всех элементов данной группы можно условно назвать логнормальным (рисунок 4.1.3).

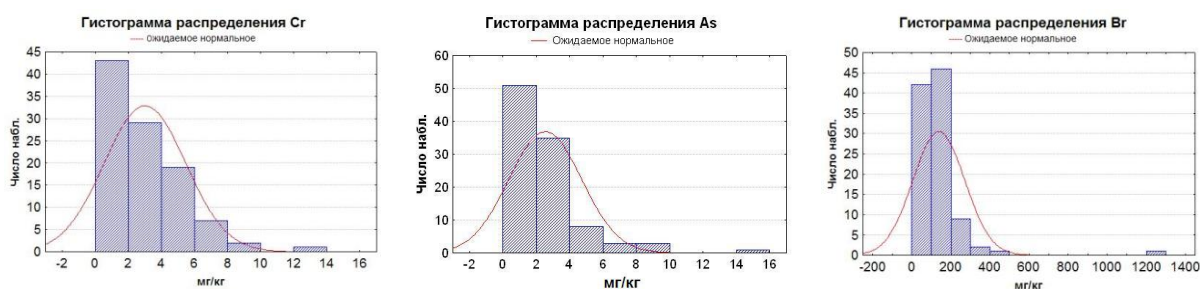


Рисунок 4.1.3 – Гистограммы распределения условно эссенциальных элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) г. Усть-Каменогорска

Хром (Cr). Максимальное, среднее и минимальное содержания хрома на исследуемой территории составляет соответственно 14; 2,9 и 0,22 мг/кг. Максимальное значение было отмечено в непосредственной близости от проходной Ульбинского металлургического завода. Распределение хрома имеет пятнистый характер, наиболее значительный участок повышенных содержаний располагается между городской свалкой ТБО и бывшим складом удобрений и ядохимикатов. Среднее содержание хрома по данным А.П. Виноградова (1954) составляет первые порядки - п мг/кг, кларк биосферы М.А. и М.Ф. Глазовских (1982) – 50 мг/кг. Соответственно среднее содержание хрома на изученной территории имеет тот же порядок, что и среднее для живого вещества, но 17 раз меньше кларка биосферы. При пересчете на сухое вещество, среднее значение хрома ложится в диапазон нормального или достаточного содержания элемента для растений.

Мышьяк (As). Содержание мышьяка на территории города изменяется в пределах от 0,2 до 14,2 мг/кг, при среднем значении 2,5 мг/кг. Значение 14,2 мг/кг было зафиксировано в точке отбора, расположенной недалеко от промышленной зоны в юго-западном направлении. Большинство точек с повышенными содержаниями лежат в северном направлении от промышленной зоны. Для мышьяка среднее содержание в живом веществе составляет 0,3 мг/кг, а кларк биосферы по М.А. и М.Ф. Глазовским – 3

мг/кг. Таким образом, полученное нами среднее значение в 8 раз выше среднего по А.П. Виноградову, но чуть меньше кларка биосферы. Если проводить сравнение по соответствию диапазонам, рассчитанным А. Кабита-Пендиас, то следует отметить, что среднее значение ниже диапазона нормальных содержаний, а максимальное значение, наоборот, выше, но не достигает токсичных значений.

Бром (Br). Содержание брома лежит в пределах 21 - 1 262 мг/кг, среднее значение составляет 129 мг/кг. Максимум был зафиксирован в районе расположения ТМК и Согринской ТЭЦ, на расстоянии 50 метров, все повышенные значения локализуются в том же районе (Согра, ТМК). Среднее содержание брома в золе листьев тополя г. Усть-Каменогорска в 26 раз выше среднего значения в живом веществе (1,5 мг/кг) и в 5 раз превышает кларк биосферы для брома (26 мг/кг).

Среди изученных условно эссенциальных элементов среднее значение превышает кларк биосферы по М.А. и М.Ф. Глазовским только для брома. Избыточного или токсичного содержания элементов данной группы выявлено не было.

3) Токсичные (иногда называются абиогенными) – элементы, которые присутствуют в организме в микро количествах, что может быть обусловлено, например, их слабой реакционной способностью, конкуренцией с эссенциальными элементами, в литературе отмечаются случаи токсического воздействия данных элементов на организм: Be, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, Ta, Au.

Среди элементов данной группы близкое к нормальному распределения показывают цезий и барий. Для Be, Ag, Ta и U характерно крайне неравномерное распределение с резким преобладанием (порядка 80-90%) минимальных значений и несколькими аномально высокими участками (рисунок 4.1.4).

Барий (Ba). В целом отмечается равномерное распределение по территории города в соответствии с нормальным законом. Пределы содержания бария на изучаемой территории – 8-297 мг/кг, при среднем содержании в золе 123 мг/кг. Максимальное содержание бария отмечается в районе комбината шелковых тканей. Значения среднего содержания в живом веществе и кларка биосферы бария близки и составляют соответственно 30 и 36 мг/кг, что в 4 раза меньше среднего значения по территории. Но в то же время даже максимальное значение не достигает токсичного уровня (нормальное содержание определено не было), а точнее в 100 раз меньше него.

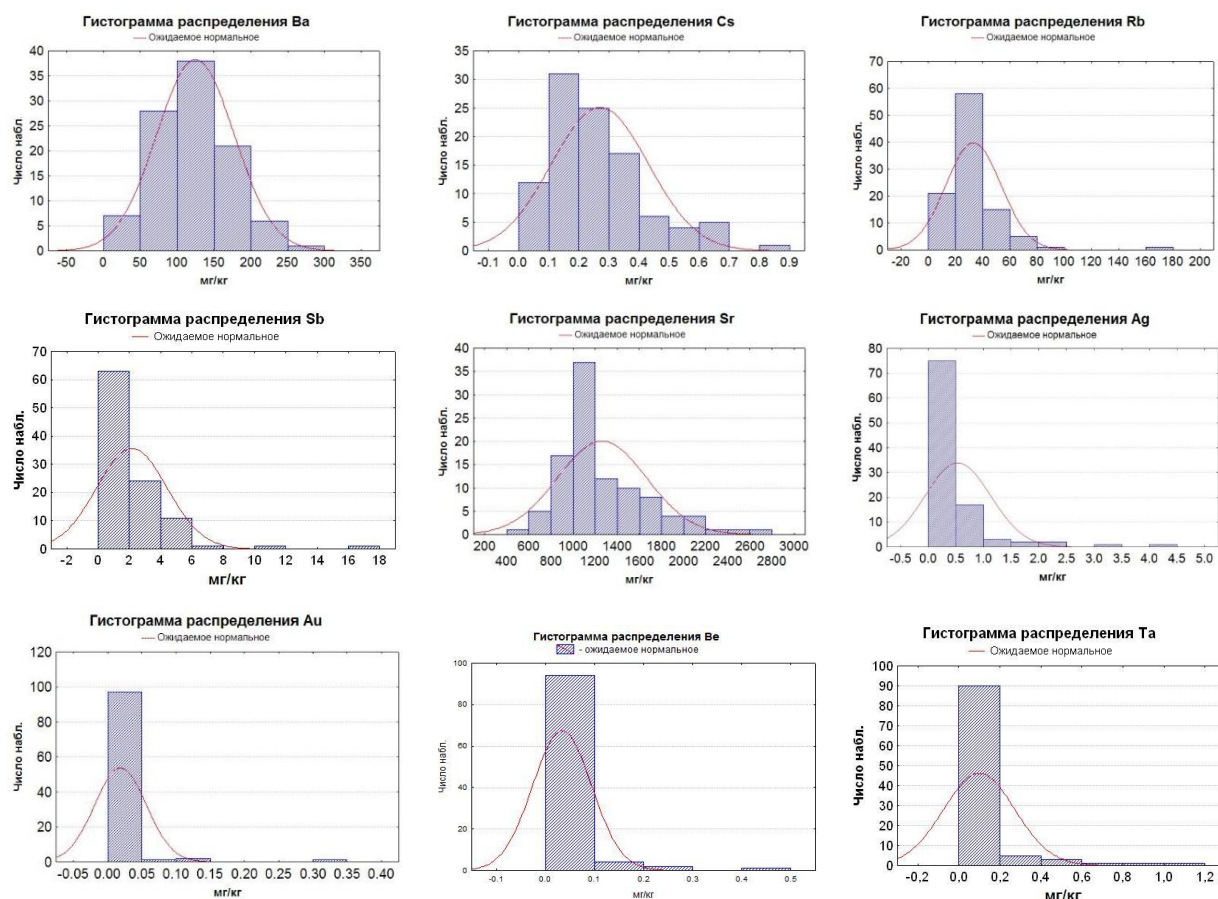


Рисунок 4.1.4 – Гистограммы распределения токсичных элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) г. Усть-Каменогорска

Цезий (Cs). Содержание цезия на территории г. Усть-Каменогорска варьирует в пределах 0,15-0,81 мг/кг, среднее значение по городу равно 0,28 мг/кг. Максимум отмечается на левом берегу р. Ульбы, западнее городской свалки ТБО. Повышенные значения отмечаются в основном в Ульбинском районе. Средняя концентрация цезия в живом веществе (0,1 мг/кг) ниже минимального значения по территории, но при этом максимальное значение в 7 раз меньше кларка биосферы (5,9 мг/кг).

Рубидий (Rb). Содержание изменяется от 11 до 166 мг/кг, а среднее содержание составляет 32 мг/кг. Максимум приходится на точку 22, лежащую между золоотвалами УК ТЭЦ № 2 и № 3, в то же время по розе ветров от СПЗ. Для рубидия среднее содержание в живом веществе составляет 5 мг/кг, а кларк биосферы – 96 мг/кг. Таким образом, полученное нами среднее значение в 6 раз больше среднего по Виноградову, но в 3 раза меньше кларка.

Сурьма (Sb). Содержание сурьмы на исследуемой территории колеблется от 0,1 до 16,3 мг/кг, среднее по городу составляет 2,1 мг/кг. Максимальное содержание отмечается в той же точке, что и для мышьяка (№ 48). Точки с повышенными концентрациями

локализуются вокруг границы Северной промышленной зоны. Кларк биосферы для сурьмы по данным М.А. и М.Ф. Глазовских (1982 г.) составляет 0,25 мг/кг и на порядок ниже среднего по изученной территории. Максимум содержания сурьмы попадает в диапазон достаточного или нормального его содержания в растениях (7-50 мг/кг).

Стронций (Sr). Минимальное и максимальное содержания стронция составляют 523 и 2 637 мг/кг соответственно, при среднем содержании 1 254 мг/кг. Максимальное значение было выявлено в точке возле аэропорта. Повышенные значения отмечаются в северной части города. Среднее содержание в живых организмах составляет 20 мг/кг, кларк биосферы равняется 40 мг/кг. Таким образом, даже минимальное значение на порядок выше усредненных значений Виноградова и Глазовских.

Серебро (Ag). Серебро крайне неравномерно распространено на территории города. Минимальное значение, соответствующее половине предела обнаружения, составляет 0,25 мг/кг. Аномальное значение (4,2 мг/кг) было выявлено в восточном направлении от Северной промышленной зоны, на территории города отмечается еще несколько локальных превышений в юго-западном направлении, а также в районе городской свалки ТБО. Среднее значение для территории г. Усть-Каменогорска равняется 0,5 мг/кг. Кларковое значение, рассчитанное М.А. и М.Ф. Глазовскими для биосферы, составляет 0,05 мг/кг и на порядок меньше полученного среднего. Нормальным считается содержание от 1 до 1,7 мг/кг (А. Кабата-Пендиас, 1992), полученные концентрации в пересчете на сухую массу меньше минимального значения диапазона.

Золото (Au). Распределение золота характеризуется крайней неравномерностью, локальные аномалии отмечаются в Ульбинском (западнее СПЗ) и Октябрьском районах (Стрелка). Содержание золота в золе изменяется в пределах от 0,004 до 0,3 мг/кг, при среднем значении 0,02 мг/кг. Максимальное содержание отмечается в пробе, отобранной к юго-западу от промышленной зоны. Среднее значение золота, рассчитанное М.А. и М.Ф. Глазовскими для биосферы – 0,00069 мг/кг. Из этого следует, что полученное среднее в 29 раз выше кларка биосферы.

Бериллий (Be). Минимальное значение бериллия на пределе его обнаружения – 0,014 мг/кг, при среднем значении 0,03 мг/кг и аномальном максимуме 0,45 мг/кг, которое все же не превышает кларк биосферы по М.А. и М.Ф. Глазовским, рассчитанный в 1982 году и равный 1 мг/кг. Ареол повышенных значений (среднее + 3 стандартные ошибки) пространственно привязан к восточной, северо-восточной сторонам СПЗ, также две точечные аномалии наблюдается к югу от промзоны. Содержание бериллия в пробах, согласно А. Кабата-Пендиас, 1992, является нормальным.

Тантал (Ta). Распределен тантал крайне неравномерно. Выделяется одна локальная аномальная зона вдоль забора с восточной стороны Северной промышленной зоны. Максимальное значение содержания тантала в золе – 1,1 мг/кг, минимальное – 0,01 мг/кг, а среднее – 0,1 мг/кг. Кларк биосферы для тантала равен 1,9 мг/кг, соответственно в 10 раз выше среднего по территории, но ненамного превышает аномальное значение.

Даже минимальные значения стронция, серебра и золота превышают кларковое значение, а также среднее в живом организме в случае со стронцием, для которого оно было рассчитано. При этом следует отметить, что золото и серебро имеют крайне неравномерное распределение с явно выделенными ареалами повышенных концентраций. Бериллий и тантал хоть и характеризуются также крайне неравномерным распределением, но не превышают соответствующих кларков биосферы. Ba, Sb, Ag, Be, для которых были установлены диапазоны нормально и избыточного содержаний, обнаруживаются в содержаниях на уровне нормы (достаточности) или даже ниже нее.

4) Малоизученные – это, как видно из названия, элементы, роль которых в живых организмах мало изучена или не изучена совсем: Sc, лантаноиды, Hf, Th, U.

Соответствие распределения нормальному закону характерно для Ce, Sm, близко к такому же распределению Sc и Yb. Распределение La и Th, в свою очередь, можно условно назвать логнормальным. Наличие аномалий прослеживается на гистограммах Nd и Tb (рисунок 4.1.5).

Церий (Ce). В целом распределение церия можно назвать условно нормальным. Содержание его в золе листьев тополя на территории г. Усть-Каменогорска изменяется в пределах от 0,05 до 5,8 мг/кг, при среднем значении 1,87 мг/кг. Значение 5,8 мг/кг было зафиксировано в точке 65, расположенной на левом берегу р. Ульба, недалеко от свалки бытовых отходов, точки опробования с выявленными повышенными концентрациями локализуются, главным образом, в Ульбинском районе. Кларк биосферы, рассчитанный М.А. и М.Ф. Глазовскими в 1982г. для церия, равен 32 мг/кг, что в 17 раз выше полученного значения.

Самарий (Sm). Распределение самария также близко к нормальному. Его содержание колеблется от 0,01 до 0,36 мг/кг, среднее по городу составляет 0,13 мг/кг. Максимально содержание отмечается в пробе, отобранной южнее золоотвала №3 УК ТЭЦ. Ни среднее содержание в живом веществе, ни кларк биосферы для самария установлены не были.

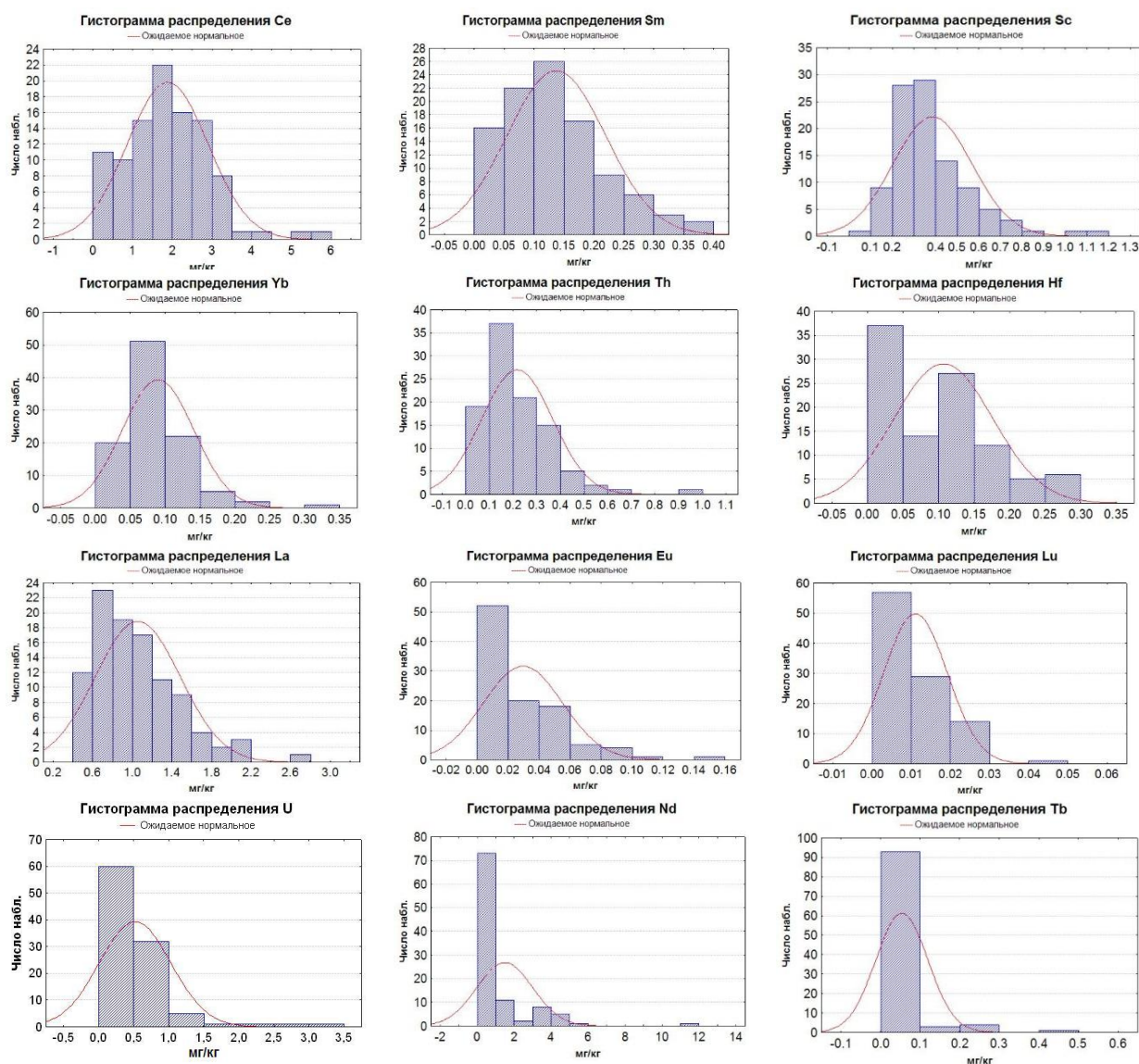


Рисунок 4.1.5. – Гистограммы распределения малоизученных элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) г. Усть-Каменогорска

Скандий (Sc). Содержание варьирует от 0,06 до 1,16 мг/кг, при среднем содержании 0,39 мг/кг. Максимум был зарегистрирован в точке, лежащей к юго-западу от Северной промзоны. Распределение Sc относительно равномерное, с понижением содержания в направлении ТМК. Геохимический кларк биосферы (по М.А. и М.Ф. Глазовским, 1982) для скандия равен 7 мг/кг, что почти в 18 раз выше полученного значения.

Иттербий (Yb). Содержание иттербия в золе листьев тополя черного изменяется от 0,005 до 0,3 мг/кг, при средней концентрации 0,08 мг/кг. Максимальное значение отмечается в точке 74 (район Стрелка), наибольшее количество проб с повышенным содержанием элемента отмечается в северо-западном направлении от Северной промышленной зоны. Кларк биосферы, рассчитанный М.А. и М.Ф. Глазовскими, равен 1,9 мг/кг и в 21 раз превышает рассчитанное среднее значение.

Торий (Th). Содержание тория на исследуемой территории колеблется в пределах от 0,01 до 1 мг/кг при средней концентрации 0,22 мг/кг. В пространственном отношении максимальное значение отмечается в точке южнее северной промышленной зоны, ближе всего к трубам ТЭЦ. Кларк биосферы (7,6 мг/кг) превышает максимальное для изученной территории значение более чем в 34 раза.

Гафний (Hf). Содержание гафния в золе листьев тополя на территории г. Усть-Каменогорска изменяется в пределах от 0,03 до 0,3 мг/кг, при среднем значении 0,11 мг/кг. Значение 0,3 мг/кг было зафиксировано в точке 46, расположенной юго-западнее СПЗ. И данное максимальное значение меньше кларка биосферы (2,5 мг/кг) в 8 раз.

Лантан (La). Распределение лантана близко к логнормальному. Содержание его в золе листьев тополя на исследуемой территории колеблется от 0,4 до 2,8 мг/кг, среднее по городу – 1,05 мг/кг. Максимальное содержание отмечается на левом берегу р. Ульба, недалеко от СПЗ, ареолы повышенных концентраций локализуются в Ульбинском районе. Кларк биосферы (Глазовские М.А. и М.Ф., 1982) для лантана составляет 12 мг/кг, что почти в 12 раз выше полученного значения.

Европий (Eu). Содержание европия в золе листьев тополя черного, произрастающего на территории г. Усть-Каменогорска варьирует от 0,005 до 0,14 мг/кг, среднее содержание составляет 0,03 мг/кг. Максимум европия отмечается в пробе, отобранной между ТМК и золоотвалом №1 Согринской ТЭЦ. Среднее содержание в живом вещества и кларк биосферы европия установлены не были.

Лютеций (Lu). Содержание лютеция изменяется от 0,005 до 0,05 мг/кг, среднее содержание составляет 0,01 мг/кг. Максимум отмечается в точке 73 на правом берегу р. Ульбы, недалеко от места ее впадения в р. Иртыш. Пробы, характеризующие повышенными содержаниями, на территории города распределены относительно равномерно. Глазовскими М.А. и М.Ф. в 1982 году был рассчитан биосферный кларк для лютеция – 0,45 мг/кг, соответственно полученная для данной территории средняя концентрация в 45 раз меньше кларка.

Уран (U). Содержание урана в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска изменяется в широких пределах от 0,008 до 3,2 мг/кг, при среднем значении 0,52 мг/кг. Значение 3,2 мг/кг было зафиксировано восточнее СПЗ, недалеко от проходной УМЗ, в пределах ареола повышенных значений, простирающегося вдоль забора СПЗ. Среднее содержание урана в живом веществе (1954) составляет 0,0п мг/кг, в свою очередь кларк биосферы (1982) – 1,9 мг/кг, соответственно среднее содержание урана на

территории города попадает в интервал между двумя этими значениями, но максимум все же превышает кларк биосферы.

Неодим (Nd). Неодим распространен по территории города крайне неравномерно, выделяются четкие локальные аномалии. Так максимальное значение в 12 мг/кг при среднем по городу 1,12 мг/кг наблюдается у границы восточного забора Северного промышленного узла. Минимальное значение, зарегистрированное на территории города, - 0,45 мг/кг. Кларк биосферы (Глазовские М.А. и М.Ф., 1982) для неодима составляет 16 мг/кг, что в 14 раз превышает полученное среднее значение.

Тербий (Tb). Распределение тербия в листьях тополя черного на территории города характеризуется крайней неравномерностью. Максимальное, среднее и минимальное содержания на исследуемой территории составляют соответственно 0,53; 0,05 и 0,025 мг/кг. Максимальное значение было отмечено восточнее СПЗ, несколько точек с повышенными концентрациями отмечаются в юго-западном направлении и несколько близ полигона ТБО. Кларк биосферы для тербия по данным М.А. и М.Ф. Глазовских (1982) – 0,64 мг/кг, что почти в 13 раз выше среднего значения по городу.

Таким образом, содержание Sc, La, Ce, Nd, Tb, Yb, Lu, Hf, Th в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогрск значительно ниже кларка биосферы по М.А. и М.Ф. Глазовским. Для самария и европия кларк определен не был. Среднее содержание редкоземельных элементов в живом веществе было определено суммарно, это значение (10 мг/кг) также не превышено на данной территории (по сумме средних значений). Ни для одного элемента данной группы не были установлены уровни недостатка, достаточности и избытка, приведенные в работе А. Кабата-Пендиас в 1992 году.

На атомно-абсорбционном спектрометре были произведены измерения содержания Cd и Mg в 20 пробах (10 по каждому из элементов) (таблица 4.1.2). Эти элементы согласно различным классификациям некоторые специалисты относят к условно эссенциальным, другие к токсичным.

Кадмий (Cd). Содержание кадмия варьируется в пределах от 4,5 до 74,6 мг/кг при среднем значении 39,3 мг/кг. Согласно технологической схеме производства ТОО «Казцинк» и имеющимся данным о выбросах и поступлении загрязняющих веществ от отвалов предприятия (Проведение..., 2004; Проект..., 2011) можно предположить, что данное предприятие может являться источником поступления Cd. Так наиболее высокие концентрации отмечаются вблизи восточной и северо-восточной границы Северной промышленной зоны (пробы №№ 34, 36, 41, 54), по мере удаления от промзоны концентрации снижаются. Кларк биосферы для кадмия равен 0,16 мг/кг, что в 246 раз

меньше полученного среднего. Среднее содержание кадмия в сухом веществе согласно классификации А. Кабата-Пендиас попадает в диапазон избыточного его содержания, которое может являться токсичным для растения.

Таблица 4.1.2 – Результаты атомно-абсорбционной спектрометрии золы листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска

Номер пробы	Содержание Cd (мг/кг)	Номер пробы	Содержание Mg (мг/кг)
2	7,7	3	26,5
19	25,5	10	29,9
34	74,6	11	31,4
36	65,4	12	14,8
41	71,1	14	18,4
48	31,5	18	30,2
54	74,6	22	36,5
71	30,3	59	15,5
75	8,2	90	8,3
99	4,5	101	47
Среднее содержание	39,3	Среднее содержание	25,9

Марганец (Mg). Содержание марганца изменяется от 8,3 мг/кг до 47 мг/кг, средняя концентрация – 25,9 мг/кг. При наличии на территории города титано-магниевого комбината логично было бы предположить, что он является источником поступления Mg, но полученные данные этого не подтверждают. Так в непосредственной близости к комбинату (№№ 10, 11, 12, 14) содержание элемента на уровне среднего или ниже него. Максимальная же концентрация отмечается на наибольшем удалении от предприятия. Для выявления источника поступления магния на территории города результатов на данный момент не достаточно. Среднее содержание Mg в живом веществе – 400 мг/кг, кларк биосферы – 9 000 мг/кг, что значительно выше значений полученных для изучаемой территории.

Для характеристики интенсивности биологического накопления химических элементов листьями тополя черного (*Populus nigra* L.) из подстилающих поверхностей (почвы или горных пород) на территории г. Усть-Каменогорска были рассчитаны два типа коэффициентов (по формуле 4, см. главу 3.3): Ax_1 (относительно содержания в верхней континентальной коре по А.Н. Григорьеву, 2009 г.) и Ax_2 (относительно среднего содержания в почве места произрастания, полученного Л. Петровой в рамках дипломной

работы, 2011 г.). По результатам расчетов были построены ряды биологического накопления химических элементов листьями тополя:

$Ax_1 : Zn_{41} - Br_{12} - Ca_4 - Sr = Ag = Au_5 - Sb_3 ;$

$Ax_2 : Br_{24} - Ca_8 - Sr_6 - Zn_3.$

Общими для обоих рядов являются бром, кальций, стронций и цинк. Br, согласно А.И. Перельману, относится к группе энергичного накопления и значение его КБН варьируется от 10п до 100п. Ca, Sr и Zn входят в группу сильного биологического накопления, при этом Ca и Zn, как отмечалось ранее, являются эссенциальными элементами, а Sr может замещать Ca. Большинство остальных элементов при расчете по отношению к почвам города имеют очень низкие КБН - от 0,01 до 0,1 (рисунок 4.1.6). Обращает на себя внимание тот факт, что накопление цинка относительно содержаний в верхней континентальной коре в 14 раз больше, чем относительно почвы. Можно предположить, что цинк, а также золото, серебро и сурьма также, вероятно, накапливаются из почвенных растворов, но из-за высокой загрязненности почв данными элементами это не отражается при расчете усредненного показателя коэффициента биологического поглощения.

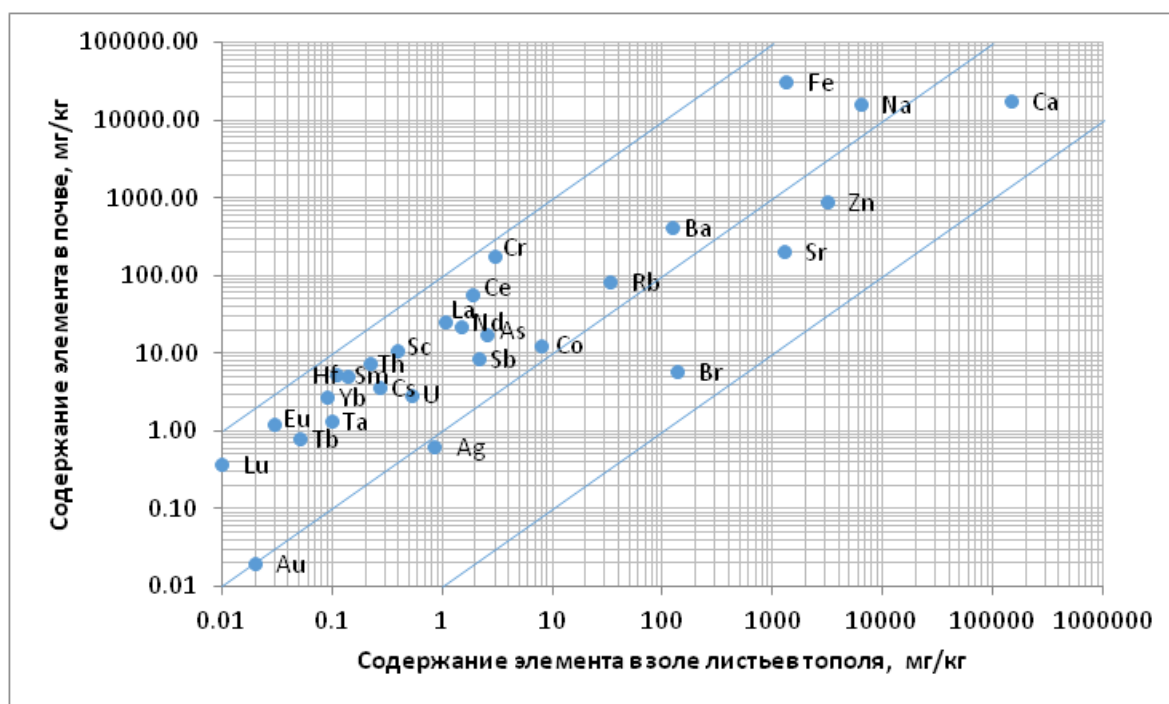


Рисунок 4.1.6 – Отношения содержания элементов в золе листьев тополя к их содержанию в почве на территории г. Усть-Каменогорска

Поэтому мы произвели подсчет КБН относительно почвенных концентраций элементов не по средним значениям, а в каждой точке отдельно. Наибольшее внимание

уделялось расчету показателя для точек отбора в зоне воздействия предприятий СПЗ, наиболее специфичные ряды приведены в таблице 4.1.3.

Таблица 4.1.3 – Ряды биологического накопления химических элементов
в зоне влияния предприятий СПЗ (1-км зона)

Направление от СПЗ	№ точки отбора	Ряд биологического накопления
северо-восток	35	Br ₁₇ -Zn ₁₂ -Ca ₅ -Sr= Sb _{3,2} - Au ₃ - Ag _{1,4}
восток	37	Br ₉₂ - Ag ₉ -Ca ₈ -Zn _{5,3} -Sr ₅ - Au _{1,5} - Ta _{1,2}
	40	Br ₇₁ -Ca ₈ -Zn ₇ -Sr ₅ -U ₂
	42	Zn ₂₅ -Br ₂₁ -Ca ₈ -Sr _{7,7} - Au ₅ - Ag _{4,5} - Sb _{1,4}
юго-восток	55	Br ₉₂ -Sr ₁₁ -Ca ₁₀ - Ag ₉ -Zn ₃
юг	62	Br ₂₂ -Ca ₈ -Zn ₇ -Sr ₆ - Ag ₃ - Au ₂
юго-запад	46	Br ₁₃ -Ca ₉ -Sr ₈ - Au ₇ -Zn ₅ - Ag ₄ - Sb _{1,6}
	47	Au ₁₄ -Br ₁₁ -Ca ₈ -Sr ₅ - Ag _{4,3} -Zn ₄ - Sb _{1,4}

Примечание: жирным шрифтом выделены элементы, предположительно являющиеся специфичными для данной территории, курсивом выделены те из них, отличие для которых является слабо значимым

Во всех рядах стабильно присутствуют бром, кальций, стронций и цинк, но стоит отметить, что в точке 42 (ближайшей к Казцинку) коэффициент для цинка составляет 25 при среднем значении 3, таким образом, его накопление, вероятно, обусловлено не только доступностью для корневой системы и необходимостью в процессе жизнеобеспечения, но также и спецификой производства. В зоне воздействия СПЗ в большей части проб для золота и серебра был получен КБН больше 2, в половине из рядов была отмечена сурьма, но только в одном случае отличие можно признать значимым (более чем в 2 раза). Из всех рядов (101 проба) содержание урана в золе листы больше содержания в почве, что в теории может означать его переход из почвы, только в одной точке, расположенной к востоку от СПЗ. Возможное накопление тантала было зафиксировано также только однажды и тоже в зоне влияния с восточной стороны, но отличие является слабо значимым.

Таким образом, можно предположить, что Br, Ca, Sr поступают в лист из почвенных растворов и имеют природное происхождение, тогда как накопление Zn, Ag, Au и Sb, скорее всего, можно рассматривать как вторичное загрязнение, обусловленное спецификой производства города и переходом компонентов из техногенно загрязненных почв.

С целью установления вероятности поступления химических элементов из атмосферного воздуха было проведено исследование пылеаэрозольных выпадений. Согласно ранее проведенным исследованиям автора (Ялалтдинова, 2011а, б) такие

элементы, как золото, сурьма, мышьяк, цинк, тантал, уран и некоторые редкоземельные элементы концентрируются в пылеаэрозолях на данной территории (таблица 4.1.4), что может указывать на вероятность поступления их на поверхность листа из атмосферного воздуха. Е.Г. Языковым (2006) также было установлено, что геохимической спецификой твердофазных выделений снегового покрова на данной территории является накопление Sb, Ag, Ta, U, Ce, Sc, Co, Fe и Au.

Таблица 4.1.4 – Геохимические ряды ассоциаций элементов в пылеаэрозолях в зоне воздействия Северной промышленной зоны относительно геохимического кларка ноосферы (по М.А. и М.Ф. Глазовским, 1982)

Точка отбора		Геохимический ряд
Ближняя зона	300 м к югу	$\text{Au}_{584} - \text{Sb}_{233} - \text{Zn}_{212} - \text{As}_{22} - \text{Ba}_{15} - \text{U}_4 - \text{Ta}_3 - \text{Cr}_{2,5}$
	300 м к юго-востоку	$\text{Zn}_{420} - \text{Au}_{373} - \text{Sb}_{134} - \text{As}_{18} - \text{Ba}_{14} - \text{U}_2$
	300 м к северу	$\text{Au}_{1122} - \text{Zn}_{525} - \text{Sb}_{293} - \text{As}_{37} - \text{Ba}_{29} - \text{U}_{10} - \text{Ta}_4 - \text{Cr}=\text{La}=\text{Sc}_3 - \text{Tb}=\text{Nd}_{2,5}$
Средняя зона	600 м к юго-западу	$\text{Au}_{564} - \text{Sb}_{276} - \text{Zn}_{263} - \text{As}_{23} - \text{Ba}_{16} - \text{U}_4 - \text{Ta}_3 - \text{Cr}=\text{La}_2$
Дальняя зона	1800 м к юго-востоку	$\text{Au}_{82} - \text{Zn}_{33} - \text{Ba}_{26} - \text{Sb}_{16} - \text{As}_{2,5} - \text{Cr}_2$
	1800 м к северо-западу	$\text{Au}_{197} - \text{Zn}_{108} - \text{Sb}_{99} - \text{Ba}_{25} - \text{As}_{11} - \text{Sc}_5 - \text{Cr}=\text{Sr}_4 - \text{La}=\text{Tb}=\text{Yb}=\text{Nd}_3 - \text{Ce}=\text{Co}_{2,5} - \text{U}_2$

Для пылеаэрозолей также было установлено, что Zn, As, Ag, Sb, Ta, Au, U имеют техногенную природу образования, согласно рассчитанному фактору обогащения (формула 5, рисунок 4.1.7). Кроме того, с помощью электронного микроскопа были сделаны снимки частиц, в которых были обнаружены содержания цинка, свинца, меди, бария, урана и лантаноидов (рисунок 4.1.8). Микровключение сульфатов бария было обнаружено в пробе, отобранной на расстоянии 1800 м к юго-востоку от СПЗ, фотография и спектр частицы Pb представлены из этой же пробы, хотя были обнаружены и в других. Примесь оксидов урана в частице из пробы, отобранной между промзоной и хвостохранилищем УМЗ. В этой же пробе были выявлена Al-Si частица с содержанием лантаноидов. Сферула с содержанием Ti была обнаружена на значительном расстоянии от ТМК, но следовые содержания в ней Mg указывают все же на вероятность того, что ТМК является источником ее поступления. Цинк (иногда с примесью свинца, меди или кадмия) был обнаружен в частицах разных форм и размеров практически во всех пробах.

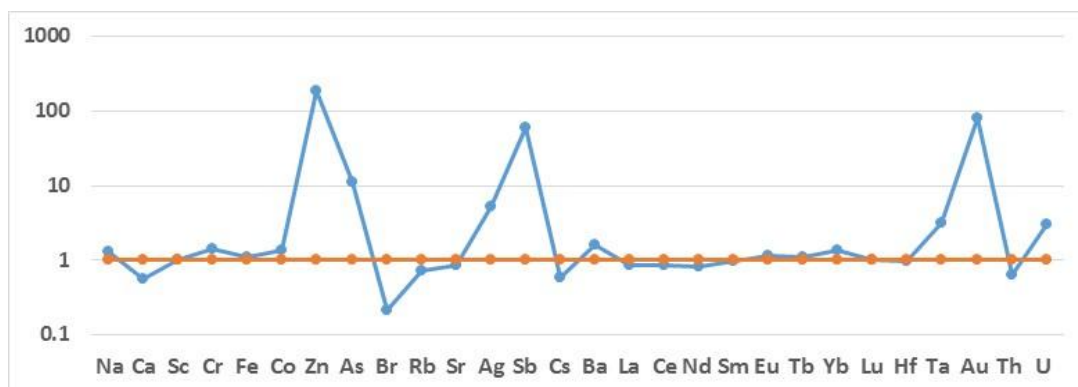


Рисунок 4.1.7 – Литофильные (ниже оси X) и технофильные (выше оси X) элементы в пылеаэрозольной фазе снегового покрова на территории г. Усть-Каменогорска (рассчитанные через фактор обогащения относительно содержания в верхней континентальной коре по Григорьеву, 2009)

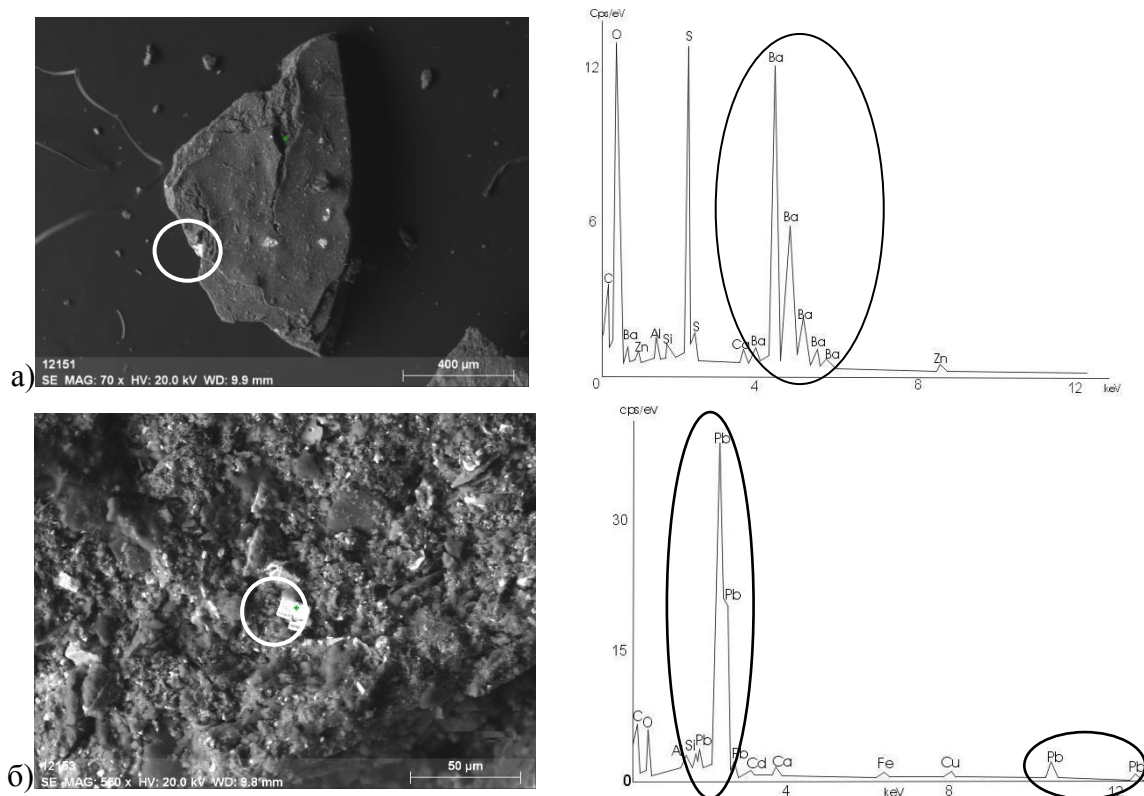
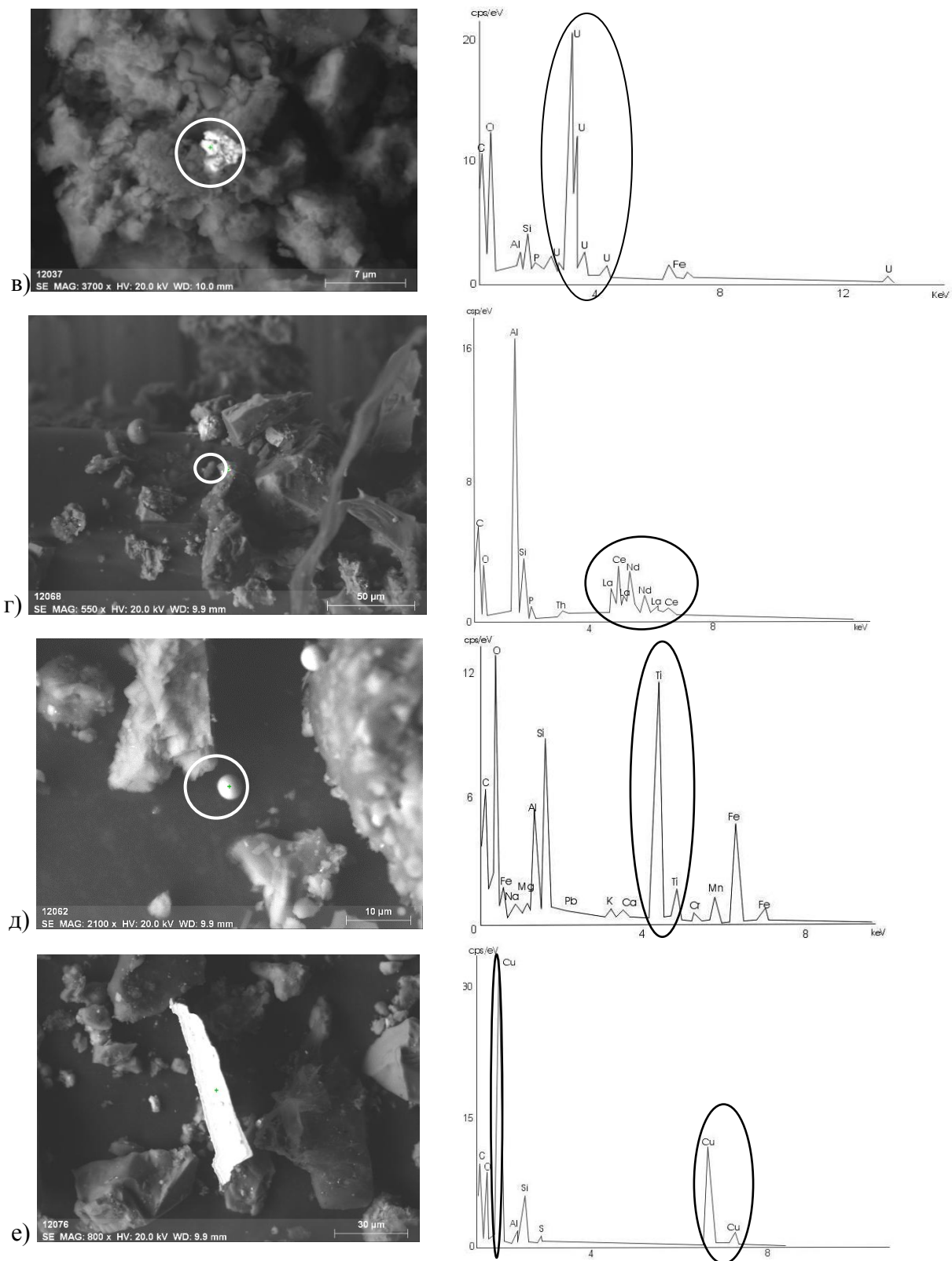


Рисунок 4.1.8 – Результаты изучения пылеаэрозолей под электронным микроскопом с приставкой для микроанализа:

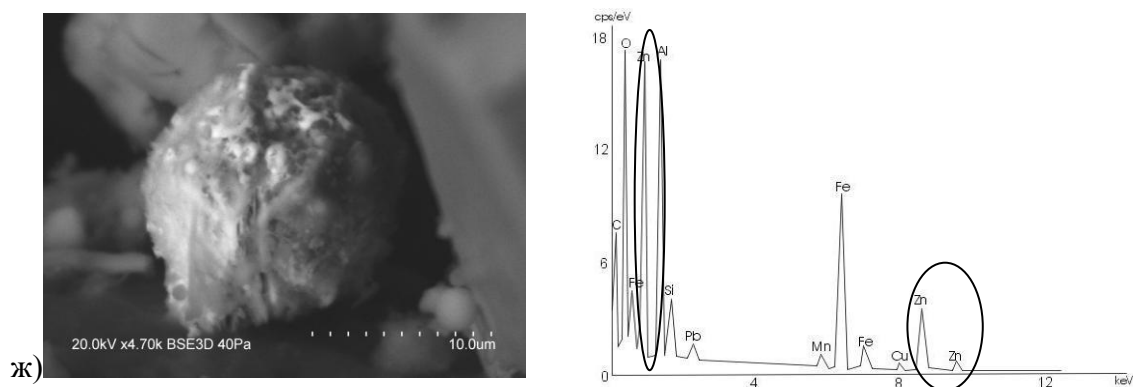
а) микровключения сульфата Ва в алюмосиликатной частице (~41% Ва);

б) частица Pb, возможно, металлического (~55% Pb);



Продолжение рисунка 4.1.8

- в) частица, в составе которой отмечается наличие оксидов урана (~37% U);
- г) Al-Si частица с содержанием лантаноидов (~10% Ce, ~5% La, ~5% Nd);
- д) сферула с содержанием Ti и следовым содержанием Mg (~21% Ti, ~1,2% Mg);
- е) частица Cu, возможно, металлической (~59% Cu);



Окончание рисунка 4.1.8 – ж) Al-Si частица, в составе которой преобладает Zn, отмечаются примеси Fe, Pb, Cu (~24% Zn)

Метод электронной микроскопии также позволяет провести элементное картирование частицы. В качестве примера на рисунке 4.1.9 приведена алюмосиликатная частица с включением цинка. Можно проводить картирование нескольких частиц одновременно, так на рисунке 4.1.10 приведено картирование элементного состава двух частиц с O-Si основой и содержанием Bi, Zn, Pb, Sb, As.

Таким образом, можно сделать вывод о вероятности поступления As, Ba, Cu, Ti, Mg, Pb, RE (La, Ce, Nd), Sb, U, Zn на поверхность листа (с последующим проникновением внутрь или же закреплением на поверхности) из атмосферного воздуха.

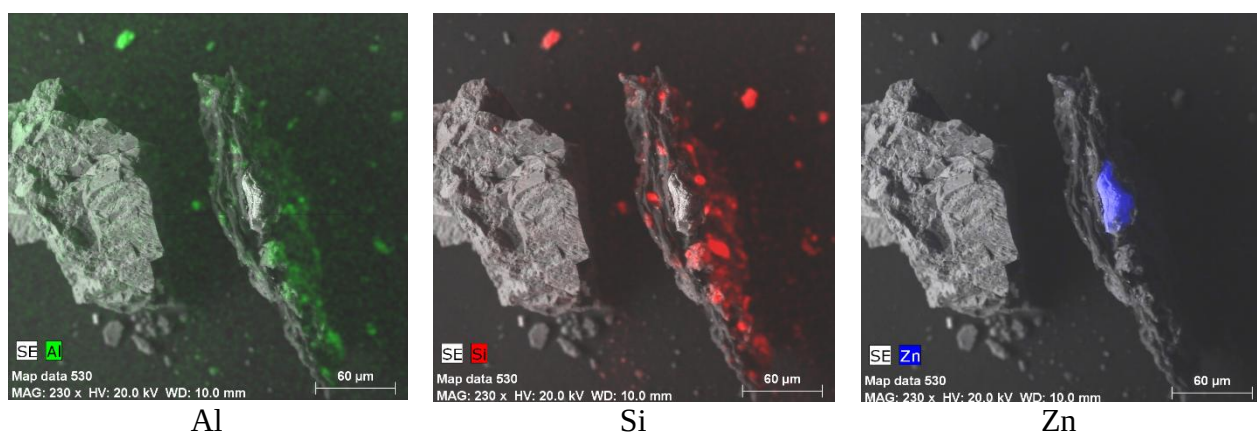
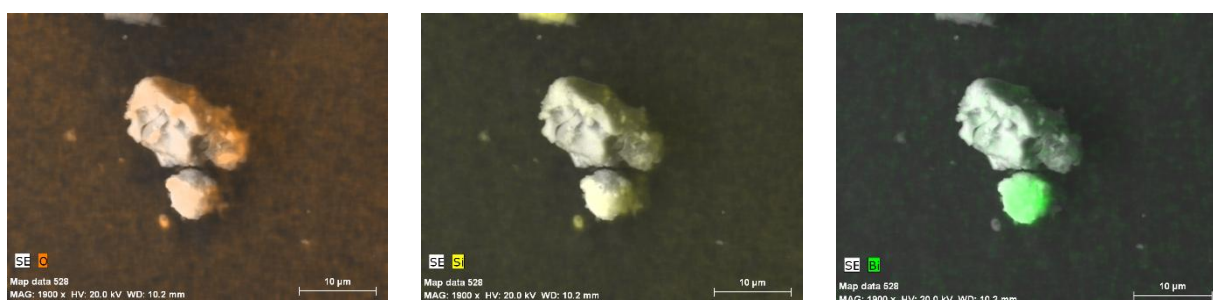


Рисунок 4.1.9 – Элементное картирование алюмосиликатной частицы с включением цинка



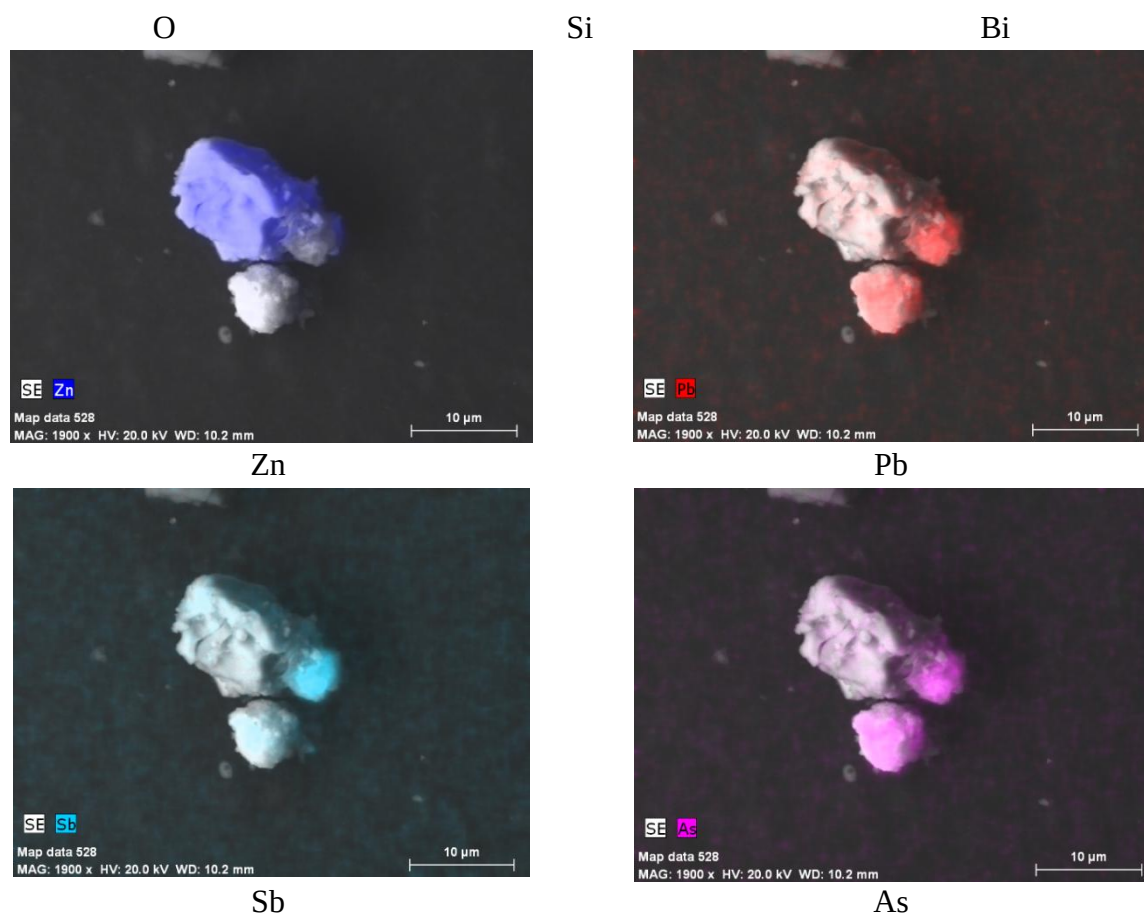


Рисунок 4.1.10 – Картирование элементного состава двух частиц с O-Si основой и содержанием Bi, Zn, Pb, Sb, As

Геохимическая специфика изучаемой территории может быть также отражена через ранговые корреляции. Для территории г. Усть-Каменогорска выделяются следующие сильно значимые корреляции (рисунок 4.1.11). На рисунке показаны парные корреляции с уровнем значимости больше 0,5 при значимости от 0,19. Первая группа ассоциаций может быть объяснена в большей степени природными свойствами химических элементов, тогда как на формирование ассоциаций во второй группе оказывает существенное влияние комплекс промышленных предприятий Северной промышленной зоны (СПЗ).

Из общей таблицы значимости парных корреляций между всеми элементами (таблица 4.1.5) можно видеть, что больше всего сильно и высоко значимых корреляций у La и Sm, при этом 8 элементов (Na, Br, Rb, Cs, Ba, Nd, Eu, Yb) совсем не образует высоко значимых корреляций. Стоит обратить внимание, что как тантал, так и уран высоко значимо коррелируют не только с цинком, но и с сурьмой (возможно, ее поступление от предприятий цветной металлургии - СЦК). В свою очередь сурьма имеет значимые корреляции еще и с Sc, Zn, As, Ag, Au.



Рисунок 4.1.11 – Сильно значимые парные корреляции, характерные для золы листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска (между элементами указаны значения корреляционных связей, связи считаются значимыми при значении больше 0,19)

Таблица 4.1.5 – Таблица значимости парных корреляций между элементами в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска

[illegible]

Примечание: красным цветом показаны незначимые корреляции между элементами, оранжевым – слабо значимые, желтым – значимые, светло-зеленым – высоко значимые, зеленым – сильно значимые.

Проведение факторного анализа (рис. 4.1.12) показало, что элементы, между которыми были установлены парные корреляции, разбиваются на 2 фактора (источника) интенсивного поступления химических элементов в листья тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска. Их можно условно назвать техногенным фактором воздействия предприятий Северной промышленной зоны на ОС (Ta, Zn, Be, U, а также Sb, Ag,) и условно природным фактором (Sc, La, Ce, Fe, Cr, Sm, а также Th, Hf), на что также косвенно указывает равномерность распределения данных элементов по территории города. На первый фактор приходится 13,3%, а на второй – 16,4 %.

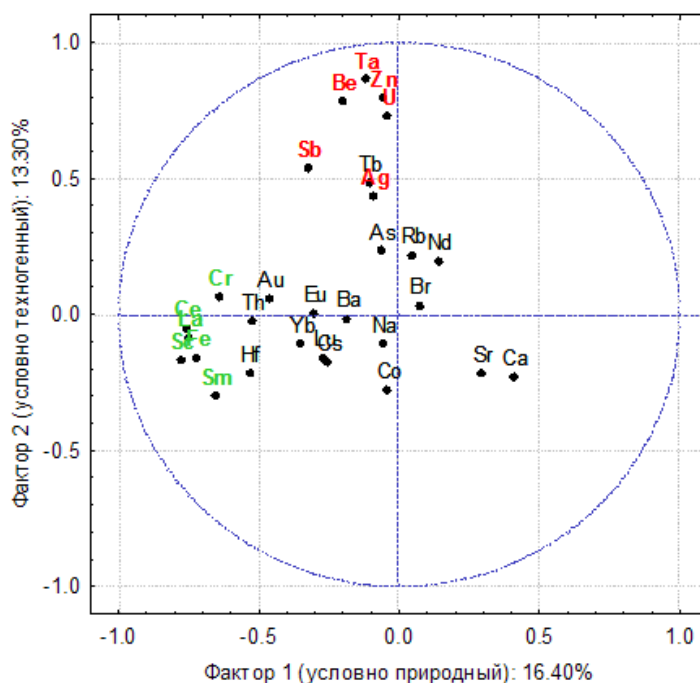


Рисунок 4.1.12 – Круговая диаграмма факторных нагрузок химических элементов, обнаруженных в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска

Выделение техногенного фактора было также проведено с помощью построения тройных диаграмм (рисунок 4.1.13). На тройной диаграмме «уран-торий-редкие земли» видно, что восточнее СПЗ отмечаются высокие уровни урана и редкоземельных элементов при незначительном содержании тория. Из диаграммы «цинк-мышьяк-сурьма» можно сделать вывод, что в этой зоне также велико содержание цинка. А западнее СПЗ, кроме цинка, отмечается повышенный уровень сурьмы. Содержание тантала на большей части

территории находится на уровне предела обнаружения, поэтому на диаграмме «Ta-Sc-Cr» резко выделяются точки с повышенным содержанием тантала в зоне воздействия СПЗ.

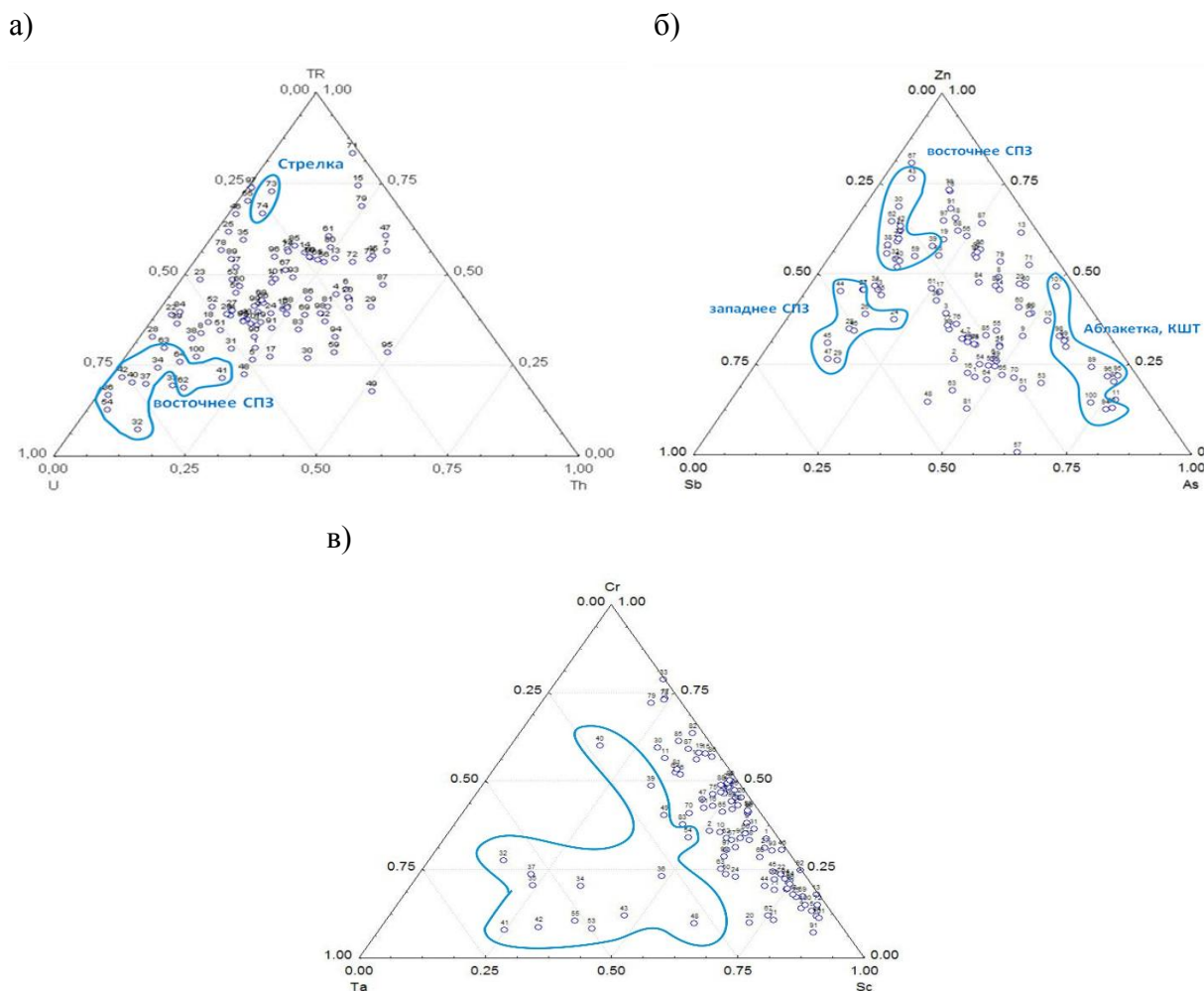


Рисунок 4.1.13 - Отражение техногенного фактора (воздействия предприятий СПЗ) на тройных диаграммах: а) зависимость TR-U-Th; б) Zn-Sb-As; в) Cr-Ta-Sc

Примечание: Голубыми ареолами выделены точки, пространственно относящиеся к одному району, чаще Северной промышленной зоне, но на первых двух диаграммах также выделены другие районы для сравнения.

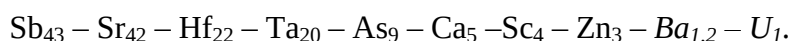
Таким образом, изучение элементного состава золы листьев тополя позволяет выявить геохимические особенности территории: распределение химических элементов, в том числе относительно предполагаемого источника поступления, зависимость поведения одних элементов от других, а также пути поступления данных элементов.

Так, вероятно, As, Ba, Cu, Ti, Mg, Pb, RE (La, Ce, Nd), Sb, U, Zn, поступают из атмосферного воздуха. В то время как Ca, Sr поступают в лист из почвенных растворов и имеют природное происхождение, тогда как накопление Zn, Ag, Au и Sb, скорее всего, можно рассматривать как вторичное загрязнение, обусловленное спецификой производства города и переходом компонентов из техногенно загрязненных почв.

Для территории города характерны сильно значимые корреляции между танталом, ураном, бериллием и цинком (условно техногенный фактор) и скандием, лантаном, церием, самарием, железом, хромом (условно природный фактор воздействия).

4.2 Сравнительная геохимическая характеристика листьев тополей различных территорий

Для выявления региональных геохимических особенностей накопления химических элементов, полученные результаты были сопоставлены с литературными данными и фондовыми материалами. В первую очередь было проведено сравнение с результатами, полученными по совокупности различных видов растений (см. табл. 1.1). По результатам сравнения со средним содержанием в золе растений (по данным, обобщенным Алексеенко, 2000б), был построен следующий биогеохимический ряд:



Накопление бария и урана является незначительным, в то время как Zn, Sc, Ca, As, Ta, Hf, Sr, Sb концентрируются в листьях тополя на территории г. Усть-Каменогорска в повышенных концентрациях. Особое внимание стоит обратить на сурьму, тантал, мышьяк и цинк, поскольку на территории исследования имеются техногенные источники их поступления в окружающую среду. Коэффициент концентрации для кадмия, который было решено не приводить в общем ряду, равен 3930, что, вероятно, указывает на деятельность предприятия цветной металлургии.

На следующем этапе было проведено сравнение с элементным составом «условного растения», рассчитанного Б. Маркертом в 1992 году. Его преимуществом является наличие информации о содержании редких и редкоземельных элементов. Установленная специфика представлена на рисунке 4.2.1. Элементы, коэффициенты концентраций которых на графике расположены выше единицы, считаются накапливающимися, так к ним относятся половина из изученных элементов: Be, Na, Ca, Sc, Co, Zn, As, Br, Sr, Cd, Sb, Ta, Au, Th, U. Обращают на себя внимание 5 элементов (Be, Zn, Cd, Ta, U), превышение содержания которых отмечается более, чем в 8 раз.

Изучение содержания редкоземельных элементов все еще не получило достаточно широкого распространения, поэтому поиск информации об их содержании в высших растениях, в особенности в листьях тополей, было уделено особое внимание (см. таблицу 1.3).

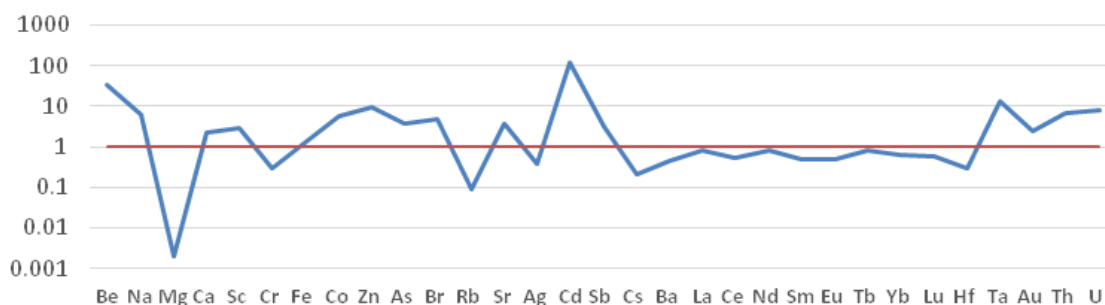


Рисунок 4.2.1 – Диаграмма, отражающая уровни концентрирования элементов в листьях тополя на территории г. Усть-Каменогорска (относительно «условного растения», предложенного Маркертом Б., 1992)

Содержание La, Ce, Tb в тополях города Усть-Каменогорска попадает в диапазоны их содержания, установленные Х.Дж.М. Боуэном (1979 г.) и позднее Б. Маркертом (1996 г.), причем пределы, рассчитанные Боуэном для данных элементов, значительно шире. Содержания Sm и Nd не выходят за пределы диапазона по Маркерту, в то же время ниже содержаний согласно Боуэну. Остальные изученные лантаноиды (Eu, Yb, Lu) содержатся в листьях тополя ниже значений приведенных обоими авторами. Важность изучения содержания и распределения лантаноидов была отмечена Джинговой Р. (Djingova et al., 1995, 2001), ею и коллективом исследователей было проведено их изучение в листьях тополя черного итальянского (*Italica*). При сопоставлении наших результатов с этими данными было установлено, что средние значения по городу Усть-Каменогорску ниже приведенных Р. Джинговой данных, за исключением Lu и Nd, но превышения в их случае незначительное. В то же время все средние концентрации попадают в диапазоны приведенных минимальных-максимальных содержаний.

В четырех упомянутых выше работах также приведена информация о содержании Be, Th и U. Так среднее содержание бериллия ниже данных по Х.Дж.М. Боуэну, но соответствует интервалам по Б. Маркерту и Р. Джинговой (2001). Если же сопоставлять максимальное его содержание, то оно выше максимумов, установленных Боуэном и Маркертом. Среднее содержание урана превышает только среднее, приведенное Р. Джинговой и др. в 2001 году, и соответствует, как и концентрация тория, всем указанным диапазонам.

Нами было проведено изучение территориальной специфики накопления листьев тополя черного г. Усть-Каменогорска относительно содержания химических элементов в листьях тополей, произрастающих на различных территориях (см. рис. 1.1).

Ни в одном из приведенных ранее исследований не производились измерения тантала и гафния, что не позволяет уточнить результаты выявленной их специфичности

для данной территории. Наиболее часто в литературных источниках встречается информация по содержанию Zn, Cd, Pb, Fe, а также Cu, Ni, Cr и Co.

Содержание цинка в листе тополей г. Усть-Каменогорска выше, чем в 20 других исследованиях, на одном уровне с его содержанием в г. Кютахья, Турция, а также в Испании (исследование территории после утечек с шахты). И только одно значение оказалось выше, в пробах, отобранных вблизи свинцово-цинкового завода в Болгарии. Также в этой работе приведены данные, указывающие, что вблизи завода наблюдаются более высокие содержания сурьмы и кадмия, что соответствует нашим результатам. Также отмечаются крайне высокие содержания мышьяка (250 мг/кг, при среднем по г. Усть-Каменогорску – 0,38 мг/кг).

Из данных, с которыми проводилось сравнение, результаты по Оренбуржью (Каракаева и др., 2013) ниже всех остальных результатов, а среднее по тополям селитебных ландшафтов (Алексеев, 2006) почти всегда выше, по крайней мере значительно выше средних по городу Усть-Каменогорску.

Концентрации кальция сопоставимы с его содержанием в тополях Вены и Болгарии. Содержание стронция стабильно выше, чем по результатам других исследований. Кобальт содержится в более высоких концентрациях, чем в Улан-Баторе, Кумертау и Болгарии, но в целом его концентрация попадает в условный диапазон для разных видов, так же как и для хрома. Железо отмечается на том же уровне, что и в Чите, Эквадоре и Аргентине, но выше, чем в Зела-Токате, Вене, Птолеамисе и Софии. Кадмий измерялся в 15 исследованиях, выявленное значение выше литературных данных, за исключением уже упомянутого свинцово-цинкового завода и индустриальной зоны в Западной Анатолии.

Содержание брома выше на данной территории, чем значения, приведенные в литературных источниках. Также имеются данные, подтверждающие, вероятность, поглощения брома из атмосферного воздуха (Paradellis, Paranyotakis, 1980), возможными источниками брома в атмосферном воздухе в свою очередь могут рассматриваться выбросы автотранспорта и/или сжигание угля (Баргальи, 2005).

Из всех материалов, использованных для сопоставления, больше всего элементов (22 из 31) было изучено Р. Джинговой и др. (Djingova et al., 1995) в тополе черном Итальянском.

Кроме того, для сравнительного анализа и выявления специфики накопления химических элементов в золе листьев тополей г. Усть-Каменогорска был привлечен материал, полученный в разные годы на кафедре ГЭГХ ТПУ (Барановская, 2011; Рихванов и др., 2015). Сопоставление по 28 химическим элементам, накапливающимся в листьях

тополя черного на территории 7 российских городов: Асино, Томск, Северск, Колпашево, Краснокаменск, Закаменск, Кызыл - (2006-2013 года отбора, 46 проб) с нашими данными позволило установить, что содержание Na, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, U на территории г. Усть-Каменогорска значимо ($p < 0.05$, для Sr и U $0.001 < p < 0.01$) выше средних значений для 7 городов России (рисунок 4.2.2).

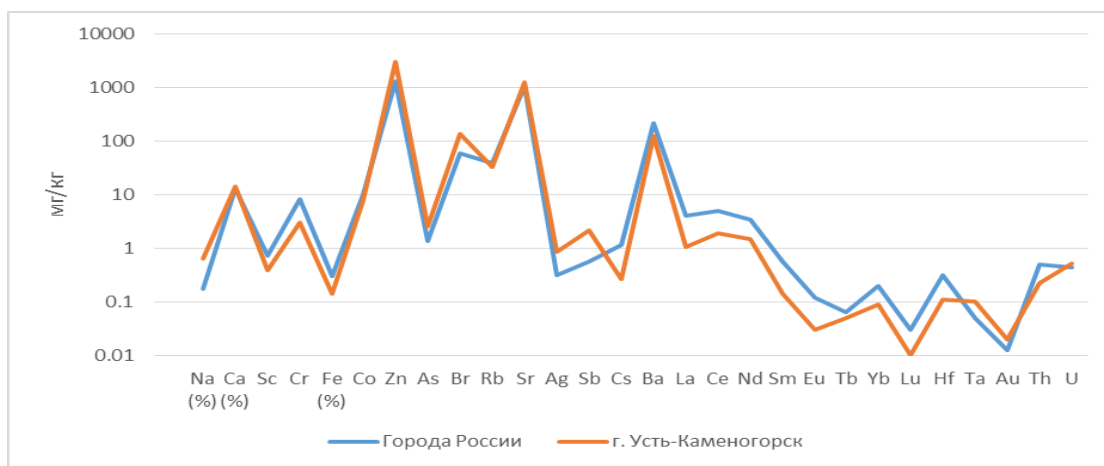


Рисунок 4.2.2 – Диаграмма сравнения элементного состава золы листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска и городов России

Отдельно было проведено сравнение с условно незагрязненной городской, а точнее слабо урбанизированной территорией – г. Асино Томской области, специализирующейся на деревообрабатывающей промышленности. Тополя, произрастающие на урбанизированной территории (г. Усть-Каменогорск), характеризуются повышенным содержанием всех элементов, за исключением Cr. Превышение более чем в 10 раз отмечается для Na, Br, Sr, Sb (рисунок 4.2.3).

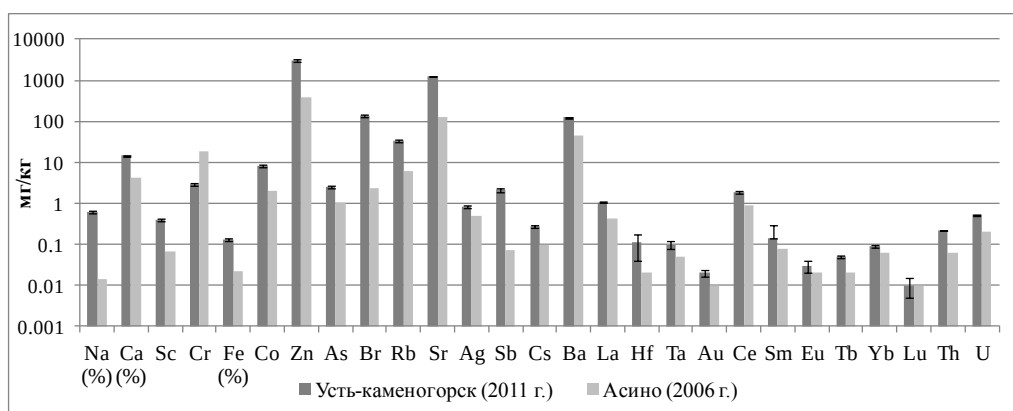


Рисунок 4.2.3 – Сравнительная диаграмма элементного состава золы листьев тополя черного на территории гг. Усть-Каменогорск и Асино

Примечание: столбики погрешностей показывают стандартную ошибку для 95% доверительного интервала

Кроме того, проведен сопоставительный анализ данных с результатами, полученными для территории городов Казахстана. На рисунке 4.2.4 представлены результаты сравнения элементного состава золы листьев тополя черного, произрастающего на территории 5 городов Казахстана: Усть-Каменогорск, Павлодар, Экибастуз, Актюбинск, Тараз (2011, 2013 года отбора, 259 проб).

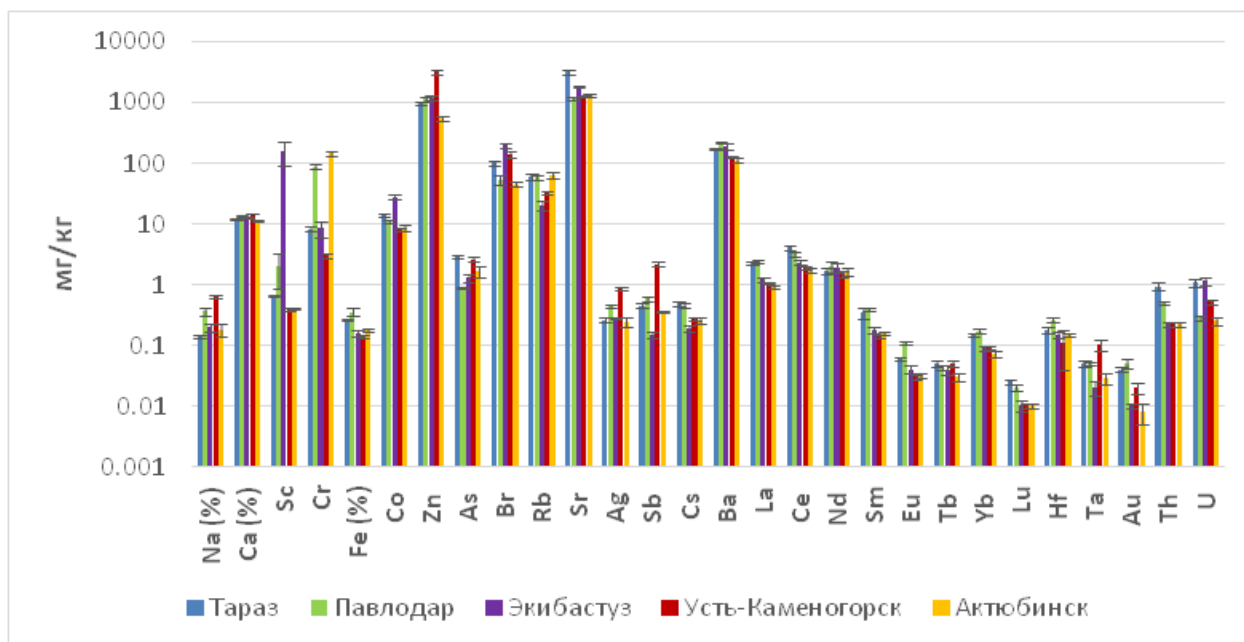


Рисунок 4.2.4 – Элементный состав золы листьев тополя черного 5 городов Казахстана

Примечание: столбики погрешностей показывают стандартную ошибку для 95% доверительного интервала

Относительно других урбанизированных территорий Казахстана, зола листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) из г. Усть-Каменогорска характеризуется повышенным уровнем содержания Na, Ca, Zn, Ag, Sb и Ta ($p < 0.001$, для Ca $p < 0.05$). На территории города имеются предприятия по производству Ta, Zn и Ag.

Сравнение с результатами ранее проведенных на территории города Усть-Каменогорска исследований элементного состава листьев тополей, приведенных в таблице 1.7. Во всех исследованиях было определено содержание цинка, наши данные выше этих результатов. Содержание кадмия в 2 раза выше, чем было описано Галямовой Г.К., но в то же время в 11 раз меньше, чем было установлено Есенжоловой А.Ж. Содержание кобальта совпадает с нашими результатами. Сравнение с результатами Е.Ф. Ковнацкого и В. Сурнина показало снижение содержания Fe, Sr, As, Rb, а также незначительное сокращение концентрации кальция.

Все показатели были сведены в общую таблицу (таблица 4.2.1) и по комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах (всего 7

показателей) была установлена геохимическая специфика: Zn (6), Sb(5), Ag(5), Ta(5), U(4), As(4), Au (3), La(3), Be(2). В скобках возле элемента указано, какое количество раз он повторяется в показателях, бериллий изучался только в двух показателях, но в обоих был выявлен как специфичный для данной территории.

Таблица 4.2.1 – Комплекс биогеохимических показателей для выявления региональной специфики элементного состава листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска

Коэф. вариации > 100%	Ассоциации значимых корреляций, выявленные для золы листьев тополя	Kk>2 Относительно литературных данных (Алексеев, Маркерт, города России)	Kk>2 Относительно данных по Республике Казахстан	Ax> 2 Коэф. Биологического накопления	Kk>2 Концентрирование в пылеаэрозолях (относительно кларка по Глазовским)	Элементы, выявленные в микро-включениях пылеаэрозолей
Be, Ag, Nd, Ta, Au	Cr, Fe, Sc, Zn, Ta, U, La , Ce, Sm	Be, Zn, As, Cd, Ag, Sb, Ta, U	Na, Zn, As, Ag, Sb, Ta	Zn, Br, Sr, Ag, Au, Ca, Sb	Zn, As, Ag, Sb, Hf, La, Nd, Au, Ta, U	Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sb, Bi, Ba, La , Ce, Nd, Pb, Th, U

Таким образом, сравнение полученных результатов с литературными данными и фоновыми материалами позволило установить специфику накопления химических элементов в листьях тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска.

По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах (всего 7 показателей) была установлена геохимическая специфика: Zn, Sb, Ag, Ta, U, As, Au, La, Be.

Вывод: Элементный состав листьев тополя черного является индикатором экологического состояния территории.

Для территории города были установлены сильно значимые корреляции между танталом, ураном, бериллием и цинком (условно техногенный фактор) и скандием, лантаном, церием, самарием, железом, хромом (условно природный фактор воздействия).

По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорск. Приоритетными элементами, из числа 31 изученного, концентрирующимися в листьях тополя являются: Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La.

5 Изучение пространственного распределения химических элементов с целью выявления проявленности промышленных предприятий в биогеохимических полях

5.1 Общие особенности пространственного распределения химических элементов

С целью изучения особенностей пространственного распределения элементов город был условно разделен на 4 района: Ульбинский (район расположения основных источников воздействия); Октябрьский; Согра, Гавань; Аблакетка, Левый берег (районы, где имеются источники загрязнения, но не в такой высокой концентрации) и КШТ (наименее подверженный воздействию антропогенных источников) (Ялалтдинова и др., 2012б). В таблице 5.1.1 приведены средние концентрации элементов по районам города. Так зола листьев тополя в Ульбинском районе, на территории которого функционируют Казцинк и УМЗ, значительно отличается от других районов повышенным содержанием сурьмы и урана. В Октябрьском районе отмечаются повышенные концентрации Fe и Cr, что, вероятно, может быть связано с расположением свалки ТБО в данном районе. Район Согры и Гавани отличается от других районов повышенным содержанием Ca и Br. Район Аблакетки, КШТ и Левого берега в свою очередь за счет отдаленности от крупных действующих предприятий не имеет специфических элементов (рисунок 5.1.1).

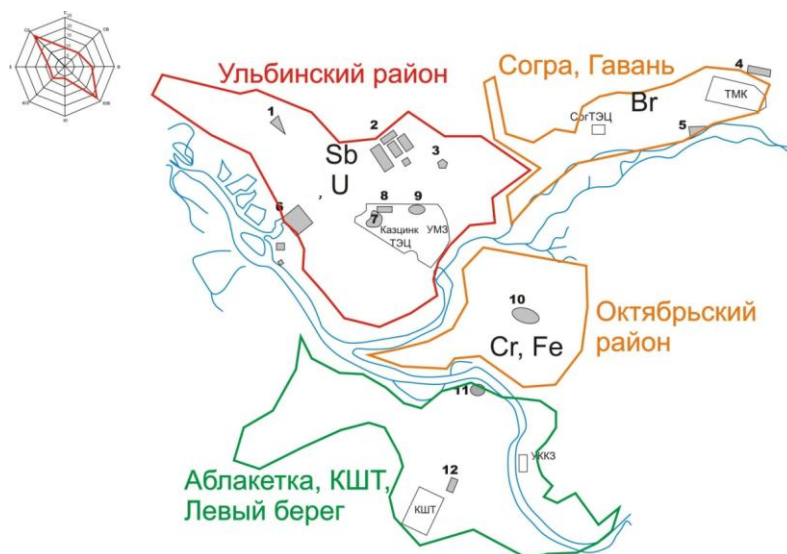
Таблица 5.1.1 - Содержание химических элементов (среднее±стандартная ошибка) в золе листьев тополя черного различных районов г. Усть-Каменогорска, мг/кг

Эл-т	Ульбинский район, включая СПЗ (53 пробы)	Октябрьский район (18 проб)	Согра, Гавань, включая ТМК (15 проб)	Аблакетка, Левый берег, КШТ, Меновное (15 проб)
1	2	3	4	5
Be	0,048±0,01	0,019±0,003	0,018±0,004	0,014
Na (%)	0,72±0,07	0,31±0,1	0,71±0,08	0,6±0,13
Ca (%)	14,4±0,3	13,2±0,6	16,6±0,6	14,7±0,6
Sc	0,4±0,03	0,4±0,04	0,33±0,02	0,37±0,03
Cr	2,7±0,4	4,7±0,6	3±0,5	2,1±0,5
Fe (%)	0,12±0,08	0,2±0,02	0,1±0,09	0,11±0,01
Co	7±0,5	8,3±1,7	6,5±0,7	12,5±2,4
Zn	3779±267	2320±390	3227±584	1436±317
As	2,8±0,4	2,7±0,31	2±0,3	2,1±0,4
Br	122±7	95±14	260±74	114±23
Rb	35±3,3	27±3,5	31,8±4,1	34,2±3,8
Sr	1204±58	1209±89	1493±100	1256±76

Продолжение таблицы 5.1.1

1	2	3	4	5
Ag	0,61±0,08	0,63±0,2	0,3±0,01	0,33±0,02
Sb	3,3±0,36	1,23±0,11	1,1±0,2	0,42±0,06
Cs	0,28±0,02	0,24±0,04	0,2±0,04	0,33±0,05
Ba	130±7,5	118±12,2	127±8	108±17
La	1,1±0,06	1,3±0,13	0,9±0,06	0,8±0,06
Hf	0,1±0,01	0,12±0,02	0,12±0,01	0,1±0,02
Ta	0,14±0,03	0,06±0,01	0,07±0,02	0,03±0,005
Au	0,023±0,007	0,022±0,008	0,007±0,0009	0,01±0,002
Ce	1,95±0,13	2,3±0,26	1,6±0,2	1,33±0,25
Nd	1,56±0,2	1,25±0,23	1,3±0,2	1,6±0,4
Sm	0,13±0,01	0,14±0,02	0,14±0,02	0,14±0,02
Eu	0,03±0,004	0,03±0,005	0,03±0,009	0,02±0,004
Tb	0,05±0,01	0,06±0,02	0,04±0,005	0,06±0,01
Yb	0,1±0,007	0,09±0,02	0,09±0,01	0,06±0,008
Lu	0,011±0,001	0,009±0,002	0,01±0,002	0,013±0,002
Th	0,22±0,02	0,22±0,03	0,21±0,04	0,19±0,03
U	0,7±0,09	0,34±0,05	0,35±0,05	0,32±0,04

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, значительно отличающиеся от других районов ($p < 0,05$), подчеркнуто высоко значимое различие ($p < 0,001$)



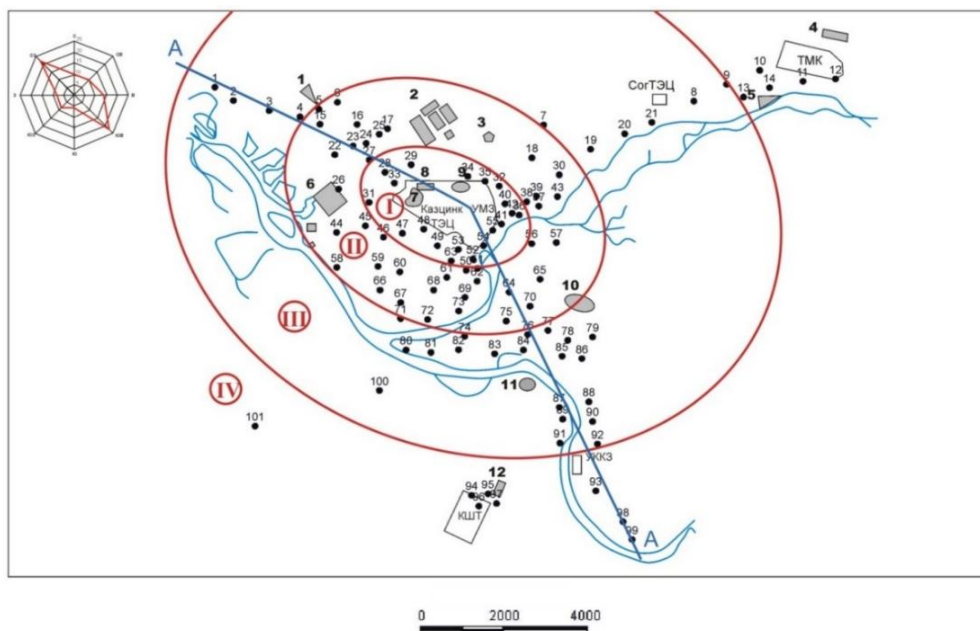
Условные обозначения:

- река; - предприятия; - склады отходов:

1 – золоотвал №3 УК ТЭЦ; 2 – хвостохранилище АО «УМЗ»; 3 – пруд накопитель стоков УМКЗ; 4 – полигон захоронения и шламонакопитель №3 АО «УК ТМК»; 5 – золоотвал №1 Согринской ТЭЦ; 6 – золоотвал №2 УК ТЭЦ; 7 – терриконы АО «Казцинк»; 8 – отвальное поле АО «Казцинк»; 9 – старое хвостохранилище АО «УМЗ»; 10 – городская свалка ТБО; 11 – бывший склад удобрений и ядохимикатов; 12 – пруд накопитель ливневых стоков КШТ (на основе материалов карты Комплексная..., 2005 с дополнениями автора)

Рисунок 5.1.1 – Специфика элементного состава золы листьев тополя черного условно выделенных районов г. Усть-Каменогорска

Для выявления изменения состояния окружающей среды по мере удаления от основного источника загрязнения – СПЗ – город был разделен на 4 условные круговые зоны с условным центром на промплощадке СЦК и соответствующими радиусами: 0,8-2 км, 2-5 км, 5-10 км и более 10 км (рисунок 5.1.2).



Условные обозначения:

• - точка опробования; - река; - предприятия; - склады отходов;

– условные круговые зоны с центром на промплощадке ТОО «Казцинк», радиусы которых соответственно равны 0,8-2, 2-5, 5-10, >10 км;

– условный профиль через СПЗ с северо-запада на юго-восток (с учетом преобладающих направлений ветров);

1 – золоотвал №3 УК ТЭЦ; 2 – хвостохранилище АО «УМЗ»; 3 – пруд накопитель стоков УМКЗ; 4 – полигон захоронения и шламонакопитель №3 АО «УК ТМК»; 5 – золоотвал №1 Согринской ТЭЦ; 6 – золоотвал №2 УК ТЭЦ; 7 – терриконы АО «Казцинк»; 8 – отвальное поле АО «Казцинк»; 9 – старое хвостохранилище АО «УМЗ»; 10 – городская свалка твердых отходов; 11 – бывший склад удобрений и ядохимикатов; 12 – пруд накопитель ливневых стоков КШТ (на основе материалов карты Комплексная..., 2005 с дополнениями автора)

Рисунок 5.1.2 – Карта отбора проб листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска с нанесением условных круговых зон I-IV и профиля А-А

В первую зону попадает промышленная площадка и большая часть санитарно-защитной зоны. Вторая зона включает густонаселенные районы города, административные и культурные центры, а также небольшие промышленные предприятия, городские и технологические пути сообщения. В третью зону включены участки города, расположенные в направлениях ТМК, КШТ, УК ГЭС, станции защита и

аэропорта. Четвертая зона - окраины города, пригороды и районы, примыкающие к ТМК, УК ГЭС, пос. Прапорщиково. Для этих зон были построены геохимические ряды коэффициентов концентраций, рассчитанных относительно данных для «условного растения», предложенного Б. Маркертом в 1992 г. (таблица 5.1.2).

Таблица 5.1.2 – Ассоциации химических элементов в сухой массе листьев тополя черного, произрастающего на территории г. Усть-Каменогорска

Зона (радиус, км)	Характерная ассоциация химических элементов
I зона (0,8-2)	Ta₃₁ – Zn₁₅ – Be₁₃ – U₁₄ – Na_{6,8} – Sb_{6,6} – Th_{6,3} – As_{5,8} – Br_{5,3} – Co_{4,3} – Sr_{3,5} – Au_{3,3} – Sc_{2,4}
II зона (2-5)	Be₁₂ – Ta₁₀ – Zn_{9,2} – Na=U_{6,6} – Th_{6,4} – Co_{5,8} – Br_{4,3} – Sr_{3,6} – Sc=As_{3,2} – Sb₃ – Au_{2,5} – Ca_{2,2}
III зона (5-10)	Be₁₁ – Th=Zn_{7,4} – U_{6,1} – Ta=Na_{5,6} – Co_{5,3} – Sr_{4,5} – Br₄ – As_{3,5} – Sc_{2,9} – Au_{2,6} – Ca_{2,3}
IV зона (>10)	Be₁₁ – Co_{8,8} – Br_{8,6} – Th=Ta_{5,3} – Na₅ – Sr_{4,3} – Zn₄ – U_{3,1} – As_{2,8} – Ca=Sc_{2,5}

По результатам изучения характерных ассоциаций элементов для зон I-IV были выделены две основные группы элементов. К первой относятся элементы условно естественного происхождения, их коэффициенты концентрации не превышают единицу, и незначительно отличаются в разных зонах: Cr, Rb, Ba, Ag, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Hf. Вторую же группу составляют элементы условно техногенного происхождения, коэффициенты концентрации которых во всех рядах превышают единицу и для которых прослеживается явная зависимость уменьшения их значений с увеличением расстояния от предполагаемого источника поступления - Северного промышленного узла (Be, Ta, U, Zn, As, Au, Sb). При этом в целом сокращается количество элементов с коэффициентом концентрации более 5 с 8 до 5 при уменьшении превышения с 6 до примерно 1,5 раз. Относительная концентрация тантала снижается более чем в 6 раз, урана в 4,5 раза, почти в 4 раза для цинка и золота. Также следует отметить присутствие Th и Sc в некоторых концентрационных рядах, а также отмечается значительный уровень аккумуляции Br во всех рядах (Ялалтдинова и др., 2014).

Подобную методику изучения распределения загрязнения по зонам использовал на территории города в 1990 году Ковнацкий Е.Ф. и др. (Ковнацкий и др., 1990) при изучение распределение таких элементов, как Zn, As, Ca, Sr, Fe и Rb в сухой массе (мг/кг). Сопоставление полученных результатов с нашими результатами 2011 года представлено на рисунке 5.1.3, из которого видно, что в целом тенденция сохраняется, но увеличилось содержание цинка, выбросы мышьяка и поступление рубидия в свою очередь сократились довольно значимо.

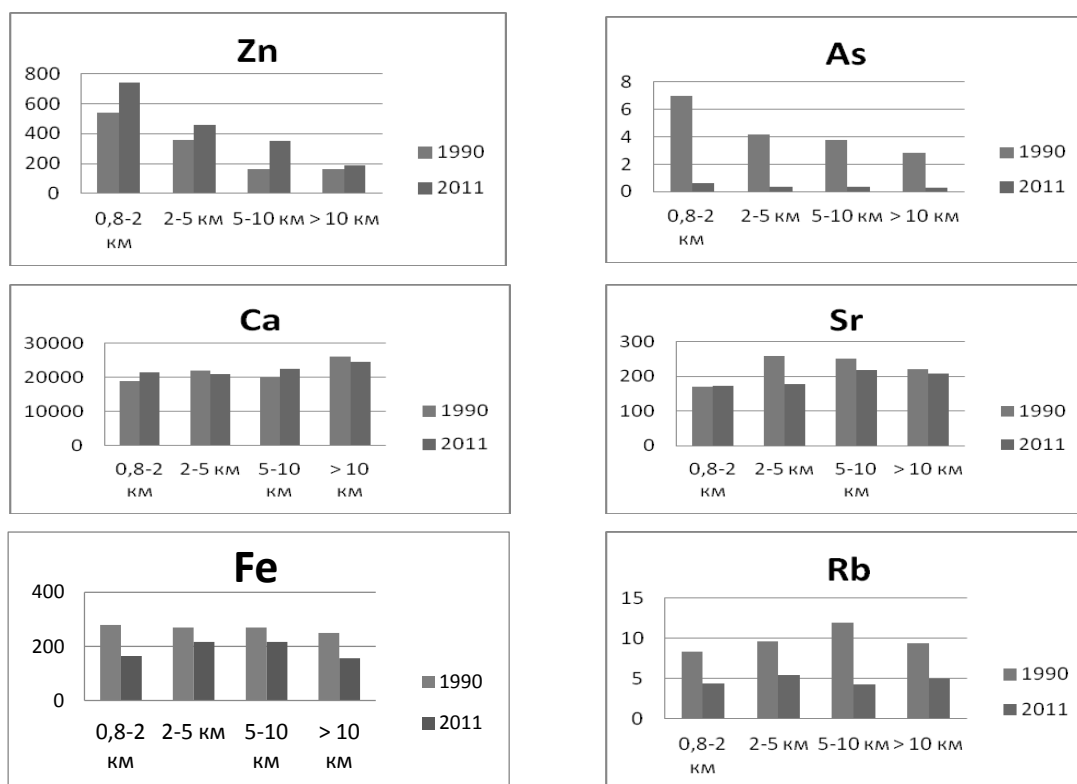


Рисунок 5.1.3 – Сопоставление результатов изучения распределения Zn, As, Ca, Sr, Fe и Rb в листьях тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска в 1990 (Ковнацкий и др., 1990) и 2011 (наши данные) гг. по мере удаления от промплощадки СЦК, мг/кг сухой массы

Также по зонам (ближняя и дальняя зоны), как и в целом по городу были рассмотрены отношения элементов: Th/U, Br/U, La/Ce, La/Yb и легких лантаноидов к тяжелым (La+Ce/Yb+Lu) (таблица 5.1.3).

Таблица 5.1.3 – Индикаторные показатели отношений элементов в сухой массе листьев тополя на территории г. Усть-Каменогорска, в ближней и дальней зонах Северного промышленного узла

	Медианное значение	Min	Max	Ближняя зона СПЗ (< 2 км)	Дальняя зона СПЗ (> 10 км)
Th/U	0,5	0,03	9,6	0,2	0,9
Br/U	255	59	7960	218	808
La/Ce	0,5	0,3	22	0,6	1
La/Yb	13	3,9	56	11	13
La+Ce/Yb+Lu	35	5,4	105	35	25

Медианные значения соответствуют соотношениям для «условного растения», только значение Br/U на данной территории пониженное. Но следует обратить внимание на пространственное распределение и аномальные значения.

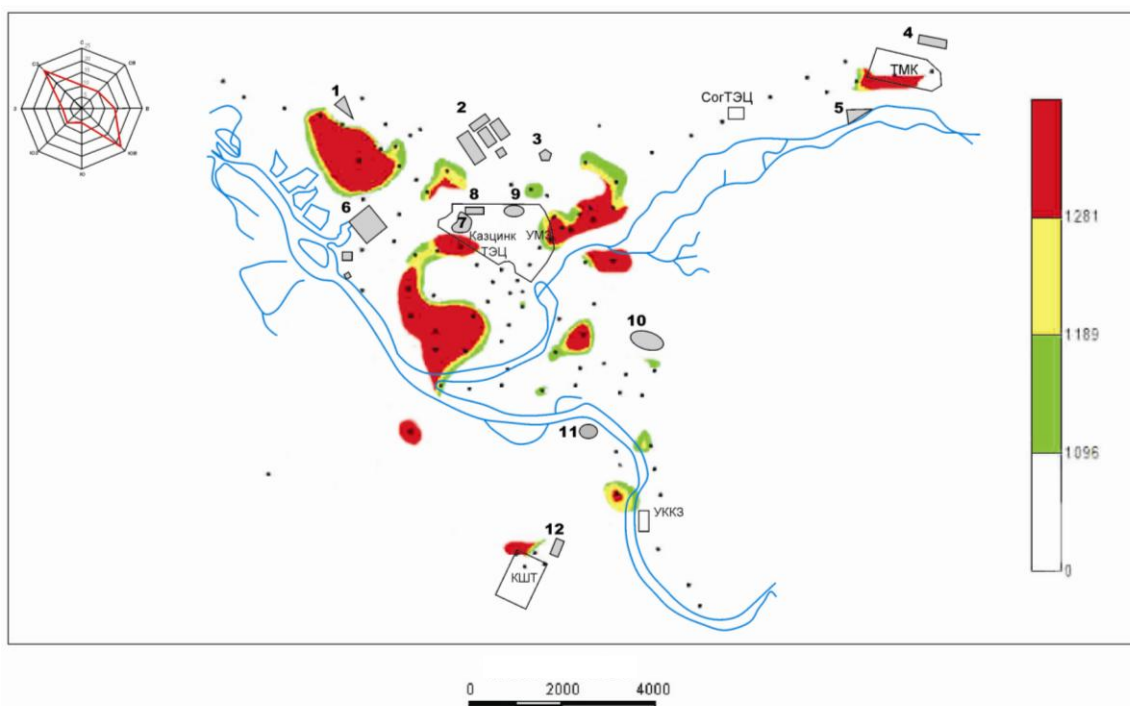
Природные и техногенные аномалии находят отражение в изменении отношения тория к урану в различных природных средах. Так для почв вне зон техногенного воздействия характерно Th/U отношение близкое к 3...4,5, тогда как в зонах техногенной трансформации почв этот показатель становится существенно ниже (Рихванов, 1997). Это в свою очередь приводит к изменению их отношений в живых организмах и является информативным показателем степени техногенной трансформации природной среды. Живое вещество, как отмечал В.И. Вернадский (Вернадский, 1940), выступает концентратором урана. Это утверждение было доказано в работах Н.В. Барановской (Барановская, 2003; Барановская и др., 2005; Барановская, 2009, 2013 и др.). Для «условного» растения это соотношение составляет 0,5. На территории города как в сухом веществе, так и в зольном остатке листьев тополя черного Th/U превышает единицу только в 25 пробах из 101. Подробнее пространственное распределение Th/U отношения будет рассмотрено в подглаве 5.2.

Вблизи СПЗ значение Br/U отношения значимо ниже, чем в дальней зоне (>10 км). Подобные аномалии встречаются в живом веществе на территориях, подверженных влиянию предприятий ядерно-топливного цикла (Барановская, 2003, 2013; Эколого-геохимические..., 2006). На данной территории это изменение происходит как за счет уменьшения содержания урана, так и в связи с ростом содержания брома. Ареолы повышенных значений Br/U фиксируются в районе золоотвалов №3 Усть-Каменогорской ТЭЦ и №1 Согринской ТЭЦ, Титано-магниевого комбината и Комбината шелковых тканей. Аномально высокое значение наблюдается на переходной границе от 2 к 3 зоне к югу от Северного промузла, в районе частной застройки.

Содержание легких лантаноидов в природе больше, чем тяжелых, в то же время церия в природе больше, чем лантана. Ранее было установлено (Барановская, 2003), что отношение La/Ce для многих природных сред, в частности живого вещества, находится на уровне 0,6. В целом это отношение выдерживается на данной территории, хотя отмечается порядка 15 проб, в которых отношение лантана к церию превышает единицу за счет низкого содержания церия. Аномальное отношение (22) наблюдается в дальней зоне вблизи КШТ. Легких лантаноидов больше, чем тяжелых на всей территории, при этом легких лантаноидов больше всего во второй зоне, а меньше всего в четвертой. По величине как $(\text{La}+\text{Ce})/(\text{Yb}+\text{Lu})$, так и La/Yb выделяется локальная зона с максимальными значениями, расположенная по «розе ветров» в юго-восточном направлении относительно северной промзоны. Повышенные отношения отмечаются также в южном направлении, на границе между второй и третьей зонами. Можно сделать предположение о поступлении

этих элементов при переработке и складировании уранового материала, который может быть обогащен редкими землями (Найманбаев, 2008).

Еще одним методом изучения пространственного распределения элементов является построение карты суммарного загрязнения территории (Геохимия..., 1990). Для 26 элементов, за исключением Sm и Eu, для которых не рассчитан кларк биосферы (по М.А. и М.Ф. Глазовским, 1982), был произведен расчет суммарного показателя концентрирования (формула 3) для каждой точки опробования (рисунок 5.1.4).



Условные обозначения:

• - точка опробования; - река; - предприятия; - склады отходов:

1 – золоотвал №3 УК ТЭЦ; 2 – хвостохранилище АО «УМЗ»; 3 – пруд накопитель стоков УККЗ; 4 – полигон захоронения и шламонакопитель №3 АО «УК ТМК»; 5 – золоотвал №1 Согринской ТЭЦ; 6 – золоотвал №2 УК ТЭЦ; 7 – терриконы АО «Казцинк»; 8 – отвальное поле АО «Казцинк»; 9 – старое хвостохранилище АО «УМЗ»; 10 – городская свалка ТБО; 11 – бывший склад удобрений и ядохимикатов; 12 – пруд накопитель ливневых стоков КШТ (на основе материалов карты Комплексная..., 2005 с дополнениями автора)

Рисунок 5.1.4 – Схема пространственного распределения значений суммарного показателя концентрирования элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска

Суммарный показатель концентрирования изменяется в широком диапазоне, при среднем значении 1 096. Градуировка карты-схемы производилась относительно этого значения с учетом стандартной ошибки.

Построенная интеграционная карта еще раз подтверждает, что наибольшее негативное техногенное воздействие оказывается на Ульбинский район. Высокий показатель концентрирования характерен также для территории таких предприятий, как титано-магниевого комбината и комбината шелковых тканей.

Таким образом, при изучении пространственного распределения химических элементов, накапливающихся в листьях тополя черного, были установлены общие закономерности, в том числе то, что наибольшим уровнем загрязнения характеризуется Ульбинский район, в особенности в зоне 0,8-2 км от Северной промышленной зоны.

Медианные значения индикаторных показателей составляют: $La/Ce - 0,5$, $La/Yb - 13$, $La+Ce/Yb+Lu - 35$, $Br/U - 255$, $Th/U - 0,5$.

5.2 Проявленность предприятий Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска в биогеохимических полях

Так наибольший прессинг оказывается на Ульбинский район города, на территории которого функционируют предприятия Северной промышленной зоны: Ульбинский металлургический завод (УМЗ) и свинцово-цинковый комбинат (СЦК).

С целью выявления проявленности данных предприятий в биогеохимических полях были детально изучены особенности пространственного распределения элементов, являющихся частью готовой продукции данных предприятий или содержащихся в исходных рудах. Так Be, Ta и U являются частью готовой продукции УМЗ, Zn, Au и Ag производятся на СЦК, а As и Sb входят в состав руд, хотя также имеется информация о содержании Sb в золошлаковых отходах УК ТЭЦ (см. главу 2).

В первую очередь было изучено поведение элементов вдоль условного профиля, проходящего через центр промышленной зоны с северо-запада на юго-восток, т.е. по направлению главенствующих ветров. Профиль А-А был представлен на рисунке 5.1.2, изменение содержания элементов представлено на рисунке 5.2.1.

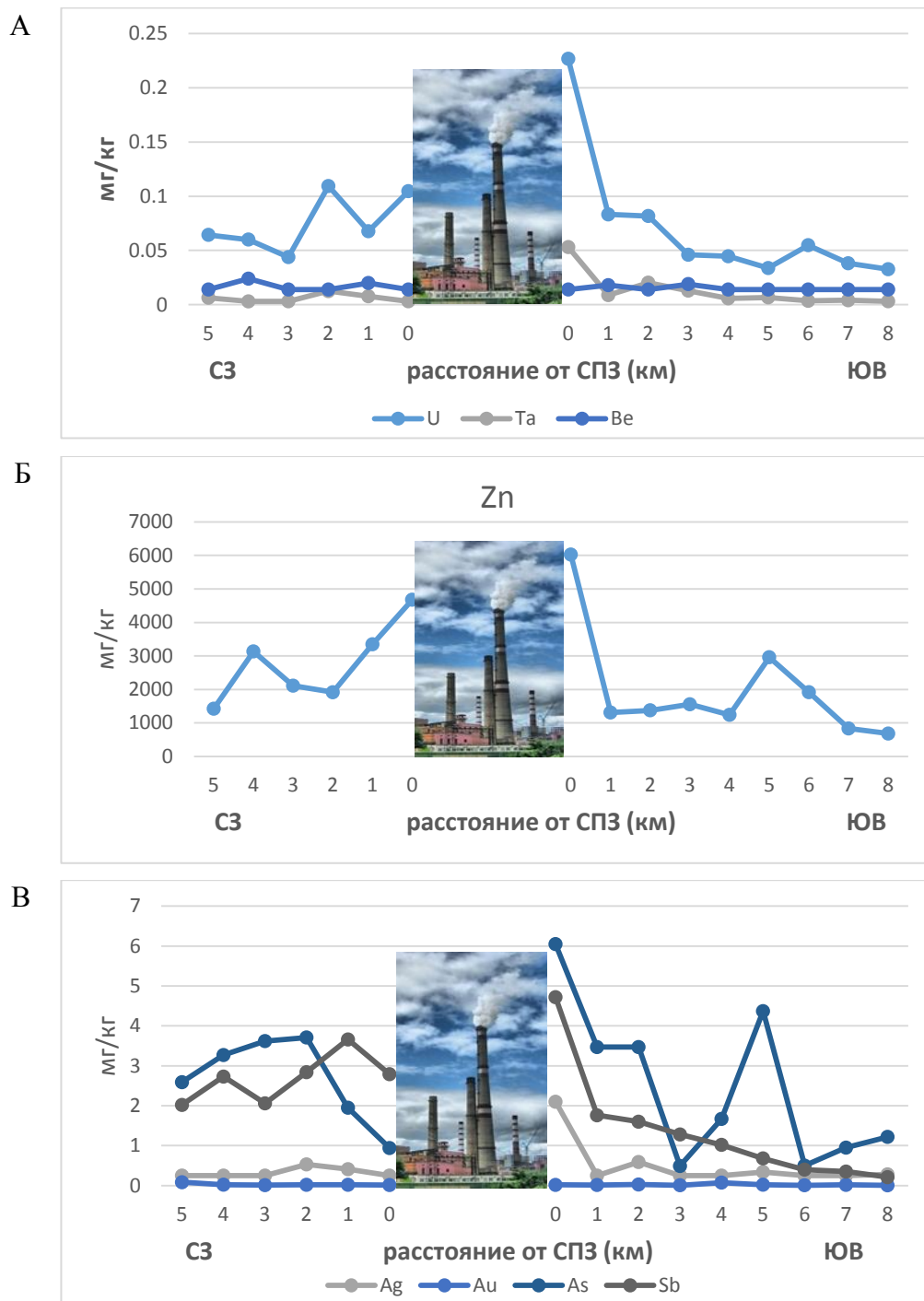


Рисунок 5.2.1 – Изменение содержания элементов в золе листьев тополя черного с изменением расстояния от источника эмиссии (Северной промышленной зоны)

по профилю А-А: А – уран, тантал, бериллий; Б – цинк;

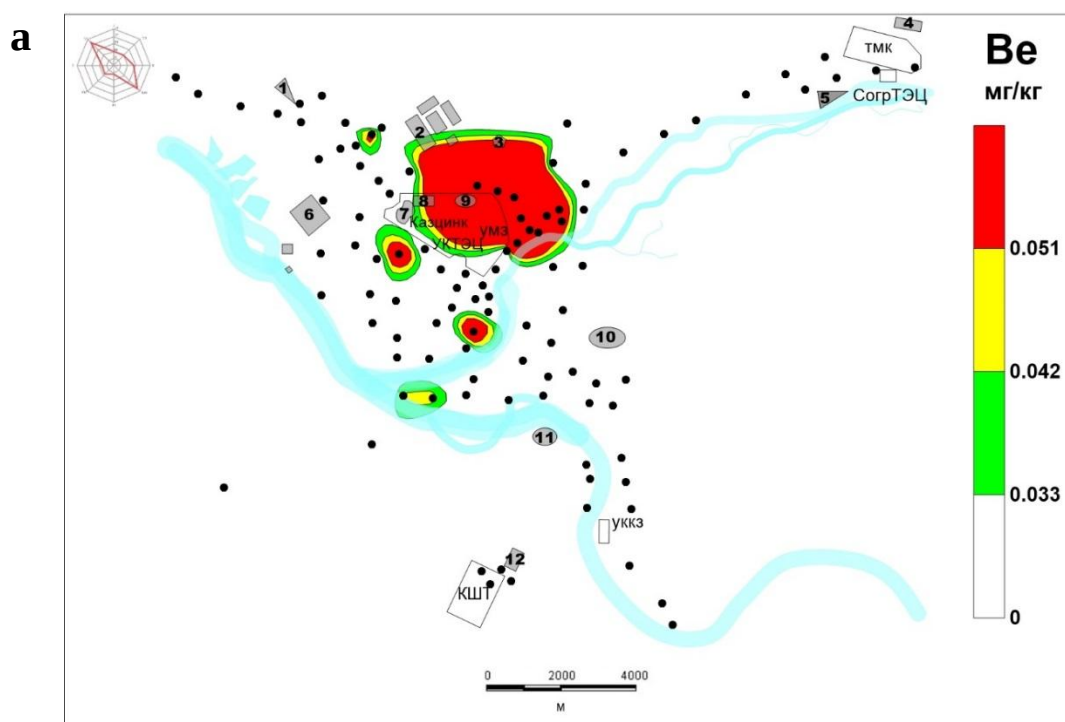
В – серебро, золото, мышьяк и сурьма

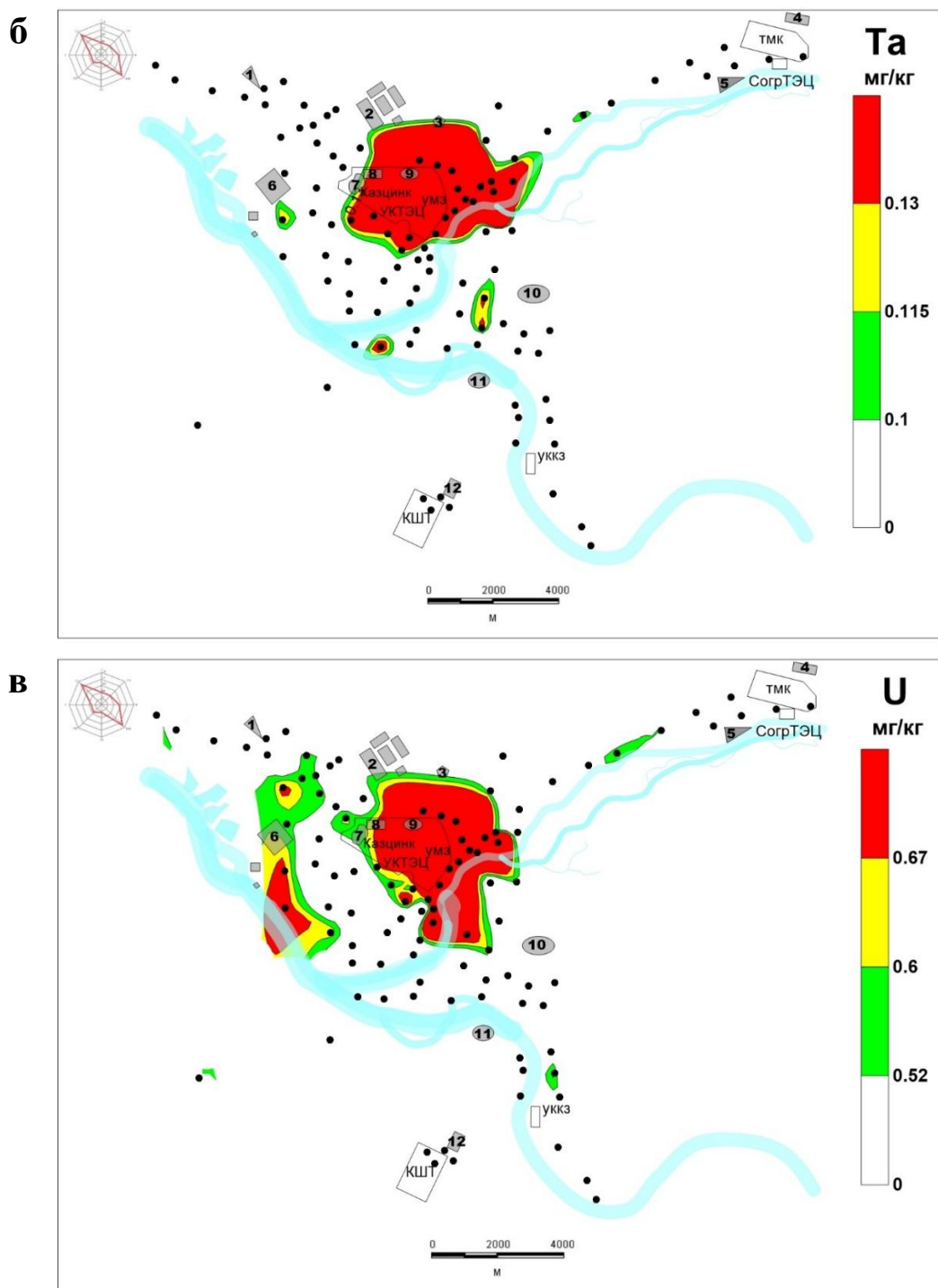
Так содержание цинка и урана уменьшается по мере удаления от промышленной зоны в обоих направлениях. Для тантала, мышьяка, серебра и сурьмы в направлении северо-запада уменьшение проявляется не явно или отсутствует, так, например, для серебра и мышьяка максимум содержания регистрируется на расстоянии 2 км. В юго-

восточном же направлении, как и для U и Zn, максимум отмечается в непосредственной близости к промплощадкам и в целом содержание сокращается по мере удаления. Классический профиль (без всплесков содержаний) в направлении юго-востока отмечается для сурьмы. В распределении бериллия и золота вдоль профиля А-А закономерности не прослеживаются. Но это, вероятно, связано с крайней неравномерностью их распределения, что при выборе отдельных точек при построении профиля не позволяет увидеть тенденцию.

Поэтому следующим шагом стало построение моноэлементных карт распределения элементов. При их построении за аномально высокие для данной территории значения принимались содержания, превышающие средние на три стандартные ошибки, они окрашивались в красный цвет. В свою очередь интервалу от среднего значения до среднее + 1,5 стандартные ошибки присваивался зеленый цвет, а промежуточному между ними – желтый (Ялалтдинова и др., 2012а).

Для бериллия, тантала и урана зона аномальных содержаний приходится на восточную границу СПЗ, к которой ближе всего расположена промышленная площадка УМЗ. Эта зона чуть более вытянута на северо-восток и юг для тантала и на юго-восток для урана по сравнению с бериллием. Для каждого из элементов выделяются также 3-4 точки с повышенными содержаниями на некотором удалении от СПЗ (рисунок 5.2.2).





Условные
обозначения:

- река;
 - точка опробования;
 10 - склады отходов:
- промышленные предприятия:
 СЦК - свинцово-цинковый комбинат "Казцинк";
 УМЗ - Ульбинский металлургический завод;
 ТМК - титано-магний комбинат;
 УК ТЭЦ - Усть-Каменогорская ТЭЦ;
 СогрТЭЦ - Согринская ТЭЦ;
 КШТ - Комбинат шелковых тканей;
 УККЗ - Усть-Каменогорский конденсаторный завод.
- 1 - золоотвал №3 УК ТЭЦ; 2 - хвостохранилище УМЗ;
 3 - пруд-накопитель стоков УККЗ;
 4 - полигон захоронения и шлакоотвал ТМК;
 5 - золоотвал СогрТЭЦ; 6 - золоотвал №2 УК ТЭЦ;
 7 - терриконы СЦК; 8 - отвальное поле СЦК;
 9 - старое хвостохранилище УМЗ;
 10 - муниципальная свалка твердых бытовых отходов;
 11 - бывший склад удобрений и ядохимикатов;
 12 - пруд-накопитель ливневых стоков КШТ.

Рисунок 5.2.2 – Моноэлементные карты распределения элементов, входящих в состав готовой продукции Ульбинского металлургического завода, в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска: а - бериллий, б - тантал, в - уран

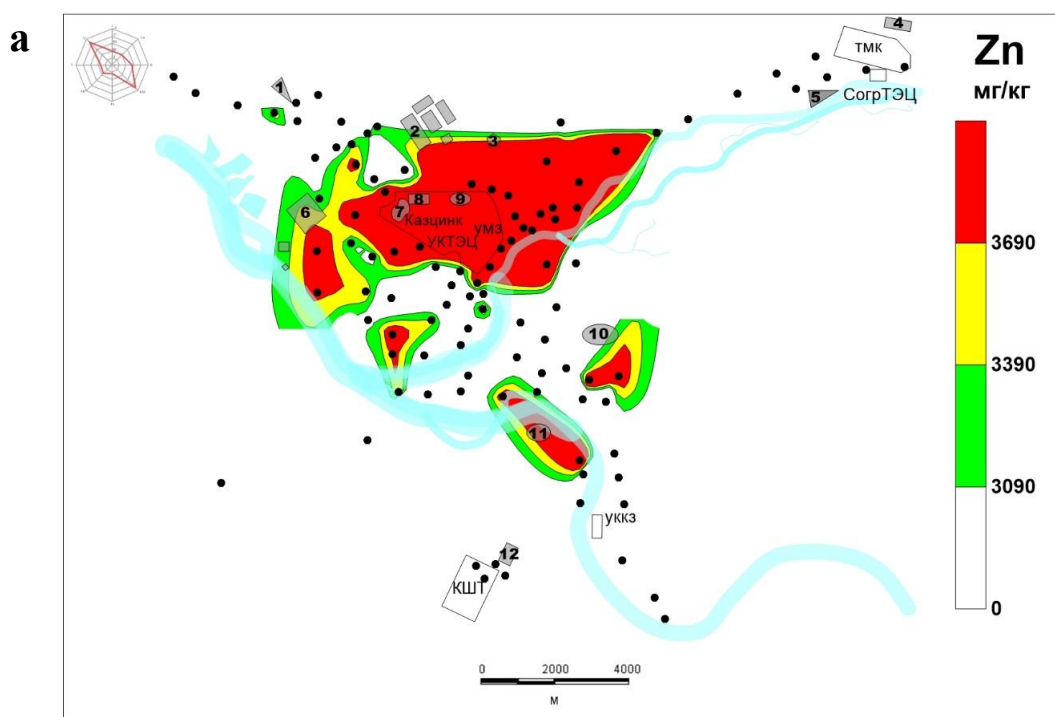
Как и ожидалось, между всеми тремя элементами отмечаются значимые корреляционные связи (таблица 5.2.1), что указывает на единый источник поступления данных элементов в окружающую среду.

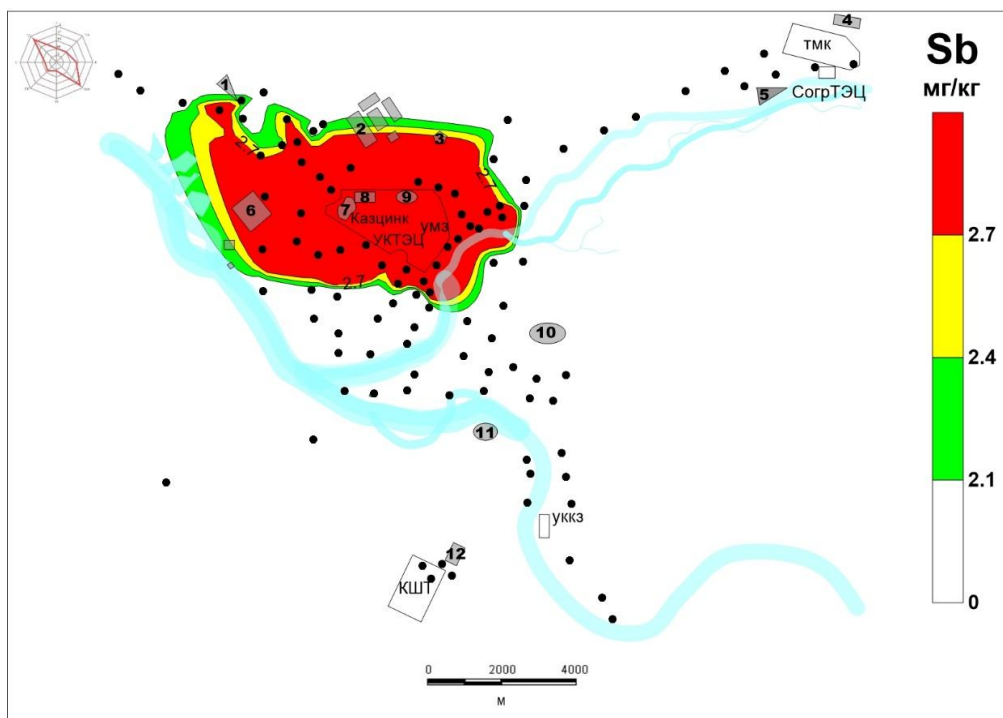
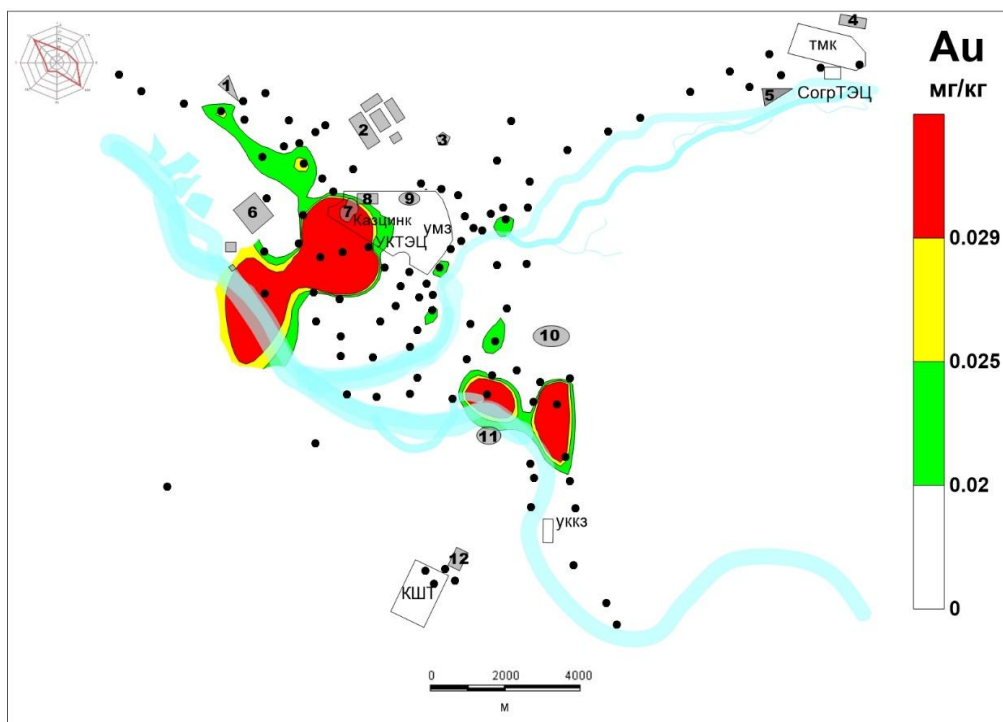
Таблица 5.2.1 – Коэффициенты парной корреляции Спирмена между элементами, входящими в состав готовой продукции Ульбинского металлургического завода

	Be	Ta	U
Be	1.000000		
Ta	0.466325	1.000000	
U	0.303268	0.306111	1.000000

Примечание: жирным шрифтом выделены значимые корреляции при $p < 0,05$

Схематические карты распределения Zn, Sb, Au, Ag, As в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска приведены на рисунке 5.2.3.



6**В**

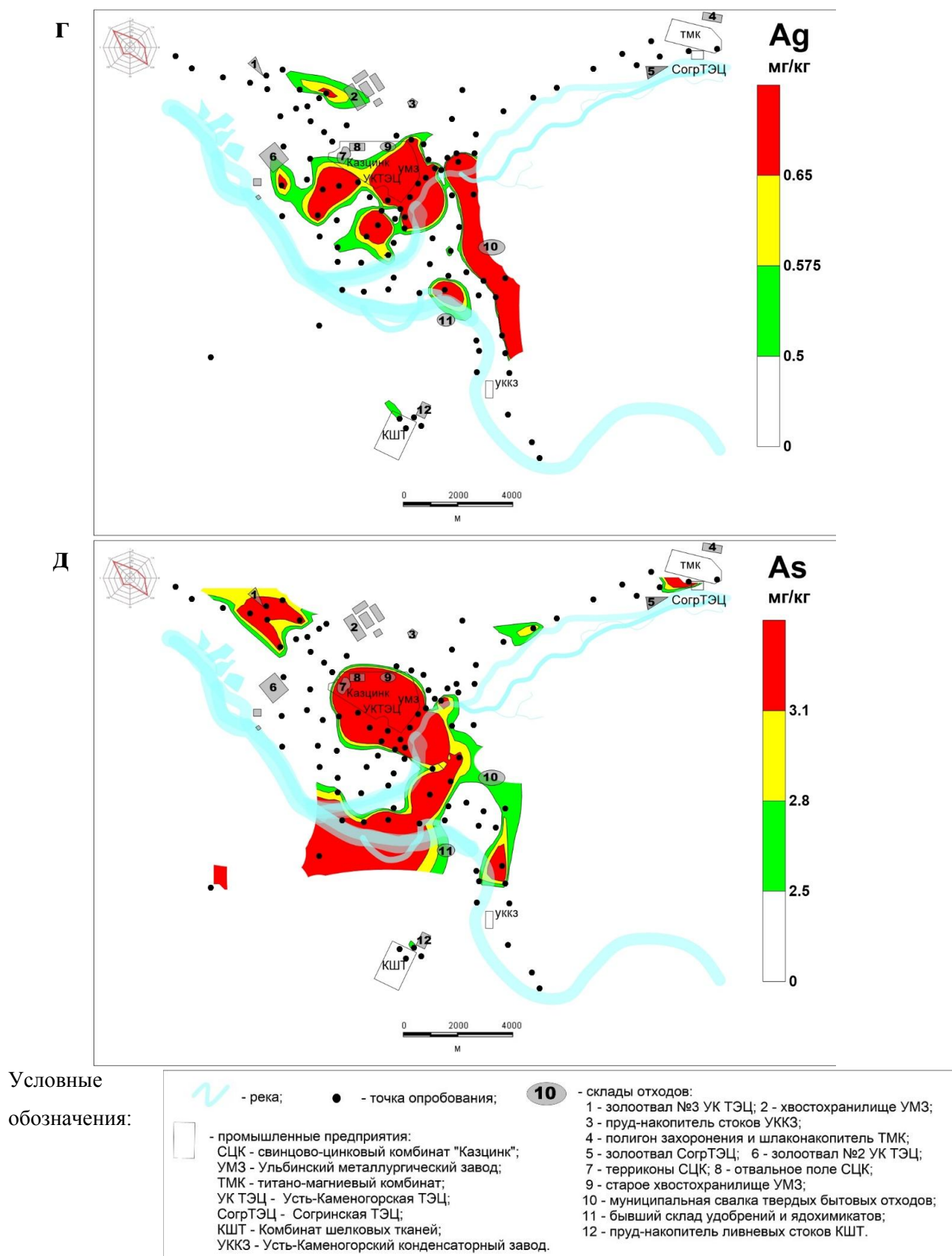


Рис. 5.2.3 – Моноэлементные карты распределения элементов, входящих в состав руд и/или готовой продукции свинцово-цинкового комбината «Казцинк», в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска:
 а - цинк, б - сурьма, в - золото, г - серебро, д - мышьяк

Распределение цинка – основного из элементов готовой продукции СЦК – больше всего совпадает с распределением сурьмы, что также подтверждается высоким коэффициентом корреляции между элементами (табл. 5.2.2). Так для них характерно аномально высокое содержание в Ульбинском районе вокруг СПЗ, ареол цинка чуть более вытянут в северо-восточном направлении, а сурьмы - в северо-западном. Для цинка также отмечается наличие нескольких точек с повышенными концентрациями, пространственно расположенными между свалкой ТБО и бывшим складом удобрений и ядохимикатов. В этом же районе отмечаются аномально высокие содержания золота и серебра.

Таблица 5.2.2 – Коэффициенты парной корреляции Спирмена между элементами, входящими в состав руд и/или готовой продукции свинцово-цинкового комбината

	Zn	Sb	Au	Ag	As
Zn	1.000000				
Sb	0.577132	1.000000			
Au	0.196206	0.445556	1.000000		
Ag	0.279042	0.289218	0.223018	1.000000	
As	-0.011029	0.186195	0.159713	0.094223	1.000000

Примечание: жирным шрифтом выделены значимые корреляции при $p < 0,05$

Основной ареол повышенных концентраций золота расположен к западу – юго-западу от промзоны, со стороны расположения промплощадки, а также терриконов и отвального поля СЦК. Распределение серебра имеет более пятнистый характер, ареолы локализуются как на юго-западе, юго-востоке, юге, также имеется одна точка на севере относительно Северной промзоны. Между Zn, Sb, Ag и Au были установлены значимые корреляционные связи.

Более неоднозначное распределение имеет мышьяк. С одной стороны, как и для других элементов, один из ареолов приурочен к промышленной зоне, с другой стороны, единичные точки с повышенным содержанием встречаются и на удалении от нее, например, в районе титано-магниевого комбината. В то же время между мышьяком и остальными элементами не было установлено значимых ранговых корреляций, хотя для мышьяка и сурьмы связи все же являются слабо значимыми.

Как уже упоминалось в главе 5.1, Th/U отношение является индикаторным для выявления техногенных аномалий, особенно при наличии на территории предприятий ядерно-энергетического комплекса или связанных с производством урана. На территории города Усть-Каменогорска как в сухом веществе, так и в зольном остатке листьев тополя

черного Th/U превышает единицу только в 25 пробах из 101, что указывает на повышенные уровни поступления урана в окружающую среду и накопление его живым веществом. При этом минимальные значения (от 0,05 до 0,5) отмечаются возле границы Северной промышленной зоны (рисунок 5.2.4). Такой характер пространственного расположения низких значений Th/U, совпадающий с максимальным накоплением урана в листьях по данным моноэлементной карты его распределения, с высокой вероятностью подтверждает, что источником поступления урана в окружающую среду является Ульбинский металлургический завод.

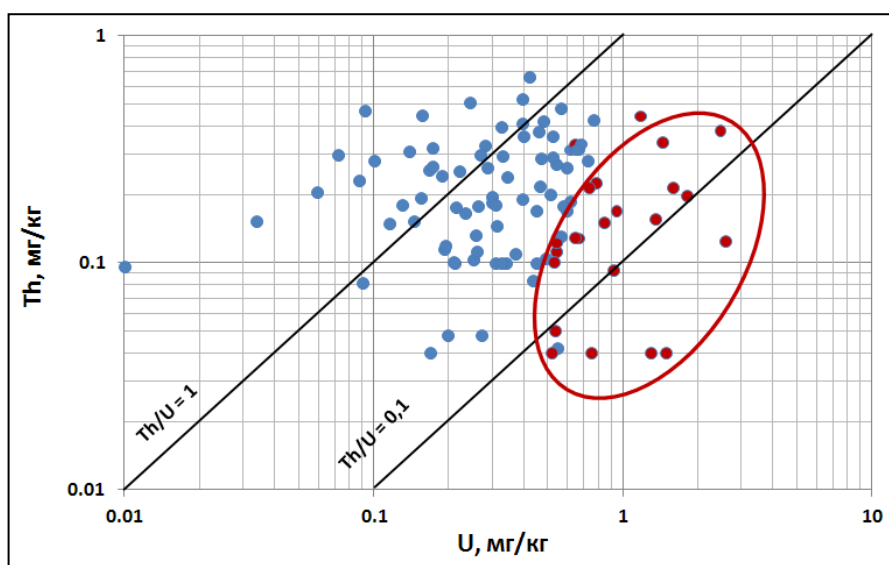


Рисунок 5.2.4 – Th/U в сухом веществе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска (точки, окрашенные в красный и обведенные красным ареолом – пробы, отобранные вблизи Северной промышленной зоны)

Более того по результатам f-радиографии было установлено, что по мере приближения к Ульбинскому металлургическому комбинату не только увеличивается концентрация урана и уменьшается величина торий уранового отношения, но также увеличивается плотность треков от осколков вынужденного деления радионуклидов на единицу площади и количество микровключений делящихся радионуклидов высокой плотности, так называемых «звезд» (рисунок 5.2.5).

В листьях тополя черного, произраставшего в непосредственной близости к УМЗ, было зафиксировано обилие звезд и треков от осколков деления (предположительно U). В пробе было зафиксировано 28 скоплений различной степени интенсивности, в остальной части пробы в целом распределение относительно равномерное с высокой плотностью треков (рисунок 5.2.6)

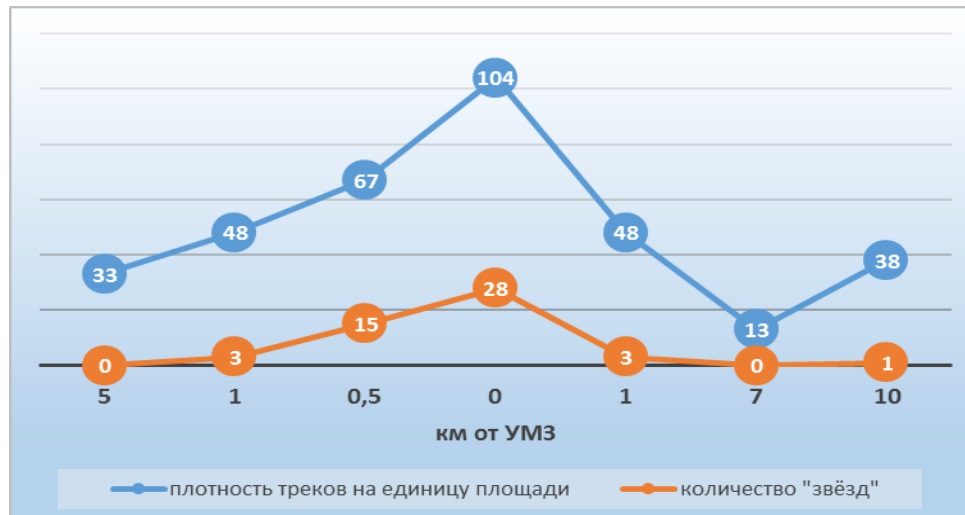
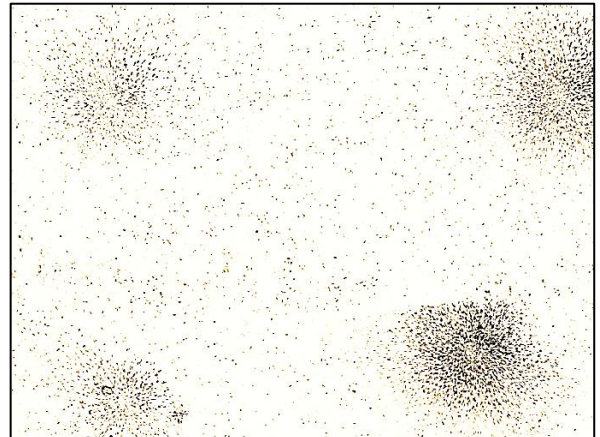
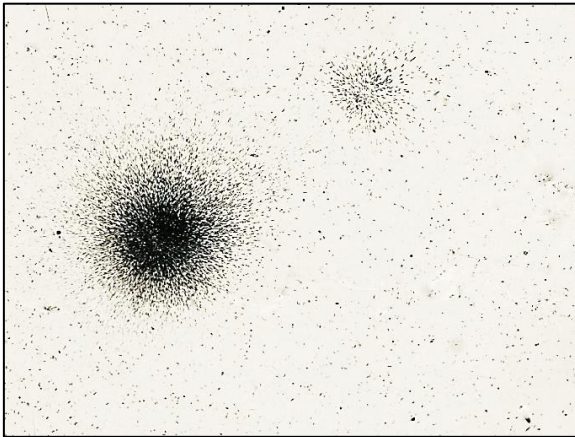


Рисунок 5.2.5 – Изменение формы нахождения урана (плотности треков, количества неоднородностей) по мере удаления от Ульбинского металлургического завода

а)



б)



Рисунок 5.2.6 – Формы нахождения делящихся радионуклидов (U) в листе тополя, произраставшего вблизи Ульбинского металлургического завода по данным f-радиографии : а – микровключения собственных минералов урана, увел. 50; б – молекулярная форма неструктурного рассеяния, увел. 200

Звезды большей плотности были обнаружены в пробе, отобранной на расстоянии 0,5 км от УМЗ (рисунок 5.2.7). Но в целом количество звезд и плотность треков в данной пробе уже меньше в 2 и 1,5 раза, соответственно. В пробе, расположенной в 7 км от предполагаемого источника урана, по результатам ИНАА было установлено относительно низкое содержание урана (0,01 мг/кг, при среднем его содержании 0,52 мг/кг), но даже в этой пробе отмечается наличие треков осколков деления, хотя их распределение уже относительно неравномерное (рисунок 5.2.8), микровключений урана найдено не было.

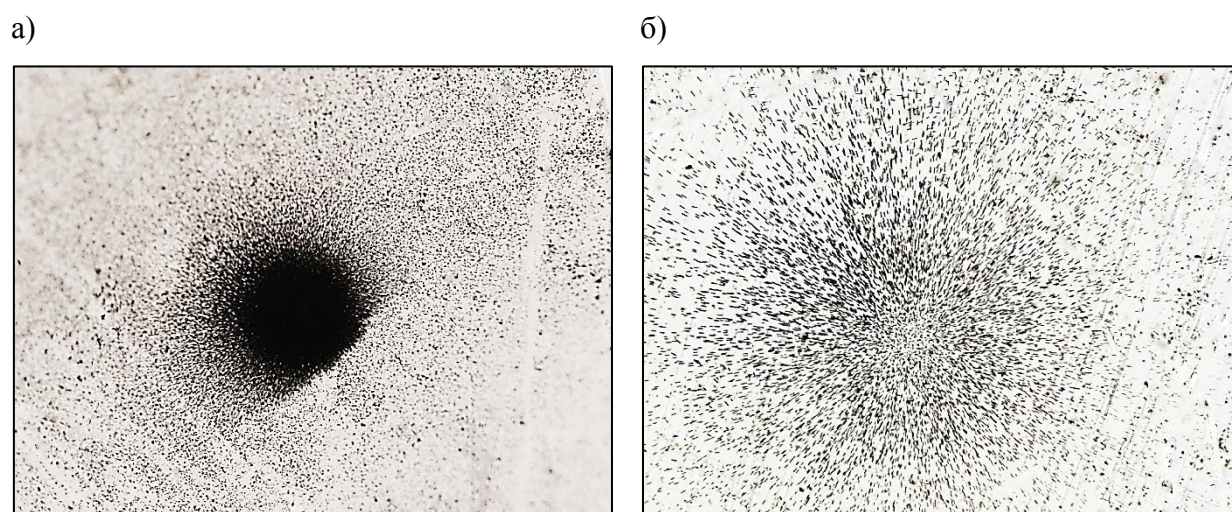


Рисунок 5.2.7 – «Звезды», образовавшиеся при индуцированном делении радионуклидов (U), в пробе, отобранной на расстоянии 0,5 км от Ульбинского металлургического завода, а) увел. 50, б) увел. 100



Рисунок 5.2.8 – Распределение треков от осколков деления урана в пробе, отобранной на расстоянии 7 км от Ульбинского металлургического завода, увел. 200

Вывод: При изучении пространственного распределения химических элементов, накапливающихся в листьях тополя черного, были установлены общие закономерности, в том числе то, что наибольший геохимический прессинг оказывается на Ульбинский район города, в особенности в зоне 0,8-2 км от Северной промышленной зоны.

Особенности пространственной локализации химических элементов, выявленные через изменения трендов их накопления и моноэлементные карты позволяют утверждать, что основными источником поступления Zn, Ag, Au, Sb является свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»; а для Be, Ta, U – Ульбинский металлургический завод.

В листьях тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска были выявлены закономерности изменения формы нахождения урана от рассеянной к форме собственных микроминералов по мере приближения к источнику поступления.

6 Степень воздействия промышленных предприятий на окружающую среду и здоровье человека

6.1 Выбросы промышленных предприятий как фактор косвенного воздействия при выращивании сельскохозяйственной продукции

Загрязненность (концентрации элементов выше ПДК) около половины проб сельхозпродукции, выращиваемой на территории города была доказана во время проведения комплексного исследования территории г. Усть-Каменогорска в 2004 году. Было показано, что наиболее загрязненными оказались овощи, выращенные в садово-огородных кооперативах и частном секторе, приближенных к СЦК «Казцинк»: район Завода приборов – ул. Кирова, 149; садоводческое общество «Металлург - 1»; улицы Заводская, 38; Бажова, 21-25, 178 и др. (Проведение..., 2004).

Согласно статистическим данным Казахстан занимает 6 место в мире по количеству выращиваемого зерна, например, в 2011 году он достиг рекордных показателей урожайности - 26,9 млн. т (The Gazette..., 2012). 16 243 тыс. га занято в Казахстане под зерновыми и зернобобовыми продуктами, из них 13 463 тыс. га используются для выращивания пшеницы. Мука из зёрен пшеницы идёт на выпекание хлеба, изготовление макаронных и кондитерских изделий. В 2011 году потребление только хлеба и хлебобудовых продуктов в стране составило 99,8 кг на душу населения. Также пшеница используется для производства этилового спирта, применяемого в спиртных напитках и биотопливе (Евразийская..., 2015).

Исследования Панина на территории ВКО указывают на то, что зерно озимой пшеницы, как и ряд других зерновых культур, имеет тенденцию к накоплению тяжелых металлов. Так превышение ПДК для пшеницы по цинку наблюдалось в 7% случаев, по меди – 12%, по кадмию – 41%, по свинцу – 91%, из которых 2% приходится на превышение более чем в 10 раз (Панин, 2000, 2003; Болуспаева, Панин, 2010).

При изучении огородных культур, Ильин (1991) установил, что вблизи цинкоплавильного завода отмечаются максимальные концентрации загрязняющих веществ, минимальные – на наибольшем удалении от него, зона 1,5-2 км является наиболее неблагоприятной.

Таким образом, очевидно, что пшеница является важным источником пищевых веществ в рационе каждого человека. Но в случае, если вблизи сельскохозяйственных площадок функционируют промышленные предприятия, логично предположить, что их

выбросы будут оказывать влияние на выращиваемую продукцию, а также усугублять влияние самого процесса выращивания на окружающую среду, которое может быть оценено методикой оценки жизненного цикла (ОЖЦ).

В общем случае в методике ОЖЦ предусмотрен учет только прямого воздействия производства изучаемого продукта. При проведении оценки жизненного цикла производства пшеницы в стандартной методике учитываются следующие показатели: привнос N_2O и аммиака в почву, выбросы NO_x при использовании азотных удобрений; выбросы в атмосферный воздух при сжигании топлива, такого как дизель и природный газ; накопление питательных веществ в водоемах в связи с выносом азотных и фосфорных удобрений; токсический эффект от применения пестицидов; использование воды для орошения; и отвод земель. Но это, на наш взгляд, приводит к недоучету степени воздействия на окружающую среду. Так как не рассчитывается косвенное воздействие, заключающееся, например, в дополнительном воздействии на данную территорию выпадений из атмосферы загрязняющих веществ, в частности от выбросов промышленных предприятий, функционирующих в относительной близости от сельскохозяйственных площадок. Поэтому мы предлагаем методику, способствующую более полной оценке воздействия на окружающую среду при производстве сельскохозяйственной продукции.

Для данного исследования был выбран метод ReCiPe (Huijbregts and Van Zelm, 2009) и 3 его категории воздействия, непосредственно зависящие от концентрации химических элементов: потенциал токсичности для человека, потенциал экотоксичности (токсичности для экосистемы) наземной и пресноводной. Для проведения расчетов была выбрана иерархическая концепция и вариант условного расчета воздействия при концентрировании элементов в воздухе густонаселенных территорий.

Характеристический коэффициент (ХК) токсичности для человека и экотоксичности подсчитываются по устойчивости химического компонента в среде, аккумуляции в пищевой цепи человека и его токсическому эффекту. Первые два показателя рассчитывают с помощью оценочных моделей, тогда как последний может быть получен из данных о токсическом воздействии на человека и лабораторных животных (Hertwich et al., 1998; Huijbregts et al., 2000; Huijbregts, Van Zelm, 2009).

Нами в стандартную методику ReCiPe (Huijbregts and Van Zelm, 2009) и стандартную формулу (6) для расчета воздействий на промежуточной стадии был добавлен дополнительный показатель, отражающий загрязненность воздуха выбросами промышленных предприятий (8).

$$I_m = \sum_i Q_{mi} (m_i + m_{0i}), \quad (8)$$

где m_i - в данном случае масса химического элемента, m_{0i} - величина привноса i из-за границ системы (масса данного вещества, содержащая в атмосферном воздухе независимо от данного процесса производства, например, в силу деятельности промышленных предприятий), Q_{mi} - характеристический коэффициент, связывающий наличие i с категорией воздействия m на промежуточной стадии, и I_m - индикаторный результат для категории воздействия m на промежуточной стадии.

Для исследования были выбраны 4 условные площадки на территории г. Усть-Каменогорска, площадью каждая 1 км², на разном расстоянии от Северной промышленной зоны, как одного из основных источников загрязнения на территории города. Все площадки представляют собой реальные или потенциально возможные площадки для выращивания сельскохозяйственной продукции. Площадка I расположена вблизи Северной промышленной зоны, с подветренной стороны, площадка II была выбрана также в юго-восточном направлении от СПЗ, но на большем удалении, недалеко от свалки твердых бытовых отходов (ТБО), а также бывшего хранилища удобрений и пестицидов. Место расположения условной площадки № III в действительности используется для выращивания сельхозпродукции, находится в двух километрах от СПЗ, но со стороны, в которую ветра дуют довольно редко. IV площадка находится на наибольшем удалении от основных источников загрязнения и предположительно может называться наименее подверженной загрязнению (рисунок 6.1.1).

Очевидно, что входной и выходной потоки (инвентаризация) при производстве одной и той же продукции будут различны на разных территориях. Поэтому для объективного сравнения с сохранением одинаковых условий для всех 4 площадок, данные инвентаризационного анализа жизненного цикла были взяты из базы данных ecoinvent, в которой собрана информация по разным странам. Но, к сожалению, нет никаких данных по Казахстану. Для исследования было выбрано производство 1 кг зерна пшеницы с содержанием влаги 15% (wheat grains IP, at farm, CH, [kg] (#237)) Из базы данных была получена информация о средней урожайности - 6 425 кг зерна/га, что позволило установить, какая площадь необходима для выращивания 1 кг (1,56 м²). Инвентаризация включает в себя процессы обработки почвы, посева, прополки, удобрения, борьбы с вредителями и патогенного контроля, сбора и сушки зерна. Авто инфраструктура и гараж для укрытия машин также включены. Учитываются привнос удобрений, пестицидов и семян, а также перевозка зерна в областной центр обработки (10 км) (Frischknecht, Rebitzer, 2005; Ecoinvent..., 2015; ReCiPe..., 2015). Основываясь на результатах

инвентаризации и методе ReCiPe, были рассчитаны характеристические коэффициенты, и ОЖЦ была проведена с учетом внешних выбросов и без них.

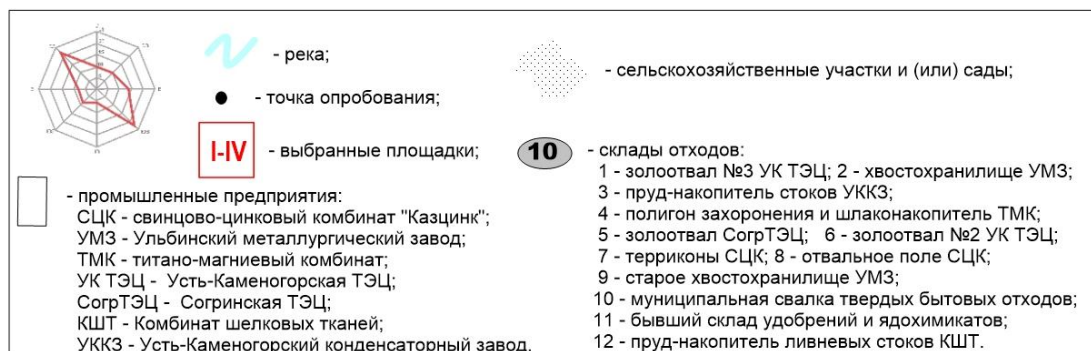
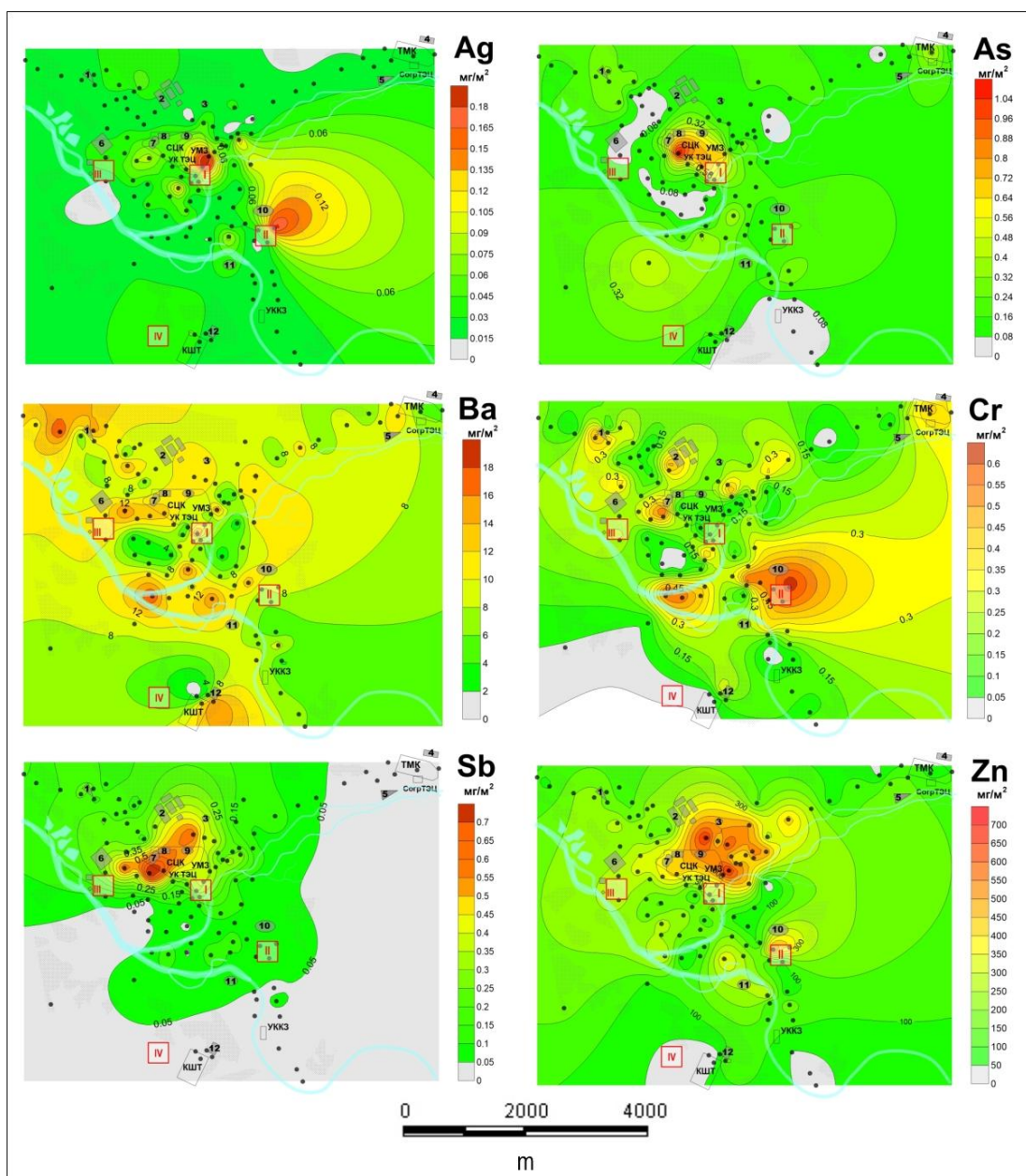


Рисунок 6.1.1 – Карты-схемы распределения Ag, As, Ba, Cr, Sb, Zn на территории г. Усть-Каменогорска (концентрации в мг/м^2) с обозначением выбранных площадок

Результаты ИНАА, представленные в предыдущих главах, были получены в мг/кг, но для использования этих данных в методике ОЖЦ было необходимо перейти к величине содержания на единицу площади. Для этого мы воспользовались предположением, что площадь листа тополя эквивалента его проекции на подстилающую поверхность, учитывая относительную равнинность изучаемой территории. Таким образом, зная вес отобранных листьев в сухом состоянии (вес одного листа колебался от 0,15 до 0,30 г) и их площадь (0,0019 – 0,0042 м²), мы смогли рассчитать, что в 1 кг предположительно содержится от 3 470 до 6 545 листьев, проекционная площадь которых равнялась бы 10-19 м². Далее мы учли концентрации всех элементов в каждой изученной пробе. Окончательным этапом стал расчет соотношения концентрации химического элемента в каждой пробе к предполагаемой площади, которую займут листья из этой пробы. Средние значения и другие статистические параметры содержания Ag, As, Ba, Cr, Sb и Zn на метр квадратный приведены в таблице 6.1.1. Данные по содержанию в каждой точке были применены для построения карт распределения (рисунок 6.1.1), для того чтобы в дальнейшем вручную рассчитать концентрацию на условных площадках, размером 1 км².

Таблица 6.1.1 – Статистические параметры распределения химических элементов в золе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) в г. Усть-Каменогорск (101 проба), мг/м²

Элемент	Среднее ± стандартная ошибка (минимум-максимум)	Медиана	Мода	Коэффициент вариации, %
Ag	0,04±0,004 (0,08 - 0,20)	0,02	0,02	99
Sb	0,15±0,02 (0,01 – 0,8)	0,11	0,03	97
As	0,19±0,02 (0,01 - 1,19)	0,14	0,04	93
Cr	0,21±0,02 (0,02 – 0,64)	0,16	-	79
Zn	228±16 (1,3 – 705)	191	-	68
Ba	9±0,4 (0,8 – 19)	8,9	9	44

В пределах площадки в процентном соотношении определялась площадь каждого единичного участка с концентрацией отличной от соседних участков, концентрация элемента на каждом таком участке принималась за среднее значение между изолиниями, где он расположен. Перемножая процентные соотношения на концентрации и суммируя их, мы получили концентрацию каждого элемента на каждой площадке (100%). Полученные значения средних концентраций элементов на площадках I-IV приведены в таблице 6.1.2.

Таблица 6.1.2 – Средние содержания элементов на площадках I-IV, мг/м²

Элемент	I	II	III	IV
Ag	0,09	0,07	0,03	0,04
As	0,52	0,15	0,1	0,22
Ba	9,40	7,50	11,00	5,00
Cr	0,13	0,58	0,23	0,03
Sb	0,28	0,08	0,18	0,03
Zn	261	285	275	25

Характеристические коэффициенты для дальнейших расчетов были взяты из базы данных ReCiPe, которая может быть найдена в базе ecoinvent, а также в открытом доступе на официальном сайте метода. Были выбраны коэффициенты отражающие воздействие при концентрировании элементов в воздухе густонаселенных территорий. Используя уравнение (6), зная ХК и содержания 6 химических элементов: Sb, As, Ba, Cr, Ag, Zn на площадках I - IV, воздействие на окружающую среду (индикаторный или характеристический результат) были рассчитаны. В таблице 6.1.3 представлены результаты для каждой из выбранных площадок.

Таблица 6.1.3 – Индикаторные/ характеристические результаты
производства 1 кг пшеницы без (базовый уровень) и при наличии дополнительного
воздействия выбросов промышленных предприятий (кг 1,4-ДХБ экв./м²)

	Токсичность для человека	Токсичность для наземных экосистем	Токсичность для пресноводных экосистем
Базовый уровень	0,090	0,00510	0,00470
Площадка I	0,239	0,00597	0,00476
Площадка II	0,236	0,00605	0,00476
Площадка III	0,228	0,00599	0,00476
Площадка IV	0,115	0,00520	0,00471

Полученные результаты подтвердили, что показатель токсичности для человека значительно изменяется при учете информации о региональных выбросах: на I площадке превышение над базовым уровнем отмечается на 165%, на наиболее удаленной IV площадке - на 28%. Наибольшее воздействие отмечается от выбросов Zn и As. Zn же более всего способствует повышению воздействия на 90% на III площадке, 89% на II, 78% на I и наименьшее – 45% - на площадке IV. Если говорить о токсичности для наземных экосистем, усугубление воздействия отмечалось от 2% (площадка IV) до 19% (площадка II). Выбросы Zn также внесли наибольший вклад в изменение этой категории воздействия: от 76% (площадка IV) до 98% (площадка III). В случае с токсичностью для пресноводных экосистем значимых отличий установлено не было, разница была незначительна от 0,2%

до 1,3%. Говоря о вкладе разных компонентов выбросов, вклад цинка: 90% на площадке I, 93% на площадке II, 92% на площадке III и 65% на площадке IV; бария: 5% на площадке I, 4% на площадке II, 6% на площадке III и 21% на площадке IV; и серебра: 4% на площадке I, 3% на площадке II, 1,3% на площадке III и 13% на площадке IV.

Между второй и третьей площадками разница по экотоксичности практически не наблюдается. Лишь по наземной токсичности максимум приходится на площадку I, расположенную ближе всего к основным источникам внешнего загрязнения. А вот на площадке IV отмечается наименьшая степень воздействия на окружающую среду при производстве 1 кг пшеницы. Хотя даже на этой территории отмечается превышение по токсичности для человека и наземных экосистем над базовым уровнем. Что указывает на то, что деятельность промышленных предприятий или имеющаяся загрязненность территории усугубляют влияние на окружающую среду процесса производства сельскохозяйственной продукции (Kim et al., 2015).

Было установлено, что выбросы промышленных предприятий усугубляют влияние на окружающую среду процесса производства сельскохозяйственной продукции. Для сельскохозяйственных площадок, расположенных близ промышленных предприятий, выбросы от этих предприятий должны быть включены в оценку жизненного цикла производимой продукции. Для этой цели может быть использован предложенный подход с использованием результатов биогеохимических исследований.

6.2 Степень воздействия деятельности промышленных предприятий на состояние экосистемы и здоровье человека

На следующем этапе исследований было решено попробовать оценить степень воздействия загрязнения без привязки к определенной продукции, а исходя из результатов изучения состояния окружающей среды города. Для этих целей была выбрана другая методика ОЖЦ – USEtoxTM.

В нашем исследовании производилась оценка степени воздействия деятельности промышленных предприятий, а точнее содержания в атмосферном воздухе химических элементов на основе подсчета вклада этих компонентов в общую экотоксичность и общую токсичность для человека. Но уже не на 4 условно выбранных площадках, а охватив таким площадным делением (1 км²) территорию всего города.

Характеристические коэффициенты, как и в первом случае, были взяты из базы данных ecoinvent, рассчитанные для случая содержания химических элементов в воздухе урбанизированной территории.

Зная коэффициенты и концентрации Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn (мг/м^2), условные уровни токсичности (для человека и экосистем) были рассчитаны. Пересчет единиц и расчет средней концентрации на площадке выполнялись по принципу описанному в разделе 6.1. Ранг полученных значений был разбит на 5 интервалов и окрашен соответственно в зеленый для наименьших значений и в красный для наибольших.

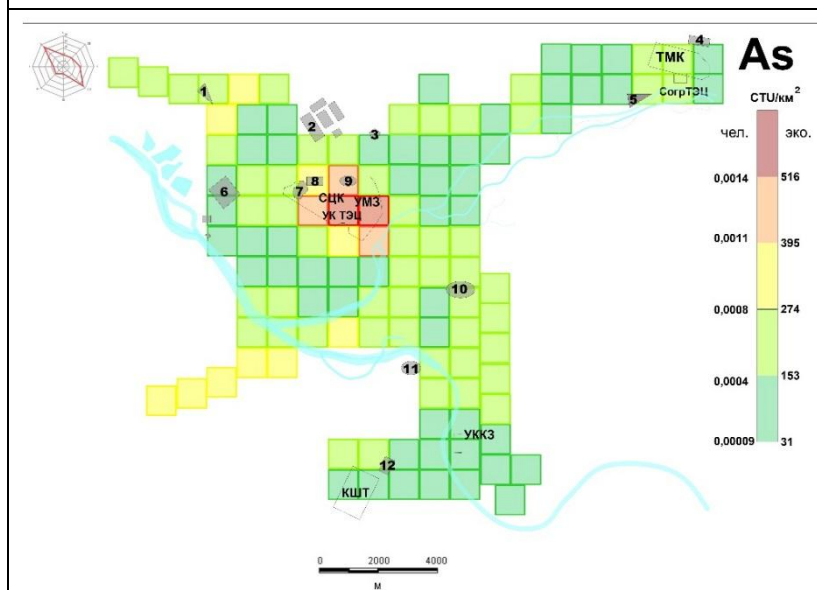
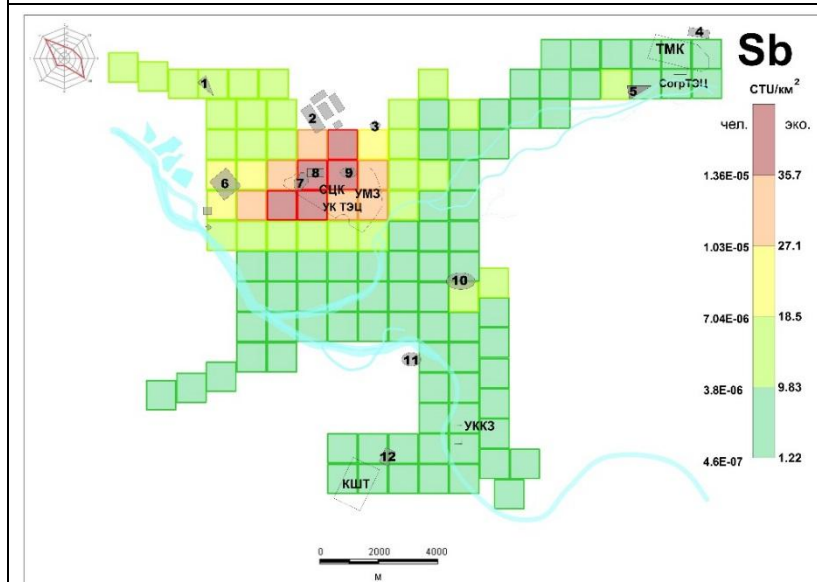
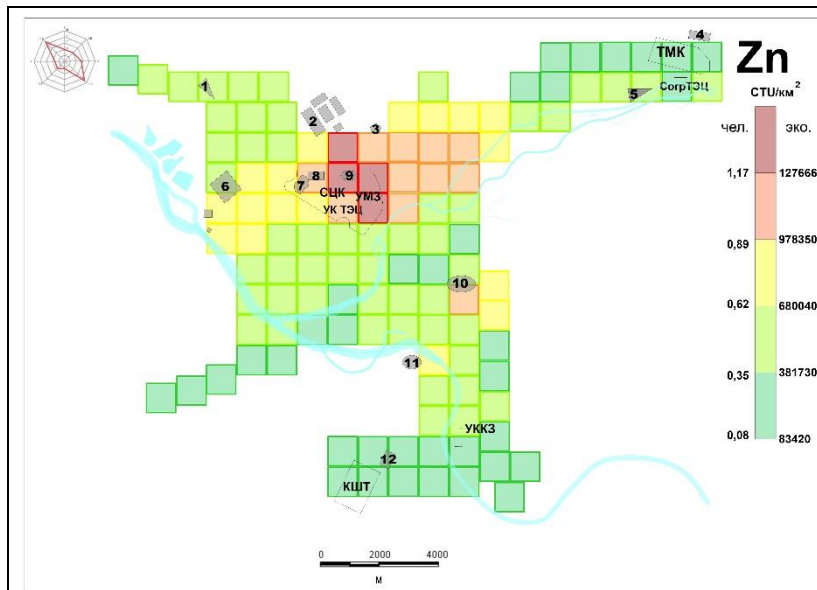
На рисунке 6.2.1 представлены условные карты-схемы токсичности, рассчитанные для 5 специфичных для данной территории элементов (Ag, As, Be, Sb, Zn) в работе было установлено, что вероятным источником их поступления являются предприятия Северной промышленной зоны, но для серебра и цинка также отмечается повышенный уровень токсичности возле склада ТБО.

Далее на рисунке 6.2.2 представлены карты токсичности для хрома и кобальта. Для них в работе не было установлено источников выбросов, но, основываясь на локализации максимумов, можно предположить, что хром поступает в повышенных содержаниях в окружающую среду от свалки ТБО. Максимумы токсичности кобальта приходятся на зону расположения КШТ и военного городка.

Барий распределен равномерно по территории, что нашло отражением на карте его токсичности (рисунок 6.2.3).

Суммарный показатель токсичности, рассчитанный для всех изученных элементов по формуле (7), представлен на рисунке 6.2.4. При этом он совпадает по сути с картой токсичности для цинка, который вносит в показатель наибольший вклад (порядка 95%) в силу как высокой концентрации, так и высокого характеристического коэффициента. Таким образом, максимальные показатели токсичности (1,44 случая токсичности для человека на кв. км и 1 576 844 потенциально затрагиваемых фракций на куб. метр в день на кв. км - для экосистемы) наблюдаются вблизи СЦК «Казцинк». Также была построена карта-схема условной суммарной токсичности по 7 элементам за исключением цинка (рис. 6.2.5), которая не совпала ни с одним из элементов, но отразила степень воздействия двух выявленных для данных элементов источников поступления. Но за счет исключения цинка, максимальная токсичность для человека сократилась до 0,002 случаев/ км^2 , а экотоксичность до 3 475 СТУ/ км^2 .

Интерес представляет расчет суммарной токсичности по всем элементам, вероятно, если бы в базе данных существовала информация по токсичности урана для данной категории воздействия, его вклад мог бы перевесить вклад цинка. Но скорее всего, максимальный уровень токсичности сохранился бы вблизи Северной промышленной зоны в силу специфики воздействия ее предприятий.



- - точка опробования; - река;
- промышленные предприятия:
 СЦК - свинцово-цинковый комбинат "Казцинк";
 УМЗ - Ульбинский металлургический завод;
 ТМК - титано-магнелий комбинат;
 УК ТЭЦ - Усть-Каменогорская ТЭЦ;
 СогрТЭЦ - Согринская ТЭЦ;
 КШТ - Комбинат шелковых тканей;
 УККЗ - Усть-Каменогорский конденсаторный завод.
- склады отходов:
 1 - золоотвал №3 УК ТЭЦ;
 2 - хвостохранилище УМЗ;
 3 - пруд-накопитель стоков УККЗ;
 4 - полигон захоронения и шлакоотвал ТМК;
 5 - золоотвал СогрТЭЦ;
 6 - золоотвал №2 УК ТЭЦ;
 7 - терриконы СЦК;
 8 - отвальное поле СЦК;
 9 - старое хвостохранилище УМЗ;
 10 - муниципальная свалка твердых бытовых отходов;
 11 - бывший склад удобрений и ядохимикатов;
 12 - пруд-накопитель ливневых стоков КШТ.

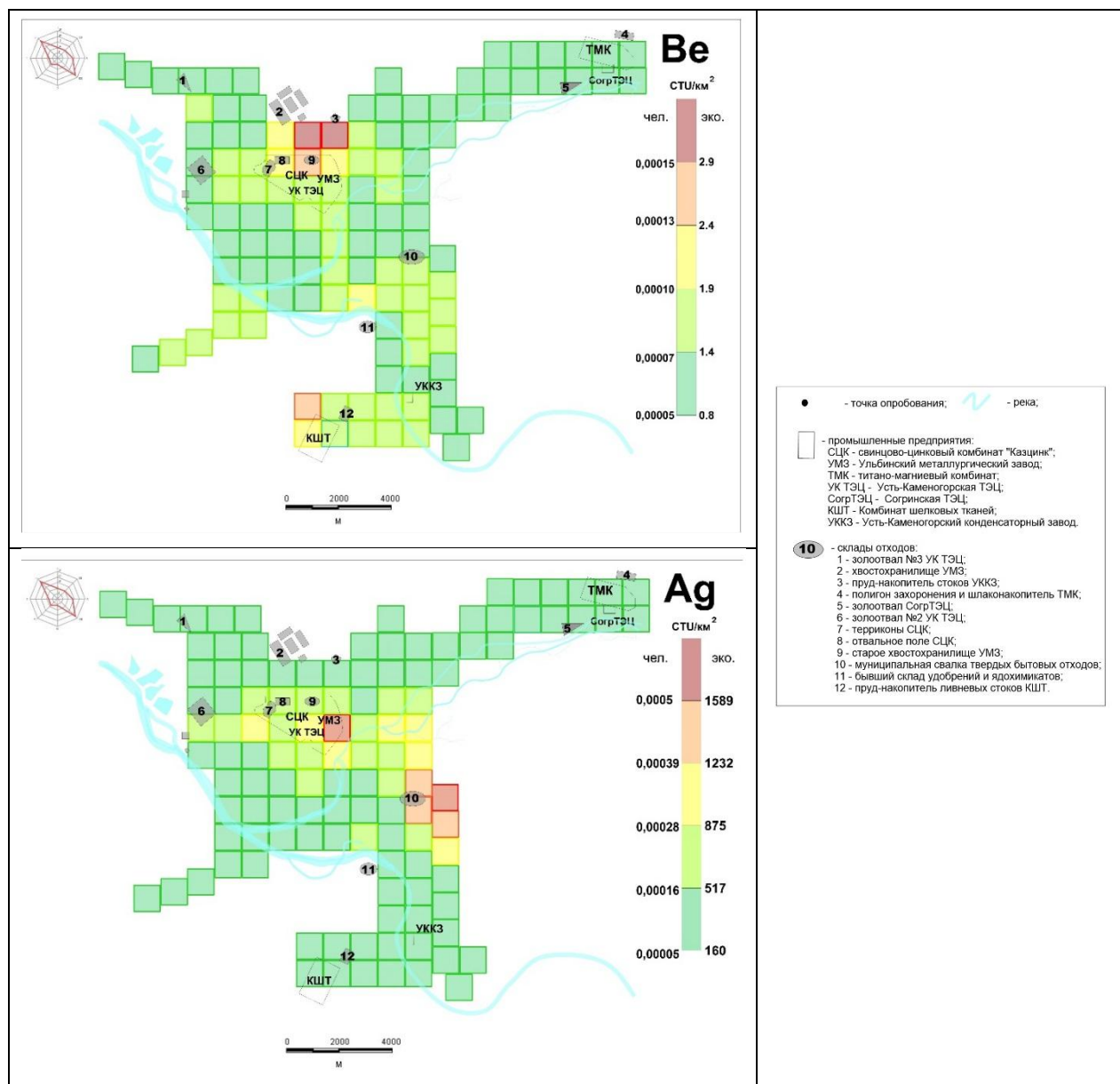


Рисунок 6.2.1 – Условные карты-схемы токсичности (для человека и экосистемы), рассчитанные по элементам (Zn, Sb, As, Be, Ag) для территории г. Усть-Каменогорска

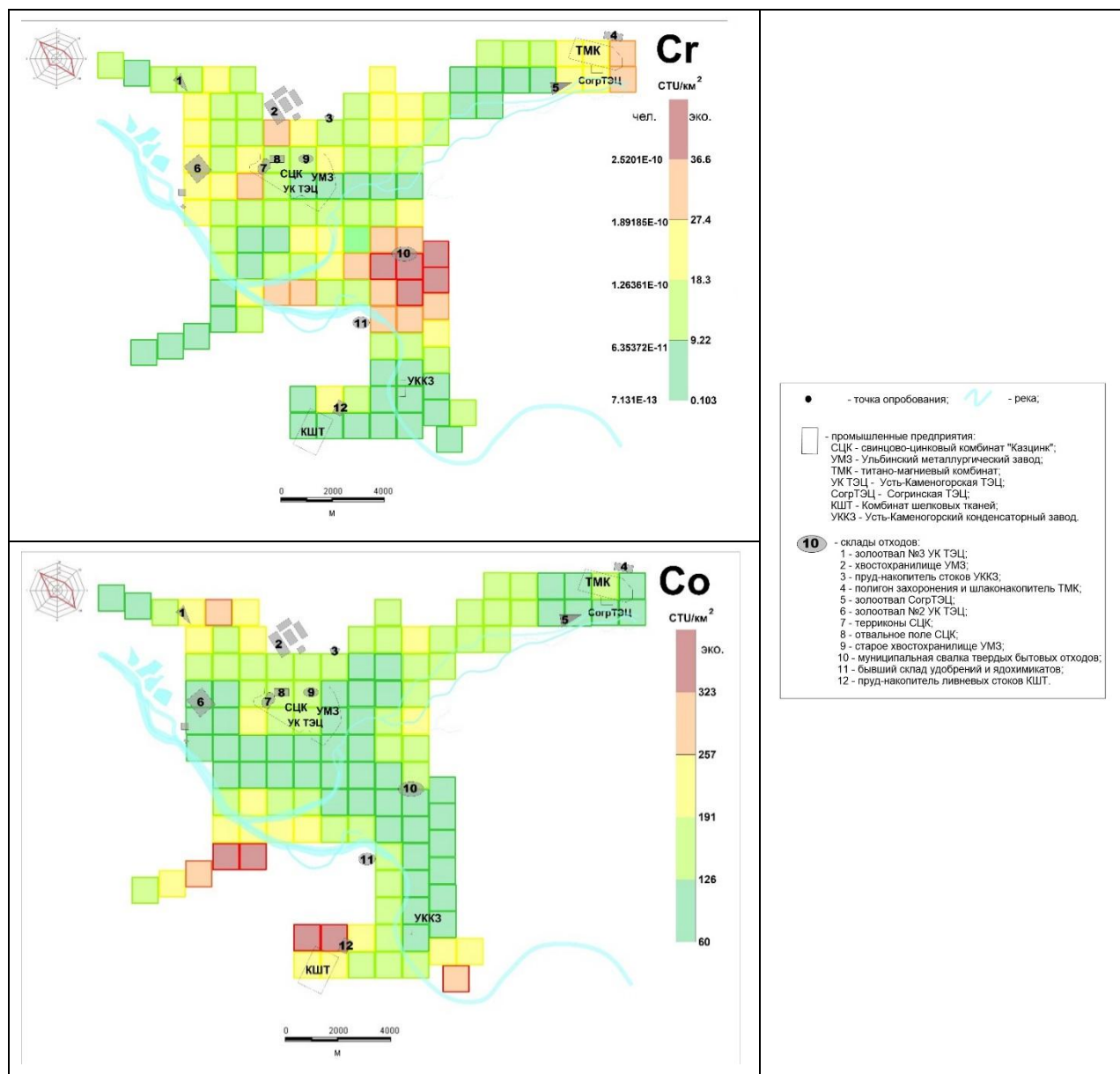


Рисунок 6.2.2 – Условные карты-схемы токсичности (для человека и экосистемы), рассчитанные по элементам (Cr, Co) для территории г. Усть-Каменогорска

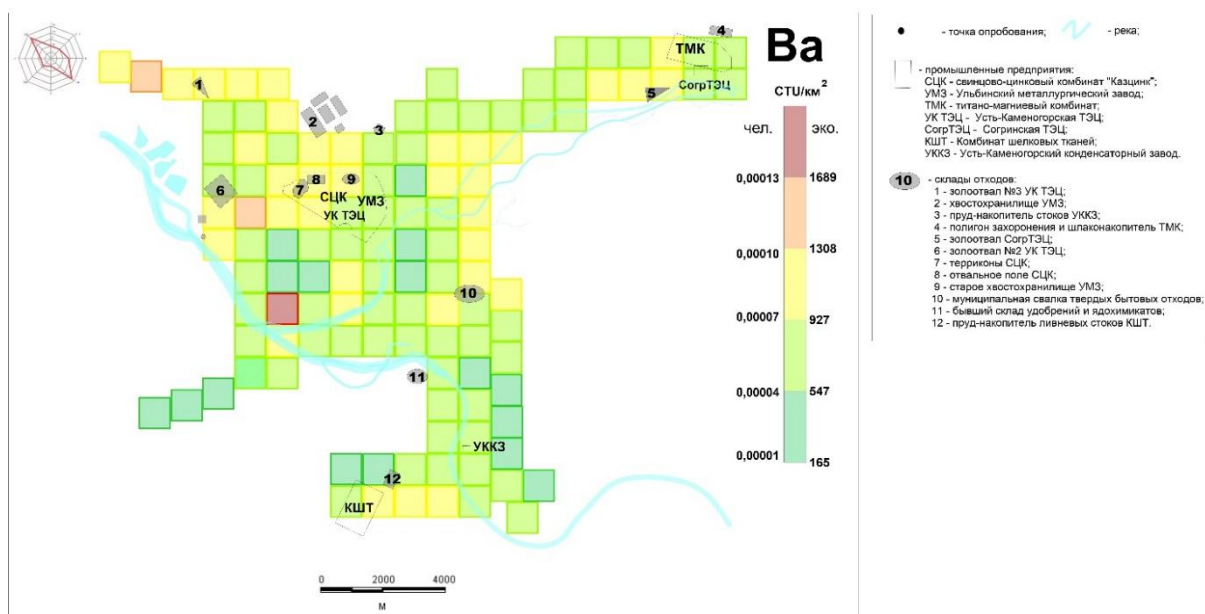


Рисунок 6.2.3 – Условная карта-схема токсичности (для человека и экосистемы), рассчитанная по бария для территории г. Усть-Каменогорска

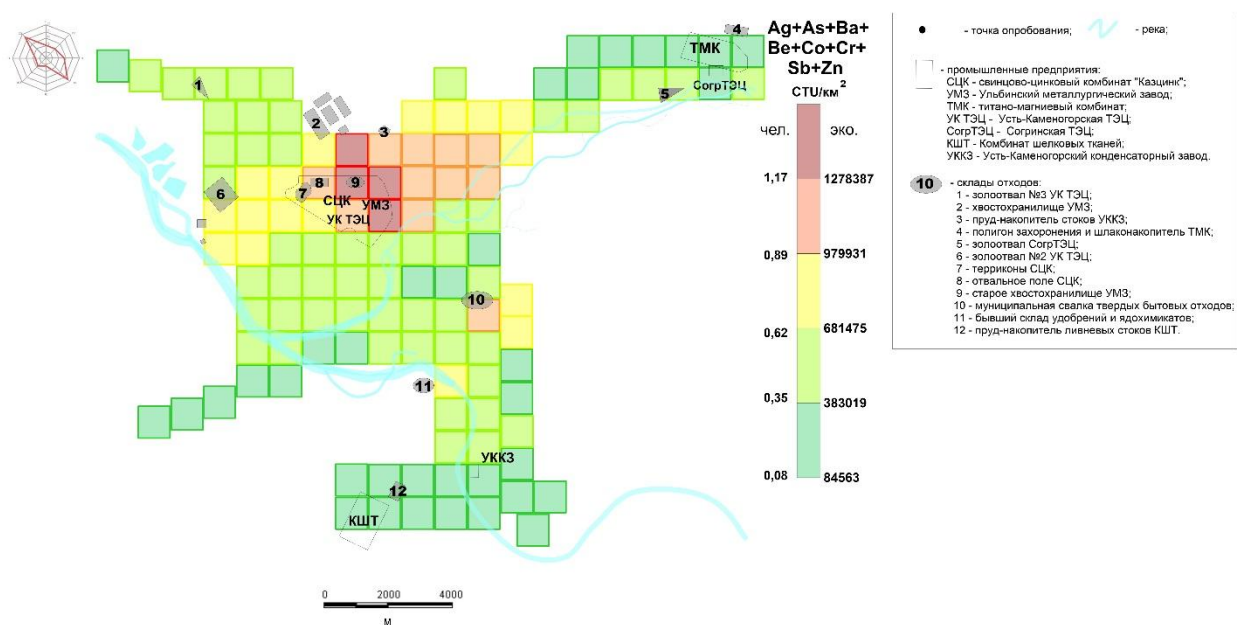


Рисунок 6.2.4 – Карта-схема суммарной токсичности (для человека и экосистемы), рассчитанная суммарно по всем элементам (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) на территории г. Усть-Каменогорска (СТУ/км²)

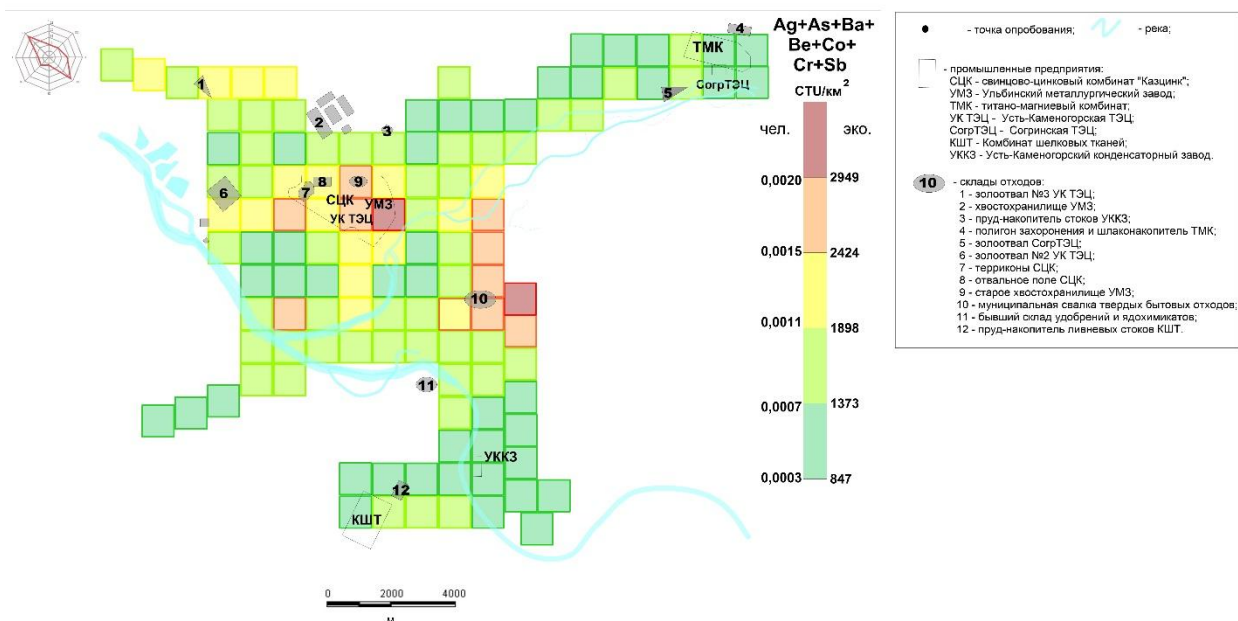


Рисунок 6.2.5 - Карта суммарной токсичности (для человека и экосистем) за исключением Zn на территории г. Усть-Каменогорска (СТУ/км²)

Полученные карты-схемы были сопоставлены с результатами по изучению заболеваемости (рисунки 6.2.6, 6.2.7).

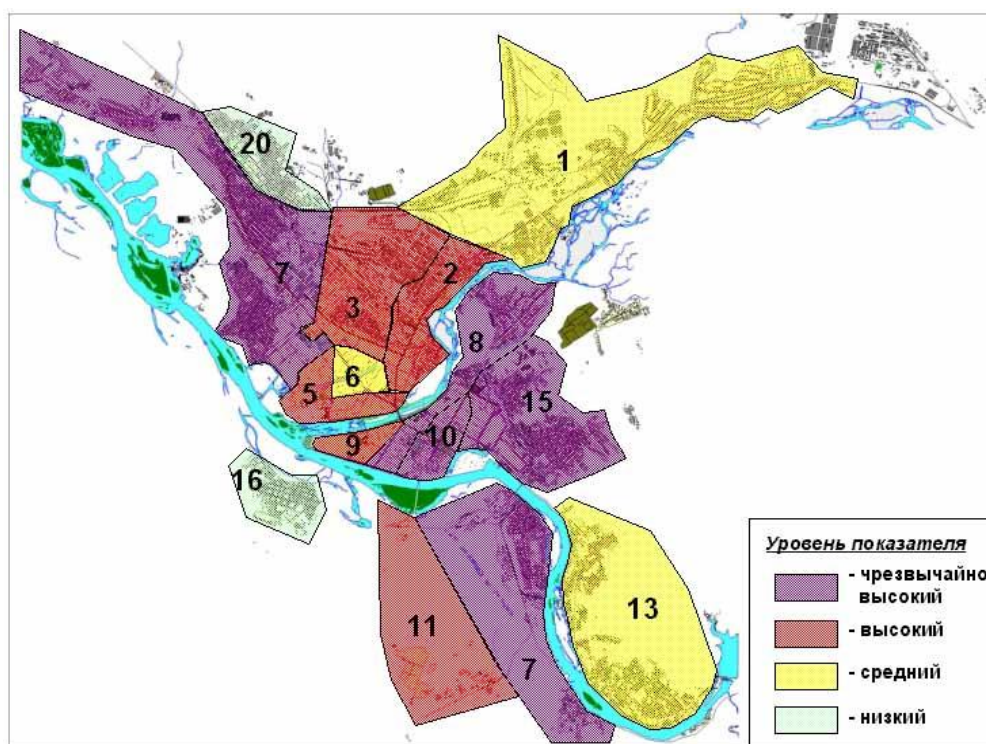


Рисунок 6.2.6 – Уровень заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания в г. Усть-Каменогорске по обращаемости по зонам обслуживания СВА (семейная врачебная амбулатория) (Комплексная..., 2005)

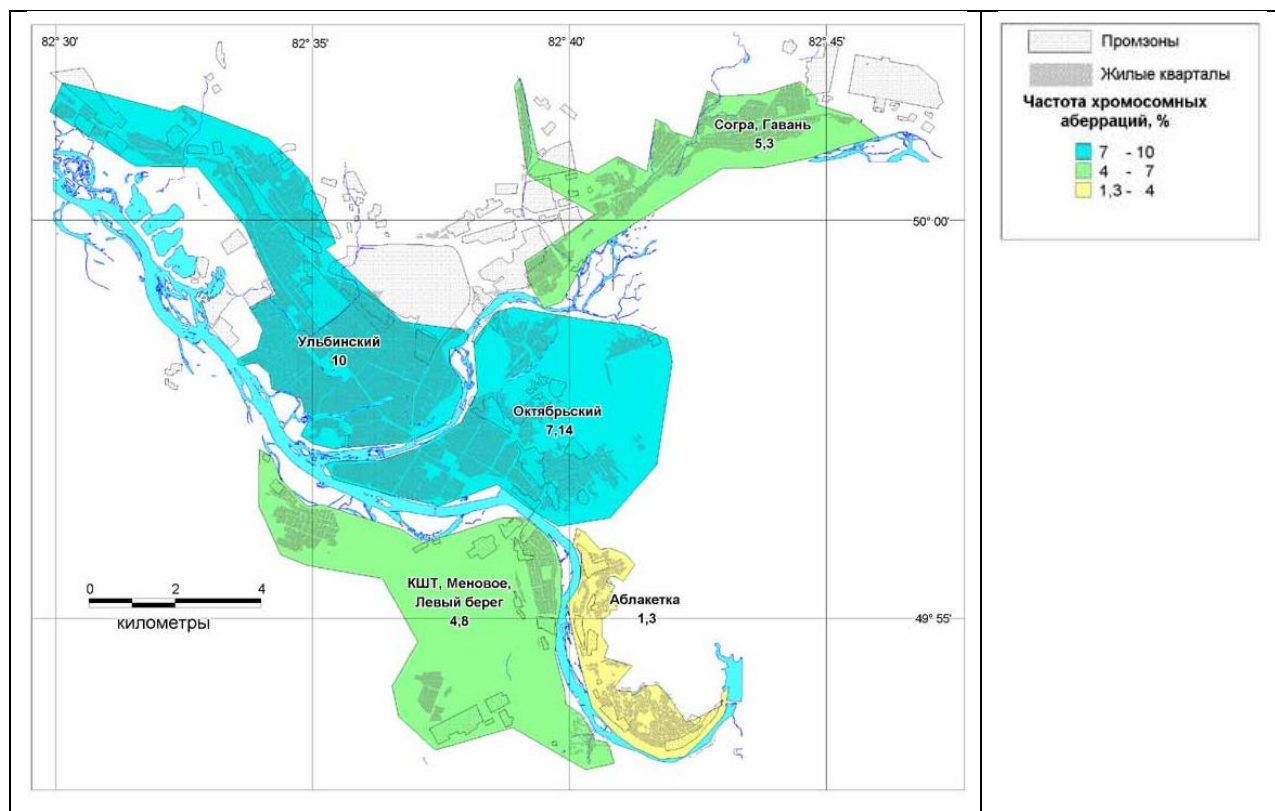


Рисунок 6.2.7 – Частота хромосомных aberrаций у женщин фертильного возраста г. Усть-Каменогорска в зависимости от района проживания (Комплексная..., 2005)

Карта-схема суммарной токсичности не совпадает полностью с картами по заболеваемости, но максимальный уровень токсичности в Ульбинском районе нашел отражение в высоком уровне заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания и высокой частоте хромосомных aberrаций у женщин фертильного возраста в этом районе (Комплексная..., 2005).

Данные по структуре заболеваемости показывают, что на заболеваемость органов дыхательной системы приходится почти 30% в общей структуре заболеваемости населения. Наиболее распространенными в этой группе являются вазомоторный и аллергический риниты, хронические фарингиты и бронхиты, бронхиальная астма – заболевания, одной из основных причин возникновения которых может быть названо экологическое состояние города, в частности загрязнение атмосферного воздуха. Кроме того, весьма распространены заболевания мочеполовой системы, кожи и подкожной клетчатки. Специфичными для данной территории являются онкологические заболевания, среди всех видов рака высока встречаемость рака системы органов дыхания (Запасный, 2010; Гарапова, 2011; Медицинская статистика..., 2015 и др.). Мужаканов Т.А. (2009) отмечает, что заболеваемость раком легких по ВКО превышает в 1,5 раза показатели Республики Казахстан, а в промышленных регионах области на 2-2,5 раза.

В Усть-Каменогорске также очень высок уровень младенческой смертности, среди установленных причин 62% приходится на состояния, возникающие в перинатальном периоде, 26% новорожденных умирает от врожденных аномалий (Баилов, 2011). При более детальном рассмотрении возрастной структуры заболеваемости (рисунок 6.2.8) видно, что для большего количества заболеваний характерен высокий уровень случаев болезни детей. Это является значимым, так как многими исследователями уже было доказано, что детская заболеваемость может служить индикатором качества окружающей среды и экологического благополучия территории (Бюллетень..., 2003).

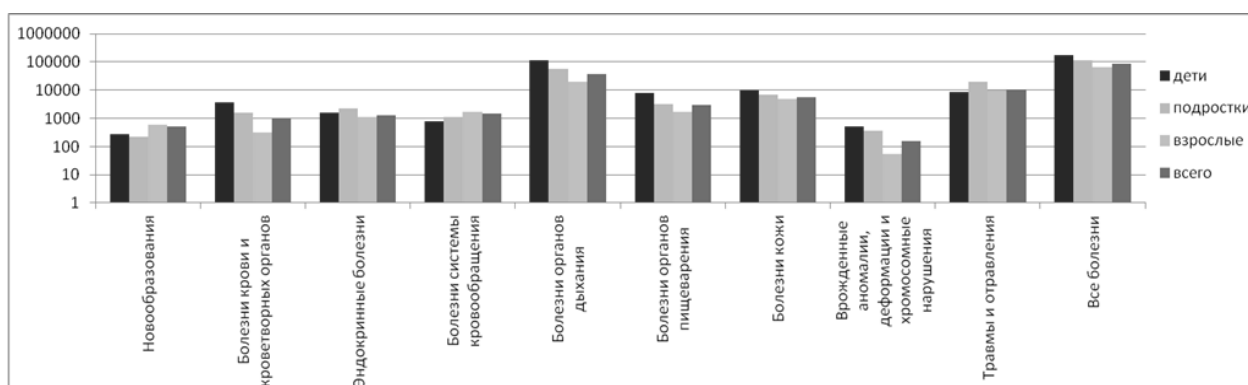


Рисунок 6.2.8 – Заболеваемость населения г. Усть-Каменогорск по классам болезней (на 100 000 соответствующей группы населения)
(данные Информационно-Медицинского центра ВКО), 2008 г (Управление..., 2013)

Таким образом, суммирую информацию по заболеваемости населения и полученную нами при расчете токсичности можно сделать вывод, что метод оценки жизненного цикла является перспективным для районирования и прогнозирования заболеваемости населения.

Наиболее высокий уровень общей токсичности (для человека и экосистемы) отмечается в Ульбинском районе на территории воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска, наибольший вклад в индекс токсичности (95%) вносят выбросы цинка.

Приведенные примеры использования результатов биогеохимических исследований для расчета степени воздействия промышленных предприятий на окружающую среду с использованием методики оценки жизненного цикла имеют как преимущества, так и недостатки. С одной стороны, в ранее проведенных исследованиях практически отсутствуют карты распределения токсичности или других характеристических показателей, поскольку чаще всего используются данные инвентаризации предприятий

или данные со стационарных постов, что дает ограниченные в пространстве и во времени (в силу дороговизны ежедневных измерений) результаты. Биогеохимические же исследования можно проводить крупномасштабно, оценивая воздействие за определенный относительно долгий период времени. Изучение живых организмов дает более объективные результаты, в некоторой степени позволяет учесть синергизм и антагонизм взаимодействия загрязняющих компонентов. Также предложенный подход позволяет внести дополнение в методику ОЖЦ, сократив недоучет воздействия промышленности при выращивание сельскохозяйственных продуктов питания.

С другой стороны, растения могут накапливать элементы не только из атмосферы, но и почвы, а это не было учтено при использовании результатов как показателя степени загрязненности атмосферного воздуха. Эта проблема могла бы быть решена введением коэффициента на поступление элемента из воздуха, но на данный момент не существует методики его расчета. Некую долю неточности вносит пересчет единиц из мг/кг в мг/м². Также недостатком является невозможность учесть все загрязняющие вещества, в частности специфичные для данной территории, в силу недостатка информации в базе данных. Но базы данных дополняются и расширяются, вероятно, этот недостаток будет исправлен в ближайшем будущем.

Вывод: Было установлено, что выбросы промышленных предприятий усугубляют влияние на окружающую среду процесса производства сельскохозяйственной продукции. Они должны быть учтены в качестве фактора косвенного воздействия в методике оценки жизненного цикла, для этой цели может быть использован предложенный подход с использованием результатов биогеохимических исследований.

Была выявлена степень воздействия промышленных предприятий на окружающую среду и токсическое воздействие на человека и экосистему. Наибольшее воздействие отмечается в зоне воздействия Северной промышленной зоны. Наибольший вклад в суммарную степень воздействия из изученных элементов вносит цинк.

Максимальный уровень токсичности, полученный для Ульбинского района, находит отражение в высоком уровне заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания и высокой частоте хромосомных aberrаций в этом районе.

Предложенные методики требуют проведения дальнейших исследований и разработок.

Выводы

1. На территории г. Усть-Каменогорска было проведено системное опробование листьев тополя черного (*Populus nigra* L.).

2. По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах была установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорск. Приоритетными элементами, из числа 31 изученного, концентрирующимися в листьях тополя являются: *Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La*.

3. Изучение изменения трендов накопления и пространственного распределения приоритетных химических элементов позволило установить, что основным источником поступления *Zn, Ag, Au, Sb* является свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»; а для *Be, Ta, U* – Ульбинский металлургический завод.

4. Выявлены закономерности изменения формы нахождения урана от рассеянной к форме собственных микроминералов по мере приближения к источнику поступления (Ульбинскому металлургическому заводу).

5. Разработан интегрированный метод оценки жизненного цикла, учитывающий результаты эколого-геохимического исследования, который объективнее отражает специфику воздействия промышленных предприятий на окружающую среду.

6. Наиболее высокий уровень общей токсичности (для человека и экосистемы) отмечается в Ульбинском районе на территории воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска.

7. Наибольший вклад в индекс токсичности (95%) вносят выбросы цинка.

8. Максимальный уровень токсичности, полученный для Ульбинского района, находит отражение в высоком уровне заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания и высокой частоте хромосомных aberrаций в этом районе.

Таким образом, объединение методик биогеохимии и оценки жизненного цикла может усовершенствовать и дополнить обе методики и использоваться как на территории России, так и за рубежом для проведения комплексного изучения окружающей среды, включающего как оценку состояния территории, так и оценку воздействия на нее деятельности промышленных предприятий, с выходом на составление прогноза влияния на здоровье человека и благополучие экосистемы в целом. Предложенная методика имеет, как и любая другая, свои преимущества и недостатки и требует дальнейшей доработки.

Список сокращений и некоторых определений

- 1,4-ДХБ – дихлорбензол (органическое соединение с формулой $C_6H_4Cl_2$);
- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия;
- АЭА – дуговой атомно-эмиссионный анализ по способу испарения из канала электрода;
- АЭС – атомная электростанция;
- ВАК – высшая аттестационная комиссия;
- ВКО – Восточно-Казахстанская область;
- ГОСТ Р ИСО – государственный стандарт России в соответствии с Международной организацией по сертификации;
- ГЭГХ – кафедра геоэкологии и геохимии;
- ГЭС – гидроэлектростанция;
- ЖЦ – жизненный цикл (последовательные и взаимосвязанные стадии цикла продукции от добычи сырьевых материалов до окончательного размещения в окружающей среде);
- ИАЗЦ – Инвентаризационный анализ жизненного цикла (стадия методики оценки жизненного цикла, которая включает сбор информации и ее обработку по входным и выходным потокам для производимой продукции на всем протяжении ее ЖЦ);
- ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ;
- КБН - коэффициент биологического накопления;
- КШТ - комбинат шелковых тканей;
- МАГАТЭ - Международное агентство по атомной энергии;
- ОВЖЦ – оценка воздействия жизненного цикла (стадия методики оценки жизненного цикла, целью которой является установление величины и значимости воздействия на окружающую среду при производстве продукции на всем протяжении ее ЖЦ);
- ОЖЦ – оценка жизненного цикла (процесс оценки интегрированной нагрузки на окружающую среду и человека, связанной с промышленными системами и производством изделий и услуг в течение всего их жизненного цикла, начиная с добычи сырьевых материалов, процессов производства, до окончательного размещения в окружающей среде);
- ОС – окружающая среда;
- ПДК – предельно допустимая концентрация;
- РАЕН – Российская академия естественных наук;

РГП – Республиканское государственное предприятие;

Свалка ТБО – свалка твердых бытовых отходов;

СПЗ – Северная промышленная зона;

СЦК – свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»;

УК ТМК – Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат;

УК ТЭЦ - Усть-Каменогорская теплоэлектроцентраль;

УККЗ - Усть-Каменогорский конденсаторный завод;

УМЗ – Ульбинский металлургический завод;

UNEP-SETAC – совместная рабочая группа Организации Объединенных Наций по окружающей среде (ЮНЕП) и Общества экологической токсикологии и химии (СЕТАК).

Список использованных источников

- 1) Абузярова, Г. А. Сравнительная оценка состояния атмосферного воздуха в г. Петропавловске-Камчатском / Г. А. Абузярова, А. А. Бодянчук // Естественные и технические науки. – 2014. – № 2 (70). – С. 77–81.
- 2) Агадуллина, А. Х. Развитие инструментария оценки жизненного цикла в системе экологического менеджмента лакокрасочных производств / А. Х. Агадуллина, Т. Ш. Маликова, И. О. Туктарова, А. Д. Назыров // Управление экономическими системами: электронный научный журнал. – 2014. – № 11 (71). – С. 56.
- 3) Алексеенко, В. А. Геоботанические исследования для решения ряда экологических задач и поисков месторождений полезных ископаемых: учеб. пособие / В. А. Алексеенко. – М.: Логос, 2011. – 244 с.
- 4) Алексеенко, В. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых : Учебник / В. А. Алексеенко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Логос, 2000а. – 354 с.
- 5) Алексеенко, В. А. Экологическая геохимия : Учебник / В. А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000б. – 627 с.
- 6) Алексеенко, В. А. Эколого-геохимические изменения в биосфере. Развитие, оценка: монография / В. А. Алексеенко. – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 520 с.
- 7) Аналитическая справка по экологической обстановке в г. Усть-Каменогорске // Экосфера'05: Восточно-Казахстанский информационно-аналитический ежегодник. – Усть-Каменогорск: Автор-К, 2005. – С.12-21.
- 8) Асылбекова, Г. Е. Оценка Экологического состояния урбозкосистемы г. Павлодара с использованием растительных объектов: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Асылбекова Гульмира Ермековна. – Новосибирск, 2010. – 24 с.
- 9) Аталикова, А. С. Оценка и биомониторинг негативного воздействия на окружающую среду Темиртауского промышленного комплекса: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Аталикова Алия Сейсембаевна. – Алматы, 2009. – 25 с.
- 10) Бабошкина, С. В. Микроэлементы в почвах и растениях различных по степени измененности ландшафтов / С. В. Бабошкина, А. В. Пузанов, И. В. Горбачев // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. V Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 15 - 18 октября 2008 г. – Т. 1. – Семей, 2008. – С. 131-136.
- 11) Барабошкина, Т. А. Методологические аспекты эколого-геохимического картографирования / Т. А. Барабошкина // Разведка и охрана недр. – 2001. – № 6. – С. 40.

- 12) Баилов, Е. А. Анализ возрастных особенностей смертности в Казахстане. – Астана, 2011. – 65 с. : [Электронный ресурс]. URL: http://stat.gov.kz/faces/wcnav_externalId/publicationsAnalytics2011 (Дата обращения: 02.04.2015)
- 13) Баранов, В. И. Содержание радиоактивных элементов ториевого ряда в наземных растениях / В. И. Баранов, К. Г. Кунашева // Труды биогеохимической лаборатории. – 1954. – Т. X. – С. 94–97.
- 14) Барановская, Н. В. Закономерности накопления и распределения химических элементов в организмах природных и природно-антропогенных экосистем : автореф. дис. ... д-р. биол. наук : 03.02.08 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2011. – 46 с.
- 15) Барановская, Н. В. О радиоактивных элементах в живом веществе в условиях техногенеза / Н. В. Барановская // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Мат. IV Международ. конф., Томск, 4-8 июня 2013. – Томск: ТПУ, 2013. – С. 75-80.
- 16) Барановская, Н. В. Об актинидах в живом веществе / Н. В. Барановская // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека : Мат. III Международной конференции, Томск, 23–27 июня 2009 г. – Томск : ТПУ, 2009. – С. 73–82.
- 17) Барановская, Н. В. Оценка экологического состояния юга Томской области по комплексу природных сред / Барановская Н. В., Рихванов Л. П., Языков Е. Г. // Актуальные проблемы геохимической экологии : Мат. V Международной биогеохимической школы, Семипалатинск, 8–11 сентября 2005. – Семипалатинск, 2005. – С. 412–415.
- 18) Барановская, Н. В. Элементный состав биологических материалов и его использование для выявления антропогенно-измененных территорий (на примере южной части Томской области): автореф. дис. ...канд. биол. наук: 03.00.16 / Барановская Наталья Владимировна. – Томск, 2003. – 21 с.
- 19) Баргальи, Р. Биогеохимия наземных растений [пер. с англ.] / Р. Баргальи. – М.: Геос, 2005. – 457 с.
- 20) Батоян, В. В. Биогеохимическая оценка состояния природной среды (опыт разработки методики регионального анализа) / В. В. Батоян, В. С. Вшивцев, Н. С. Касимов и др. // Природные и антропогенноизмененные биохимические циклы: труды биогеохимической лаборатории. – М.: Наука, 1990. – Т. 21. – С. 108–125.
- 21) Башкин, В. Н. Биогеохимия / В. Н. Башкин, Н. С. Касимов. – М.: Научный мир, 2004. – 648 с.

- 22) Безель, В. С. Геохимия травянистых биогеоценозов: биогенные циклы химических элементов при загрязнении природной среды тяжелыми металлами / В. С. Безель, Т. В. Жуйкова, В. А. Гордеева // Геохимия. – 2015. – № 3. – С. 252.
- 23) Безель, В. С. Химическое загрязнение среды: вынос химических элементов надземной фитомассой травянистой растительности / В. С. Безель, Т. В. Жуйкова // Экология. – 2007. – № 4. – С. 259–267.
- 24) Белан, Л. Н. Геоэкологические основы природно-техногенных экосистем горнорудных районов Башкортостана: автореф. дис. ... д-ра. геол.-минерал. наук : 25.00.36 / Белан Лариса Николаевна. – Москва, 2007. – 50 с.
- 25) Белоголова, Г. А. Распределение макроэлементов в растениях Южного Прибайкалья / Г. А. Белоголова, П. В. Коваль, Г. В. Матяшенко и др. // Сибирский экологический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 3. – С. 359-396.
- 26) Берзина, И. Г. Выявление радиоактивного загрязнения окружающей среды методом радиографии / И. Г. Берзина // Геохимия. – М., 1993. – № 3. – С. 449–456.
- 27) Берзина, И. Г. Обнаружение радиоактивного загрязнения окружающей среды по радиографии растений / И. Г. Берзина // Радиографические методы исследования в радиогеохимии и смежных областях: 3 Всесоюзное совещание, г. Томск, 11–15 июня 1991. – Новосибирск: Изд-во ОИГГМ СО АН СССР, 1991. – С. 102–103.
- 28) Бериллиевое производство // Открытое акционерное общество «Ульбинский металлургический завод». – Усть-Каменогорск: Астра, 2003 – 11 с.
- 29) Беус, А. А. Геохимия окружающей среды / А. А. Беус, Л. И. Грибовская, Н. В. Тихонова. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
- 30) Биогеохимические методы при изучении окружающей среды: сб. науч. статей / под ред. Э. К. Буренкова, Н. Ф. Челищева. – М.: ИМГРЭ, 1989. – 159 с.
- 31) Биогеохимические основы экологического нормирования / отв. ред. М. В. Иванов, Н. В. Башкин, В. В. Снакин. – М.: Мир, 1988.
- 32) Биоиндикация радиоактивных загрязнений / под ред. Д.А. Криволуцкого. – М.: Наука, 1999. – 384 с.
- 33) Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: учеб пособие / О. П. Мелехова, Е. И. Егорова, Т. И. Евсеева и др. – М.: Академия, 2007. – 288 с.
- 34) Болуспаева, Л. С. Цинк в почвах и овощах города Усть-Каменогорска / Л. С. Болуспаева, М. С. Панин // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. VI Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 4 – 7 февраля 2010 г. – Т. 2. – Семей, 2010. – С. 15–18.

- 35) Брукс, Р. Р. [пер. с англ.] Биологические методы поисков полезных ископаемых / Р. Р. Брукс. – М., 1986. – 312 с.
- 36) Бухарнина, И. Л. Эколого-биологические особенности древесных растений в урбанизированной среде: монография / И. Л. Бухарина, Т. М. Поварнищина, К. Е. Ведерников. – Ижевск: Ижевская ГСХА, 2007. – 216 с.
- 37) Бюллетень евразийского отделения международной сети "Здоровье детей, окружающая среда, безопасность" Специальный выпуск (N 11), февраль 2003 г. : [Электронный ресурс]. URL: <http://www.seu.ru/programs/health/bulletin/11.htm> (Дата обращения: 03.04.2015)
- 38) Вайсман, Я. И. Оценка потенциальных рисков нанотехнологий методом оценки жизненного цикла продукции / Я. И. Вайсман, В. В. Карманов, В. Н. Коротаев, И. В. Анциферова // Прикладная фотоника. – 2010. – Т. 4. – № 3. – С. 100–109.
- 39) Василенко, В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В. Н. Василенко, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 185 с.
- 40) Васильева, И. Е. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – № 1, ч. II. – Т. 78. – С. 14–24.
- 41) Вернадский, В. И. Записка об изучении живого вещества с геохимической точки зрения // Тр. Института растений АН СССР. – 1921. – Сер. 6. – Т. 15. – С. 1–18.
- 42) Вернадский, В. И. Избранные сочинения / В. И. Вернадский: в 5 т. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – Т. 1. Очерки геохимии. – 624 с.
- 43) 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.
- 44) Вернадский, В. И. Проблемы бигеоохимии / В. И. Вернадский. – М.: Изд-во АН СССР, 1940. – Т.1. – 47 с.
- 45) Вернадский, В. И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры / В. И. Вернадский. – Петроград: Время, 1922. – 48 с.
- 46) Викторов, С. В. Введение в индикационную геоботанику / С. В. Викторов, Е. А. Востокова, Д. Д. Вышивкин. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – 227 с.
- 47) Виноградов, А. П. Геохимия живого вещества / А. П. Виноградов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1932. – 67 с.
- 48) Виноградов, А. П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой / А. П. Виноградов // Микроэлементы в жизни растений и животных. – М., 1952. – С. 7–21.

- 49) Виноградов, А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры / А. П. Виноградов // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
- 50) Воскресенский, В. С. Экологические особенности древесных растений в урбанизированной среде: автореф. дис. ... канд.биол.наук: 03.02.08 / Воскресенский Владимир Станиславович. – Казань, 2011. – 23 с.
- 51) Гавшин, В. М. ^{137}Cs и ^{210}Pb в озерных отложениях степного Алтая как показатели динамики антропогенных изменений геохимического фона на протяжении XX века / В. М. Гавшин, Б. Л. Щербов, В. Д. Страховенко и др. // Геология и геофизика. – 1999. – Т. 40. – № 9. – С. 1331–1341.
- 52) Галямова, Г. К. Биогеохимическая характеристика некоторых древесных культур г. Усть-Каменогорска: автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.02.08 / Галямова Гульмира Калелбаевна. – Астрахань, 2003. – 23 с.
- 53) Гарاپова, Р. А. Оценка экологического состояния промышленного города и здоровье населения (на примере Усть-Каменогорска) / Р. А. Гарاپова // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-2 – С. 72–75.
- 54) Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сае́т, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М. : Недра, 1990. – 335 с.
- 55) Гиниятуллин, Р. Х. Содержание некоторых металлов в листьях и ветвях *Populus balsamifera* L. в условиях промышленного загрязнения / Р. Х. Гиниятуллин, А. А. Баталов, А. Ю. Кулагин // Экология. – 1999. – № 1. – С. 26–29.
- 56) Гичев, Ю. П. Загрязнение окружающей среды и здоровье человека (печальный опыт России) / Ю.П. Гичев / под ред. А.Б. Яблокова. – Новосибирск: Изд-во СО РАМН, 2002. – 230 с.
- 57) Глазовская, М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
- 58) Горбунова, А. Г. Оценка состояния атмосферного воздуха в условиях современного техногенного воздействия (на примере Астраханской области): автореф. дис. ... канд. географ.наук 25.00.36 / Горбунова Анна Геннадьевна. – Астрахань, 2011. – 20 с.
- 59) Гордеева, О. Я. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе почва - растение в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) / О. Я. Гордеева, Г. А. Белоголова, В. И. Гребенщикова // Проблемы региональной экологии. – 2010. – № 3. – С. 108-113.

60) Горелова, С. В. Оценка возможности использования древесных растений для биоиндикации и биомониторинга выбросов предприятий металлургической промышленности / С. В. Горелова, С. М. Ляпунов, А. В. Горбунов и др. // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. VI Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 4 – 7 февраля 2010 г. – Семей, 2010. – С. 299–306.

61) ГОСТ Р ИСО 14040-2010 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура. – М.: Стандартинформ, 2010 – 17 с.

62) ГОСТ Р ИСО 14041-2000. Государственный стандарт Российской Федерации. Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Определение цели, области исследования и инвентаризационный анализ. – М.: Госстандарт, 2000. – 40 с.

63) ГОСТ Р ИСО 14042-2001 Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Оценка воздействия жизненного цикла. – М.: Госстандарт, 2001. – 29 с.

64) ГОСТ Р ИСО 14043-2002. Государственный стандарт Российской Федерации. Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Интерпретация жизненного цикла. – М.: Госстандарт, 2002. – 32с.

65) Грабовская, Л. И. Геология месторождений редких элементов / Л. И. Грабовская, Е. Д. Астрахан // Биогеохимические и геоботанические исследования при поисках редкометальных месторождений, вып. 19. – М.: Гос. н-т изд-во лит-ры по геологии и охране недр, 1963. – 64 с.

66) Григорьев, Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры / Н. А. Григорьев. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 383 с.

67) Данилов В. А. Экология города: биоиндикационный метод оценки воздействия Оловокомбината (г. Новосибирск) / В. А. Данилов, С. Ю. Артамонова // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2005. – Т. 5. – С. 111–114.

68) Двоеглазова, А. А. Эколого-биологические особенности древесных и травянистых растений в насаждениях урбаноэкосистемы крупного промышленного центра (на примере г. Ижевска) : автореф. дис. ... канд.биол.наук: 03.00.16 / Двоеглазова Анна Алексеевна. – Уфа, 2009. – 20 с.

69) Демченко А. И. Оценка техногенного загрязнения территории Восточно-Казахстанской области промышленными предприятиями и транспортом / А. И. Демченко, В. П. Соляник, В. И. Тихоненко. – Усть-Каменогорск: Фонды АО ИГН им.К.И.Сатпаева, 1993.

70) Добровольский, В. В. Особенности распределения малых элементов в почвах и растениях Устюрта / В. В. Добровольский // Почвоведение. – 1961. – № 3. – С. 65–70.

- 71) Добровольский, В. В. Основы биогеохимии / В. В. Добровольский: Учебник. – М.: Академия, 2003. – 400 с.
- 72) Евразийская экономическая комиссия: Департамент агропромышленной политики: [Электронный ресурс] URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/act/prom_i_agroprom/dep_agroprom/monitoring/Pages/analise.aspx (Дата обращения: 06.04.2015).
- 73) Егорова, И. А. Содержание Be, Ba, Sr в растениях северо-западного Алтая // И. А. Егорова, Ю. В. Кислицина, А. В. Пузанов // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: мат. VII Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 4–8 октября 2012 г. – Семей, 2012. – С. 135-136.
- 74) Елисеева, Е. В. Применение подходов оценки стоимости жизненного цикла продукции (LCC) и оценки жизненного цикла продукции (LCA) при проектировании новых видов продукции / Е. В. Елисеева // Вестник МГОУ. Серия: Экономика. – 2014. – № 4. – С. 128–135.
- 75) Ермаков, В. В. Биологическое значение селена / В. В. Ермаков, В. В. Ковальский. – М.: Наука, 1974. – 300 с.
- 76) Ермаков, В. В. Становление и основные направления биогеохимии / В. В. Ермаков // Геохимия живого вещества: Мат-лы Международной молодежной школы-семинара, Томск, 2-5 июня 2013. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 9–27.
- 77) Есенжолова, А. Ж. Листья древесных и кустарниковых растений как биоиндикаторы состояния окружающей среды городов Восточного, Северного и Центрального Казахстана: автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.02.08 / Есенжолова Ажар Жумановна. – Новосибирск, 2013. – 19 с.
- 78) 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.
- 79) Есенжолова, А. Ж. Биоиндикационный потенциал листьев древесных и кустарниковых растений г. Темиртау / А. Ж. Есенжолова, М. С. Панин // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2012. – № 3 (19). – С. 160–168.
- 80) Жуйкова, Т. В. Особенности почв и травянистых растительных сообществ в условиях техногенеза на Среднем Урале / Т. В. Жуйкова, Э. В. Мелинг, С. Ю. Кайгородова и др. // Экология. – 2015. – № 3. – С. 163.
- 81) Зайцев, В. Ф. Содержание и особенности распределения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) в системе "почва – хвоя и листья древесных пород" на различных участках г.

Усть-Каменогорска / В. Ф. Зайцев, Г. К. Галямова // Юг России: экология, развитие. – 2012. – № 4. – С. 66–71.

82) Замятина, Ю. Л. Изучение истории поступления радионуклидов в окружающую среду на основе f-радиографического анализа колец деревьев : дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Замятина Юлия Леонидовна. – Томск: ТПУ, 2008. – 112 с.

83) Запасный, В. В. Влияние экологической обстановки в г. Усть-Каменогорске на здоровье населения и пути его улучшения / В. В. Запасный, Е. И. Фадеева, Н. С. Лихолетова и др. // Вестник ВКГТУ. – 2010. – № 4. – С. 127–135.

84) Захаров, В. М. Биотест. Интегральная оценка здоровья экосистем и отдельных видов / В. М. Захаров, Д. М. Кларк. – Москва: Международный Фонд “Биотест” и его Московское отделение., Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, РАН, 1993. – 68с.

85) Звонов, В. А. Экологическая безопасность автомобиля в полном жизненном цикле / В. А. Звонов, А. В. Козлов, В. Ф. Кутенев. – М.: НАМИ, 2001. – 248 с.

86) Зырин, Н. Г. Мышьяк и сурьма в растениях техногенных ландшафтов / Н. Г. Зырин, Е. Ф. Ковнацкий, С. Г. Малахов // Тр. III Всесоюз. совещания в Обнинске. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – С. 121–125.

87) Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе почва – растение / В. Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

88) Ильин, В. Б. Элементный химический состав растений / В. Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1985. – 127.

89) Инновационные аспекты биогеохимии / В. В. Ермаков, Е. А Карпова, В. Д. Корж, С. А. Остроумов / отв. ред. М. А. Федонкин, С. А. Остроумов. – М.: ГЕОХИ РАН, 2012. – 340 с.

90) Казначеев, В. П. Очерки теории и практики экологии человека / В. П. Казначеев / отв. ред. А. В. Сидоренко // Сер. Современные проблемы биосферы. – Москва: Наука, 1983. – 261 с.

91) 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 (41). – С. 226–229.

92) Карбух, Д. В. [пер. с англ.] Биогехимические исследования в районе трех штатов / Д. В. Карбух / под ред. В. И. Смирнов // Геохимические методы поисков рудных месторождений. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. – С. 461–484.

- 93) 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 (49). – С. 14-31.
- 94) Кист, А. А. Активационный анализ меди марганца в биологических объектах / А. А. Кист, Л. С. Звягина, Е. М. Лобанов и др. // Известия Академии наук Уз. ССР. – 1964а. – № 2. – С. 77–80.
- 95) Кист, А. А. Применение нейтронно-активационного анализа в биологии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1964б. – 24 с.
- 96) Климова, Е. В. Оценка состояния здоровья животных, содержащихся на территориях, загрязняемых тяжелыми металлами [Липецкий металлургический комбинат] / Е. В. Климова // Ветеринария. Реферативный журнал. – 2005. – № 2. – С. 438.
- 97) Ковалевский, А. Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений / А. Л. Ковалевский. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Недра, 1984 – 172 с.
- 98) Ковалевский А. Л. Биогеохимия растений / А. Л. Ковалевский. – Новосибирск : Наука: Сиб. отд-ие, 1991. – 294 с.
- 99) Ковальский, В. В. Геохимическая экология / В. В. Ковальский. – М.: Наука, 1974. – 300 с.
- 100) Ковель, М. С. Практическая значимость экологической оценки жизненного цикла продукции / М. С. Ковель // Контроль качества продукции. – 2007. – 5. – С. 14–15.
- 101) Ковнацкий, Е. Ф. Загрязнение растений химическими элементами в зоне техногенеза и использование их в качестве индикаторов состояния природной среды / Е. Ф. Ковнацкий, В. А. Сурнин, А. Е. Волошин, И. В. Казачевский // Труды института экспериментальной метеорологии. – Госкомгидромет, 1990. – № 18. – С. 8–17.
- 102) Козловская, И. Ю. Определение экологических характеристик различных вариантов использования отработанного катализатора крекинга углеводородного сырья на основе оценки жизненного цикла / И. Ю. Козловская, Н. Ю. Крукович, В. Н. Марцуль, С. Е. Копыльцова // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Экономика и экологический менеджмент. – 2012. – № 2. – С. 181–193.
- 103) Колесник, В. В. Инструментальный нейтронно-активационный анализ биоматериалов и аэрозольных частиц / В. В. Колесник, Н. П. Росляков, А. М. Самонов и др. // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды: Труды 3 Всесоюзного совещания. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1987. – С. 68–73.
- 104) Комаристая, Б. Н. Экологическая составляющая в оценке жизненного цикла продукции / Б. Н. Комаристая // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – № 5 (4). – С. 30–32.

- 105) Комплексная оценка экологии и здоровья населения промышленного города / А. Б. Самакова, А. А. Белоног, В. С. Якупов и др. – Алматы : Багира ЛТД, 2005. – 300 с.
- 106) Копылова, Л. В. Накопление тяжелых металлов в древесных растениях на урбанизированных территориях Восточного Забайкалья : автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Копылова Любовь Викторовна. – Улан-Удэ, 2012а. – 23 с.
- 107) Копылова, Л. В. Оценка уровня загрязнения почв тяжёлыми металлами и интенсивность поглощения их древесными растениями / Л. В. Копылова // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2012. – № 1 (42). – С. 70–75.
- 108) Корельская, Т. А. Биогеохимическая индикация экологического состояния урбоэкосистем севера (на примере Архангельска): автореф. дис. ... канд.химич.наук: 03.00.16 / Корельская Татьяна Александровна. – Иваново, 2008. – 16 с.
- 109) Коробова, Е. М. Чернобыльские радиобиогеохимические провинции и их изучение (методологические аспекты) / Е. М. Коробова // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – М., 1999. – С.134–151.
- 110) Красовская, И. А. Методические основы комплексной оценки эколого-геологического состояния городских территорий / И. А. Красовская, А. П. Галкин // Ученые записки УО ВГУ им. П.М.Машерова. – 2006. – Т. 5. – С. 223–239.
- 111) Кулагин, А. А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей / А. А. Кулагин, Ю. А. Шагиева. – М.: Наука, 2005. – 190 с.
- 112) Кулагин, А. А. Эколого-физиологические особенности тополя бальзамического (*Populus Balsamifera* L.) в условиях загрязнения окружающей среды металлами : автореф. дис. ... канд. биол. наук : 03.00.16 / Кулагин Андрей Алексеевич. – Уфа, 2002. – 19 с.
- 113) Куринская, Н. В. Влияние факторов окружающей среды на состояние древесной растительности парковых ландшафтов: на примере г. Новочеркасска: автореф. дис.... канд.биол.наук 03.00.16 / Куринская Надежда Викторовна. – Ростов н/Д, 2006. – 20 с.
- 114) Лакрэмюрэ, Д. А. Оценка экологического состояния г. Саратова по измерению параметров листьев *Betula pendula roth* / Д. А. Лакрэмюрэ, З. А. Забродина, Т. И. Губина // Сборник научных трудов «Экологические проблемы промышленных городов» / под ред. Т. И. Губиной. – Саратов, 2009. – С. 144–146.
- 115) Ларина, Г. Е. Фитоиндикация техногенного загрязнения с помощью древесных пород в условиях города / Г. Е. Ларина, М. С. Казменко // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2012. – № 9. – С. 198–202.
- 116) Лебедева, А. А. Разработка подходов к оценке жизненного цикла отходов производства и потребления / А. А. Лебедева, А. В. Дикинис // Экология урбанизированных территорий. – 2011. – № 4. – С. 64–69.

117) Левинсон, А. [пер. с англ.] Введение в поисковую геохимию / А. Левинсон. – М.: Мир, 1976. – 499 с.

118) Левченко, Г. А. Решение эколого-экономических задач предприятиями АО «Казцинк» / Г. А. Левченко // Записки Усть-Каменогорского Казахского географического общества. Геоэкологические проблемы трансграничных территорий: Сб. материалов междунар. науч.-практич. конф., Усть-Каменогорск, 20-22 января 2009 г. / отв. ред. А. В. Егорина. – Усть-Каменогорск: Рудный Алтай, 2009. – Вып. 2. – С. 201–204.

119) Леонова, Г. А. Биогеохимические проблемы антропогенной химической трансформации водных экосистем / Г. А. Леонова, Г. Н. Аношин, В. А. Бычинский // Геохимия. – 2005. – № 2. – С. 182–196.

120) Леонова, Ю. М. Антропогенная трансформация растительности в зоне влияния промышленных объектов г. Павлодара: автореф. дис.... канд. биол. наук: 03.00.05 / Леонова Юлия Михайловна. – Алматы, 2010. – 26 с.

121) Лескова, О. А. Накопление тяжёлых металлов в *Populus balsamifera* L. (Забайкальский край). / О. А. Лескова, Л. В. Копылова, Е. П. Якимова // Ученые записки ЗабГГПУ. – 2013. – № 1 (48). – С. 102–107.

122) М. С. Панин: человек - наука - судьба: юбилейный биобиблиографический справочник. – Алматы : Раритет, 2010. – 236 с.

123) Магомедова, М. А. Тополь и его использование в мониторинге загрязнения окружающей среды / М. А. Магомедова, К. А. Касимова // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. – 2008. – № 3. – С. 82–85.

124) Мальцев К.А. Построение моделей пространственных переменных (с применением пакета Surfer): Учебное пособие / К.А. Мальцев, С.С. Мухармова. – Казань: Казанский университет, 2014. – 103 с.

Малюга, Д. П. Биохимический метод поисков рудных месторождений: принцип и практика поисков / Д. П. Малюга. – М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1963. – 264 с.

125) Малюга, Д. П. О почвах и растениях как поисковом признаке на металлы / Д. П. Малюга // Природа. – 1947. – № 6.

126) Мармо, В. [пер. с англ.] Биогеохимические исследования в Финляндии / В. Мармо // Геохимические методы поисков рудных месторождений / под ред. В. И. Смирнов. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. – С. 443–460.

127) Маслеева, О. В. Комплексная экологическая оценка жизненного цикла малой распределенной и возобновляемой энергетики / О. В. Маслеева, Г. В. Пачурин //

Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 8. – С. 81–86.

128) Матяшенко, Г. В. Влияние экологических факторов на накопление флора лиственницами (*Larix Gmelinii (rupr.) rupr.* и *L. Sibirica Ledeb.*) в Восточной Сибири / Г. В. Матяшенко, В. Н. Шмаков, Ю. М. Константинов, Г. А. Белоголова // Экология. – 2005. – № 6. – С. 434-437.

129) Медицинская статистика : ТОО «Мединформ» : [Электронный ресурс]. URL: <http://www.medinfo.kz/medstat.jsp> (Дата обращения: 01.04.2015)

130) Микроэлементозы человека. Этиология, классификация, органопатология / А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.

131) Микроэлементы: Библиографический указатель книг и статей, 1950-1961 / под ред. Н. К. Павловой. – Ростов н/Д: Ростовский государственный университет, 1962. – 95 с.

132) Микроэлементы: Библиографический указатель книг и статей, 1961-1965, выпуск III / отв. ред. П.А. Садименко. – Ростов н/Д: Ростовский государственный университет, 1968. – 205 с.

133) Михальчук, А. А. Статистический анализ эколого-геохимической информации : учебное пособие / А. А. Михальчук, Е. Г. Языков, В. В. Ершов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 235 с.

134) Морозова, Н. А. Эколого-биогеохимические особенности промышленных и рекреационных зон г. Самары: автореф. дис. ... канд.биол.наук 03.02.08 /Морозова Наталья Андреевна. – Тольяти, 2011. – 19 с.

135) Мукажанов, Т. А. Динамика заболеваемости раком легкого у жителей промышленного региона ВКО / Т. А. Мукажанов // Вестник ВКГТУ. – 2009. – № 1. – С. 110–116.

136) Назаров, И. М. Использование сетевых снегосъемок для изучения загрязнения снежного покрова / И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман, О. С. Ренне // Метеорология и гидрология. – 1978. – № 7. – С. 74-78.

137) Найманбаев, М. Производство редкоземельных элементов в Казахстане / М. Найманбаев // Промышленность Казахстана. – 2008. – № 5. – С. 18–20.

138) Несветайлова, Н. Г. Геоботанические исследования при поисках рудных месторождений / Н. Г. Несветайлова // Тр. ВАГТ. – Вып. 1. – 1955.

139) Николайкин, Н. И. Жизненный цикл авиатранспортной услуги / Н. И. Николайкин, А. М. Матягина // Научный Вестник МГТУ ГА. Серия Эксплуатация воздушного транспорта и ремонт авиационной техники. Безопасность полетов. – 2003. – № 66. – С. 112–120.

140) Николайкин, Н. И. Экологическая оценка полного жизненного цикла деятельности эксплуатационных авиапредприятий гражданской авиации / Н. И. Николайкин // Научный Вестник МГТУ ГА. – 2006. – № 108. – С. 73–79.

141) Новикова, О. В. Ассоциации микроэлементов в древесной растительности гг. Москвы и Кито / О. В. Новикова, М. Г. Макарова, Н. Е. Кошелева // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2004. – № 1. – С. 178–186.

142) Омельченко, И. Н. Современные подходы к оценке жизненного цикла продукции / И. Н. Омельченко, А. Е. Бром // Вестник Волжского университета им. В. Н. Татищева. – 2013. – № 2 (21). – С. 29–34.

143) Орлов, Д. С. Биогеохимия / Д. С. Орлов, О. С. Безуглова. – Ростов н/Д: Феникс, 2000. – 319 с.

144) Османьян, Р. Г. Оценка экологического состояния почв Российской Федерации в связи с загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами и радионуклидами / Р. Г. Османьян // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. – 2008. – № 3. – С. 560.

145) Панин, М. С. Химические элементы в компонентах окружающей среды некоторых промышленных центров восточного Казахстана / М. С. Панин // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. Тр. Биогеохим. лаб. – М.: Наука, 2003. – Т. 24. – С. 88–112.

146) Панин, М. С. Химические элементы в пылевых выбросах Усть-Каменогорского металлургического предприятия ОАО «Казцинк» Республики Казахстан / М. С. Панин // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. VI Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 4 - 7 февраля 2010 г. – Т.2. – Семей, 2010. – С. 144-146.

147) Панин, М. С. Эколого-биогеохимическая оценка техногенных ландшафтов Восточного Казахстана / М. С. Панин. – Алматы: Эверест, 2000. – 338 с.

148) Паршин, А. В. Критерии оценки геоэкологического состояния вод оз. Байкал / А. В. Паршин, С. А. Шестаков, К. В. Чудненко, Е. П. Савельев // Вода: химия и экология. – 2013. – № 9 (63). – С. 24–31.

149) Перельман, А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1975. – 341 с.

150) 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: Мат. 3-й Рос. биогеохим. школы, Горно-Алтайск, 4-8 сентября 2000. – Новосибирск, 2000. – С. 129–139.

151) Петрунина, Н. С. Геохимическая экология растений в условиях полиметаллических биогеохимических провинций/ Н. С. Петрунина, В. В. Ермаков, О. В. Дегтярева // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. Тр. Биогеохим. лаб.– М.: Наука, 1999. – Т. 23. – С. 226–252.

152) Плеханова, И. О. Цинк и кадмий в почвах и растениях городской среды / И. О. Плеханова, А. И. Обухов // Цинк и кадмий в городской среде. – М.: Наука, 1992. – С. 144–159.

153) Позолотина, В. Н. Биоиндикация радионуклидного загрязнения экосистем с помощью растений / В. Н. Позолотина, Е. В. Ульянова, И. Е. Сарапульцев // Урал. Радиация. Реабилитация / под ред. В. Н. Чуканова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – С. 183–200.

154) Позолотина, В. Н. Миграция и биологическое действие на растения тяжелых естественных радионуклидов / В. Н. Позолотина, П. И. Собакин, И. В. Молчанова и др. // Экология. – 2000. – №1. – С. 17–23.

155) Поликарпочкин, В. В. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых / В. В. Поликарпочкин, Р. Т. Поликарпочкина. – М.: Наука, 1964. – 106 с.

156) Польшов, Б. Б. Избранные произведения / Б. Б. Польшов. – М.; Л.: 1956. – 751 с.

157) Попова, Л. Ф. Комплексная эколого-химическая оценка и нормирование качества почвенно-растительного покрова городских экосистем (на примере Архангельска) : автореф. дис. ... д-р биол. наук: 03.02.08 / Попова Людмила Федоровна. – Петрозаводск, 2015. – 34 с.

158) Притужалова, О. А. Экологическая оценка жизненного цикла продукции. Сравнительный экобаланс упаковки из комбинированных материалов в Федеративной Республике Германия и Российской Федерации : автореф. дис. ... канд. географ. наук 25.00.36 / Притужалова Ольга Александровна. – Тюмень, 2007. – 20 с.

159) Проведение комплексного геоэкологического исследования территории и здоровья населения города Усть-Каменогорска: отчет в 3 т. / Федоров Г. В. и др. – Усть-Каменогорск: ТОО "Экосервис С", 2004. – Т. 1. – 369 с.

160) Проект восстановления окружающей среды г. Усть-Каменогорска: UKER DD1 Детальное проектирование работ по изоляции источников загрязнения подземных вод : [Электронный ресурс]. 2011. 16 марта. URL: <http://www.oskemen.kz/ru/files/ecology.doc> (Дата обращения: 10.05.2013)

- 161) Пузанов, А. В. Биогеохимическая обстановка техногенных ландшафтов северо-западного алтая и ее влияние на окружающую среду и здоровье населения / А. В. Пузанов, С. В. Бабошкина, Т. А. Рождественская и др. // Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: Мат. Междунар. школы-семинара для молодых исследователей, Тюмень, 13-17 мая 2014 г. – Тюмень, 2014. – С. 101–112.
- 162) Пузанов, А. В. Загрязнение окружающей среды под влиянием горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий Алтая / А. В. Пузанов, Ю. В. Робертус, И. В. Горбачев и др. // Проблемы региональной экологии. – 2008. – № 6. – С. 28-32.
- 163) Разработка научно-обоснованного экологического паспорта города Усть-Каменогорска: отчет в 3 т. / Федоров Г. В. и др. – Усть-Каменогорск: ТОО "Экосервис С", 2005. – Т. 1. – 304 с.
- 164) 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.
- 165) Ревич, Б. А. Оценка риска смертности населения России от техногенного загрязнения атмосферного воздуха / Б. А. Ревич, А. А. Быков // Проблемы прогнозирования. – 1998. – № 3. – С. 147.
- 166) Рихванов, Л. П. К геохимии техногенеза / Л. П. Рихванов // Актуальные проблемы геохимической экологии: Мат. V Междунар. биогеохим. школы, Семипалатинск, 8-11 сентября 2005 г. – Семипалатинск: Семипалатинский государственный педагогический университет, 2005. – С. 48–52.
- 167) Рихванов, Л. П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии / Л. П. Рихванов. – Томск: Изд-во ТПИ, 1997. – 384 с.
- 168) Рихванов, Л. П. Радиографические исследования в радиоэкологическом мониторинге / Л. П. Рихванов, Ю. Л. Замятина, Т. А. Архангельская // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 1. – С. 123–127.
- 169) 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. 58–63.
- 170) Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932-83. – М.: Госкомгидромет, 1991. – 693 с.
- 171) Сабинин, Д. А. Физиологические законы питания растений / Д. А. Сабинин. – М., 1955. – 512 с.

- 172) Саенко, Г. Н. Концентрационная функция живого вещества / Г. Н. Саенко // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии (Тр. Биогеохим. лаб., т. 23). – М.: Наука, 1999. – С. 38–47.
- 173) Сает, Ю. Е. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды / Ю. Е. Сает. – М., 1982. – 66 с.
- 174) Сергиенко, О. И. Определение экологических характеристик продовольствия на основе оценки жизненного цикла продукции / О. И. Сергиенко, С. Е. Копыльцова // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Экономика и экологический менеджмент. – 2011. – № 1. – С. 284–298.
- 175) Сибиркина, А. Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в сосновых борах Семипалатинского Прииртышья : автореф. дис. ... д-ра биол. наук : 03.02.08 / Сибиркина Альфира Равильевна. – Омск, 2014. – 37 с.
- 176) Соколова, Г. Г. Биоиндикация загрязнения воздуха в Барнауле / Г. Г. Соколова, А. Ю. Тиньгаева // Известия Алтайского государственного университета. – 2008. – № 3. – С. 19–21.
- 177) Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / Под ред. А. П. Соловов, А. Я. Архипов, В. А. Бугров и др. – М.: Недра, 1990. – 335с.
- 178) Старостина, В. Ю. Анализ возможности применения Европейских методологий оценки воздействия на окружающую среду в российской системе управления отходами / В. Ю. Старостина, О. В. Уланова // Вестник ИрГТУ. – 2013. – №6 (77). – С. 166–171.
- 179) Страховенко, В. Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири : автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук: 25.00.09 / Страховенко Вера Дмитриевна. – Новосибирск, 2011. – 33 с.
- 180) Сынтульская, Н. В. Использование флуктуирующей асимметрии листьев берёзы повислой в оценке состояния атмосферного воздуха города Шуя / Н. В. Сынтульская // Научный поиск. – 2014. – № 2.1. – С. 88–89.
- 181) Сысо, А. И. Эколого-агрохимическая оценка содержания микроэлементов в почвах и растительной продукции на юге Западной Сибири / А. И. Сысо, В. Б. Ильин // Проблемы агрохимии и экологии. – 2008. – № 2. – С. 33–36.
- 182) Такежанов, С. Т. Новые технологии – коллективному сырью: 50 лет первому свинцу УК СЦК / С. Т. Такежанов. – Алматы: Комплекс, 2002. – 416 с.
- 183) Танталовое производство // Открытое акционерное общество «Ульбинский металлургический завод». – Усть-Каменогорск: Астра, 2003 – 12 с.

184) Теоретические основы биогеохимической экспертизы окружающей среды / П. В. Ивашов, С. Е. Сиротский, В. П. Шестеркин и др. / отв. ред. П. В. Ивашов. – Владивосток, Хабаровск: Ин-т водных и экологических проблем ДВО РАН, 1998. – 158 с.

185) Ткалич, С. М. Некоторые общие закономерности содержания химических элементов в золе растений. Биогеохимические поиски рудных месторождений / С. М. Ткалич. – Улан-Уде: Изд-во СО АН СССР, 1969. – 179 с.

186) Ткалич, С. М. Опыт исследования растений в качестве индикаторов при геологических поисках и разведке / С. М. Ткалич // Вести. – Владивосток: Дальневост. фил. АН СССР. – 1938 – №32 (5).

187) Трифонова, Т. А. Оценка жизненного цикла производства – основы системы управления окружающей средой на предприятии / Т. А. Трифонова, Н. А. Ишункина // Экология и промышленность России. – 2008. – № 1. – С. 29–31.

188) Трубина, М. Р. Содержание тяжелых металлов в плодах дикорастущих растений в зоне аэротехногенного воздействия Среднеуральского медеплавильного завода (Свердловская область) / М. Р. Трубина, С. В. Мухачева, В. С. Безель, Е. Л. Воробейчик // Растительные ресурсы. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 67–83.

189) Турлыханов, Г. Б. Растения – поглотители токсичных металлов на территории г. Усть-Каменогорска / Г. Б. Турлыханов // Региональный Вестник Востока. – 2005. – № 4 (28). – С. 70–78.

190) Уланова, О. В. Краткий обзор метода оценки жизненного цикла продукции и систем управления отходами / О. В. Уланова, В. Ю. Старостина // Современные проблемы науки и образования. РАЕ. – 2012. – № 4 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.science-education.ru/104-r6799>.

191) Уланова, О. В. Оценка жизненного цикла интегрированных систем управления отходами / О. В. Уланова, А. В. Тулохонова. – Иркутск: Изд-во Иркутского государственного технического университета, 2014. – 191 с.

192) Ульбинский металлургический завод : [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ulba.kz> (Дата обращения: 02.04.2015)

193) Управление природных ресурсов и регулирования природопользования ВКО : [Электронный ресурс]. URL: <http://priodavko.gov.kz/page/sostoyanie-zdorovya-naseleniya> (Дата обращения: 03.04.2013)

194) Усть-Каменогорский металлургический комплекс : [Электронный ресурс]. URL: http://www.kazzinc.com/ru/Усть-Каменогорский_металлургический_комплекс (Дата обращения: 01.04.2015)

- 195) Усть-каменогорский титано-магниевый комбинат : [Электронный ресурс]. URL: <http://www.uktmp.kz/ru> (Дата обращения: 02.04.2015)
- 196) Уфимцева, М. Д. Фитоиндикация экологического состояния урбогеосистем Санкт-Петербурга / М. Д. Уфимцева, Н. В. Терехина. – СПб. : Наука, 2005. – 339 с.
- 197) Уфимцева, М. Д. Экофитоиндикация урбанизированных геосистем / М. Д. Уфимцева, Н. В. Терехина, С. А. Банарь // Вестник Санкт -Петербургского университета. – 2008. – Сер. 7. – Вып. 4. – 121–129 с.
- 198) Федеральный закон от 23 ноября 1995 г. N 174-ФЗ "Об экологической экспертизе". – М., 1995. – 10 с.
- 199) Флеров, Г. Н. Радиография минералов, горных пород и руд / Г. Н. Флеров, И. Г. Берзина. – М.: Атомиздат, 1979. – 224 с.
- 200) Часников, И. Я. Изучение накопления и распределения радиоактивных источников и радиационных нарушений в природных объектах и определение года их радиационного заражения / И. Я. Часников, А. И. Поляков, А. Ш. Гайтимов // Радиоэкологическая обстановка на территории Республики Казахстан. – Алматы, 1997. – С. 61–91.
- 201) Черненкова, Т. В. Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение / Т. В. Черненкова. – М.: Наука, 2002. – 191 с.
- 202) Шагиева Ю. А. Тяжелые металлы в почве и в растениях Башкирского Зауралья в условиях техногенеза: автореф. дис. ... канд.биол.наук: 03.00.16 / Шагиева Юлия Александровна. – Тольяти, 2002. – 20 с.
- 203) Шаймарданова, Б. Х. 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 и др. // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 338. – С. 212–216.
- 204) Шайхутдинова, А. А. Мониторинговые исследования территорий, прилегающих к теплоэлектростанциям, работающим на твердом топливе / А. А. Шайхутдинова // Интеллект. Инновации. Инвестиции. – 2010. – № 4. – С. 159–165.
- 205) Шергина, О. В. Аккумуляция и миграция свинца и кадмия на урбанизированных территориях / О. В. Шергина, Т. А. Михайлова, О. В. Калугина, Л. В. Дударева // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. VI Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 4 - 7 февраля 2010 г. – Т. 1. – Семей, 2010. – С. 15–18.
- 206) Шергина, О. В. Биогеохимическое перераспределение тяжелых металлов в почве и древесной растительности в условиях городской среды / О. В. Шергина, Т. А. Михайлова, Н. С. Бережная // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде:

Мат. IV Междунар. науч.-практич. конф., Семипалатинск, 19-21 октября 2006 г. – Семипалатинск, 2006. – С. 489–496.

207) Шиманская, В. И. Разработка и внедрение в практику новых методов биоиндикации токсичности приземного слоя воздуха промышленных центров / В. И. Шиманская, Е. А. Бураева, Т. В. Вардуни // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2013. – № 8-3. – С. 156–157.

208) Шиманская, Е. И. Десятилетний биомониторинг урбанизированных территорий с использованием древесных растений / Е. И. Шиманская, Е. А. Бураева, Т. В. Вардуни и др. // Успехи современного естествознания – 2014. – № 11. – С. 102–103.

209) Школьник, М. Я. Функциональные болезни и явления изменчивости растений в связи с избыточностью или недостаточностью макро- и микроэлементов в различных биогеохимических провинциях / М. Я. Школьник // Труды биогеохимической лаборатории. – 1960. – Т. XI. – С. 34–42.

210) Шушкевич, Н. И. Влияние свинцового производства на популяцию населения промышленного города : автореф. дис. ... д-р биол. наук : 03.00.16 / Шушкевич Нина Ивановна. – Москва, 2008. – 42 с.

211) Щевелева, Т. И. Методология УЧЕТА эколого-экономических факторов при обращении с отходами / Т. И. Щевелева // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 6. Экономика. – 2013. – № 6. – С. 99–106.

212) Щербаков, А. П. Антагонизм, синергизм и аддитивность макро- и микроэлементов и их физиологические эффекты у однолетних и многолетних растений / А. П. Щербаков // Применение микроэлементов. – Рига, 1959. – С. 465–470.

213) Экологический мониторинг: учебно-методическое пособие / под ред. Т. Я. Ашихминой. – Изд. 4-е. – М.: Альма Мастер, 2008. – 416 с.

214) Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л. П. Рихванов, Е. Г. Язиков, Ю. И. Сухих и др. – Томск: Курсив, 2006. – 216 с.

215) Юньфэн, Л. Биогеохимические барьеры и очистка от антропогенного загрязнения / Л. Юньфэн // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2014. – №7 (66). – С. 26–28.

216) Язиков, Е. Г. Геоэкологический мониторинг: Учебное пособие // Е. Г. Язиков, А. Ю. Шатилов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 276 с.

217) Языков, Е. Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: автореф. дис. ... д-ра. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Языков Егор Григорьевич. – Томск, 2006. – 47 с.

218) Ялалтдинова, А. Р. Влияние выбросов промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска на формирование элементного состава листьев тополя / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 2 (85). – С. 108–113.

219) Ялалтдинова, А. Р. Геохимические особенности пылеаэрозолей в зоне воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска (Республика Казахстан) / А. Р. Ялалтдинова // Экология России и сопредельных территорий: Мат. XVI Междунар. экол. студ. конф., Новосибирск, 28 - 31 октября 2011. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011а. – С. 167–168.

220) Ялалтдинова, А. Р. Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Усть-Каменогорска по результатам изучения золы листьев тополя черного (*Populus Nigra* L.) / А. Р. Ялалтдинова, Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, Ж. Е. Абикеева // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 2012а. – № 1 (18). – С. 94–99.

221) Ялалтдинова, А. Р. Проявленность промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска в геохимических полях по данным изучения золы листьев тополя черного (*Populus Nigra* L.) / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. VII Междунар. науч.-практич. конф., г. Семей, 4-8 октября 2012. – Семей, 2012б. – С. 335-340.

222) Ялалтдинова, А. Р. Характеристика твердофазных пылеаэрозольных выпадений в зоне воздействия Северной промышленной зоны города Усть-Каменогорска // Наука сегодня: теоретические аспекты и практика применения: Сб. науч. тр. по мат-лам Междунар. заоч. науч.-практич. конф., Тамбов 28 октября 2011 г.: в 9 частях. – Тамбов: Изд-во ТРОО "Бизнес-Наука-Общество", 2011б. – Часть 7. – С. 161–162.

223) Abbruzzese, G. Leaf morphological plasticity and stomatal conductance in three *Populus alba* L. genotypes subjected to salt stress / G. Abbruzzese, I. Beritognolo, R. Muleo et al. // Environmental and Experimental Botany. – 2009. – Vol. 66. – pp. 381–388.

224) Aboal, J. R. Oak leaves and pine needles as biomonitors of airborne trace elements pollution / J. R. Aboal, J. A. Fernández, A. Carballeira // Environmental and Experimental Botany. – 2004. – Vol. 51. – pp. 215–225.

225) Abreu, S. N. Tree rings, *Populus nigra* L., as mercury data logger in aquatic environments: case study of an historically contaminated environment / S. N. Abreu,

A. M. V. M. Soares, A. J. A. Nogueira, F. Morgado // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2008. – Vol. 80. – pp. 294–299.

226) Aksoy, A. *Nerium oleander* L. as a biomonitor of lead and other heavy metal pollution in Mediterranean environments / A. Aksoy, M. A. Oztürk // The Science of the Total Environment. – 1997. – Vol. 205. – pp. 145–150.

227) Aksoy, A. *Phoenix dactylifera* L. as a biomonitor of heavy metal pollution in Turkey / A. Aksoy, M. Ozturk // Journal of Trace and Microprobe Techniques. – 1996. – Vol. 4. – pp. 605–614.

228) Alfonso Piña W.H. Urban material flow analysis: An approach for Bogotá, Colombia / W.H. Alfonso Piña, C.I. Pardo Martínez // Ecological Indicators. – 2014. – Vol. 42. – pp. 32–42.

229) Al-Alawi, M. M. The use of Aleppo pine needles as bio-monitor of heavy metals in the atmosphere / M. M. Al-Alawi, K. L. Mandiwana // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Vol. 148. – pp. 43–46.

230) Alban, D. H. Seasonal changes in nutrient concentration and content of Aspen Suckers in Minnesota / D. H. Alban // Forest Science. – 1985. – Vol. 3. – pp. 785–794.

231) Alfani, A. Leaf contamination by atmospheric pollutants as assessed by elemental analysis of leaf tissue, leaf surface deposit and soil / A. Alfani, G. Maisto, P. Iovieno et al. // Journal of Plant Physiology. – 1996. – Vol. 148. – pp. 243–248.

232) Alfani, A. Temporal and spatial variation in C, N, S and trace elements contents in the leaves of *Quercus ilex* within the urban area of Naples / A. Alfani, G. Baldantoni, G. Maisto et al. // Environmental Pollution. – 2000. – Vol. 109. – I. 1. – pp. 119–129.

233) Alfani, A. Time and site integrated biomonitoring for Pb, Cr, Fe, Cu, V and Cd in the urban area of Naples / A. Alfani, D. Baldantoni, G. Maisto et al. // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. – 1997. – Vol. 11. – pp. 176–178.

234) Al-Khlaifat, A. L. Atmospheric heavy metal pollution in Aqaba city, Jordan, using *Phoenix dactylifera* L. Leaves / A. L. Al-Khlaifat, O. A. Al-Khashman // Atmospheric Environment. – 2007. – Vol. 41. – pp. 8891–8897.

235) Al-Qahtani, Kh. M. Assessment of heavy metals accumulation in native plant species from soils contaminated in Riyadh city, Saudi Arabia / Kh. M. Al-Qahtani // Life Science Journal. – 2012. – Vol. 9. – I. 2. – pp. 384–392.

236) Al-Shayeb, S. M. The date palm (*Phoenix dactylifera* L.) as a biomonitor of lead and other elements in arid environments / S. M. Al-Shayeb, M. A. Al-Rajhi, M. R. D. Seaward // The Science of the Total Environment. – 1995. – Vol. 168. – pp. 1–10.

- 237) André, O. Foliage response to heavy metal contamination in Sycamore Maple (*Acer pseudoplatanus* L.) / O. André, P. Vollenweider, M. S. Günthardt-Goerg // Forest Snow and Landscape Research. – 2006. – Vol. 80. – pp. 275–288.
- 238) Aničić, M. Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (*Aesculus hippocastanum* and *Tilia spp.*) / M. Aničić, T. Spasić, M. Tomašević et al. // Ecological Indicators. – 2011. – Vol. 11. – pp. 824–830.
- 239) Anke, M. Uranium transfer in the food chain from soil to plants, animals and man / M. Anke, O. Seeber, R. Müller et al. // Chemie der Erde – Geochemistry. – 2009. – Vol. 69. – I. SUPPL. – pp. 75–90.
- 240) Antunes, P. The application of Geographical Information Systems to determine environmental impact significance / P. Antunes, R. Santos, L. Jordão // Environmental Impact Assessment Review. – 2001. – Vol. 21. – I. 6. – pp. 511–535.
- 241) Asgari, K. Biomonitoring of trace element in air and soil pollution by using acacia / K. Asgari, H. Amini // Journal of Research in Agricultural Science. – 2011. – Vol. 7. – № 2. – pp. 115–124.
- 242) Ashraf, M. A. Heavy metals accumulation and tolerance in plants growing on ex-mining area, Bestari Jaya, Kuala Selangor, Peninsular Malaysia / M. A. Ashraf, M. J. Maah, I. Yusoff, M. M. Gharibreza // International Conference on Environmental Engineering and Applications, Singapore, 10-12 September 2010. – Singapore, 2010. – pp. 267–271.
- 243) Ashraf, M. A. Heavy metals accumulation in plants growing in ex tin mining catchment / M. A. Ashraf, M. J. Maah, I. Yusoff // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2011. – Vol. 8. – I. 2. – pp. 401–416.
- 244) Ataabadi, M. Biomonitoring of some heavy metal contaminations from a steel plant by above ground plants tissue / M. Ataabadi, M. Hoodaji, P. Najafi // African Journal of Biotechnology. – 2011. – Vol. 10. – I. 20. – pp. 4127–4132.
- 245) Avila, A. Heavy metal deposition and cycling at two Mediterranean holm oak (*Quercus ilex* L.) forests in northeastern Spain / A. Avila, M. Alarcon, A. Rodrigo // Journal De Physique IV. – 2003. – Vol. 107. – I. 1. – pp. 75–78.
- 246) Azapagic, A. The application of life cycle assessment to process optimization / A. Azapagic, R. Clift // Computers and Chemical Engineering. – 1999. – Vol. 23. – pp. 1509–1526.
- 247) Baes, C. F. Trace metal uptake and accumulation in trees as affected by environmental pollution / C. F. Baes, S. B. McLaughlin. In: Hutchinson T. C., Meema K. M. (Eds.), Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems. – Berlin: Springer-Verlag, 1987. – pp. 307–319.

- 248) Baker, A. J. M. Accumulators and excluders strategies in the response to plants of heavy metals / A. J. M. Baker // *Journal of Plant Nutrition*. – 1981. – Vol. 3. – pp. 643–646.
- 249) Baker, A. J. M. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal polluted-soils / A. J. M. Baker, S. P. McGrath, R. D. Reeves, J. A. C. Smith. In: Terry N., Banuelos G. (Eds.), *Phytoremediation of contaminated soil and water*. – London: Lewis Publishers, 2000. – pp. 85–107.
- 250) Balasooriya, B. L. W. K. Biomonitoring of urban habitat quality by anatomical and chemical leaf characteristics / B. L. W. K. Balasooriya, R. Samson, F. Mbikwa et al. // *Environmental and Experimental Botany*. – 2009. – Vol. 65. – pp. 386–394.
- 251) Balestrazzi, A. Nitric oxide biosynthesis in white poplar (*Populus alba* L.) suspension cultures challenged with heavy metals / A. Balestrazzi, A. Macovei, C. Testoni et al. // *Plant Stress*. – 2009. – Vol. 3. – pp. 1–6.
- 252) Bargagli, R. Oak leaves as accumulators of airborne elements in an area with geochemical and geothermal anomalies / R. Bargagli, F. Monaci, C. Agnorelli // *Environmental Pollution*. – 2003. – Vol. 124. – pp. 321–329.
- 253) Bargagli, R. The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples / R. Bargagli // *The Science of the Total Environment*. – 1995. – Vol. 176. – pp. 121–128.
- 254) Bargagli, R. Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery / R. Bargagli. – Berlin: Springer-Verlag, 1998. – 324 p.
- 255) Baslar, S. Trace element monitoring by leaves of *Populus nigra* L. from Western Anatolia, Turkey / S. Baslar, Y. Dogan, N. Yenil et al. // *Journal of Environmental Biology*. – 2005. – Vol. 26. – I. 4. – pp. 665–668.
- 256) Baycu, G. Ecophysiological and seasonal variations in Cd, Pb, Zn, and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in Istanbul / G. Baycu, D. Tolunay, H. Özden, S. Günebakan // *Environmental Pollution*. – 2006. – № 143. – pp. 545–554.
- 257) Beckett, K. P. Effective tree species for local air quality management / K. P. Beckett, P. H. Freer-Smith, G. Taylor // *Journal Arboriculture*. – 2000. – Vol. 26. – pp. 12–19.
- 258) Bengtsson, M. An approach for handling geographical information in LCA using a relational database / M. Bengtsson, R. Carlson, S. Molander, B. Steen // *Journal of Hazardous Materials*. – 1998. – Vol. 61. – pp. 67–75.
- 259) Benton Jones, J. jr. Field sampling procedures for conducting a plant analysis / J. jr. Benton Jones. In: Kalra Y. P. (ed.), *Handbook of reference methods for plant analysis*. – NW: CRC Press, Taylor & Francis Group, 1998. – pp. 25–36.

- 260) Berlizov, A. N. Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions / A. N. Berelizov, O. B. Blum, R. H. Filby et al. // *Science of the Total Environment*. – 2007. – Vol. 372. – pp. 693–706.
- 261) Berthelsen, B. O. Plant and environmental interaction / B. O. Berthelsen, E. Steinnes, W. Solberg, L. Jingsenm // *Journal of Environmental Quality*. – 1995. – Vol. 24. – pp. 1018–1026.
- 262) Bothe, H. Plants in heavy metal soils / H. Bothe. In: Sherameti I., Varma A. (Eds.), *Detoxification of heavy metals*. – Berlin: Springer Publisher, 2011. – pp. 35–57.
- 263) Bouman, M. Material flows and economic models: an analytical comparison of SFA, LCA and partial equilibrium models analysis / M. Bouman, R. Heijungs, E. Voet et al. // *Ecological Economics*. – 2000. – Vol. 32. – pp. 195–216.
- 264) Bowen, H. J. M. Environmental chemistry of the elements / H. J. M. Bowen. – London: Academic Press, 1979. – 333p.
- 265) Brentrup, F. Life cycle assessment to evaluate the environmental impact of arable production / F. Brentrup. – PhD thesis. – Cuviller Verlag, Göttingen, Germany, 2003.
- 266) Brooks, R. R. Biological methods of prospecting for minerals / R. R. Brooks. – New York: Wiley, 1983. – 322 p.
- 267) Brooks, R. R. Botanical and geochemical exploration studies at the Seruwila copper-magnetite prospect in Sri Lanka / R. R. Brooks, A. J. M. Baker, R. S. Ramakrishna, D. E. Ryan // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1985. – Vol. 24. – pp. 223–235.
- 268) Brooks, R. R. Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration / R. R. Brooks. – New York: Harper and Row, 1972. – 290 p.
- 269) Brown, R. J. C. Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK / R. J. C. Brown, S. L. Goddard, D. M. Butterfield et al. // *Atmospheric Environment*. 2015. – Vol. 109. – pp. 1–8.
- 270) Brundin, N. H. Biogeochemical studies of plants from stream banks in Northern Sweden / N. H. Brundin, J. I. Ek, O. C. Selinus // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1987. – Vol. 27. – pp. 157–188.
- 271) Brundin, N. H. Method of locating metals and minerals in the ground / N. H. Brundin. – U.S. Patent 21589-0. – 1939.
- 272) Calculation methodology for the National footprint accounts, 2010 Edition / B. Ewing, A. Reed, A. Galli et al. – Oakland: Global Footprint Network, 2010. – 19 p.
- 273) Cannon, H. L. Botanical prospecting for ore deposits / H. L. Cannon // *Science*. – 1960. – Vol. 132. – pp. 591–598.

274) Cape, J. N. Plants as accumulating biomonitors / J. N. Cape // Book of abstracts “Biomonitoring of air quality with plants, animals and humans”, Antwerp, Belgium, November 12-14, 2012. – Belgium, 2012. – pp. 5–6.

275) Carbajal-Hernández, J. J. Assessment and prediction of air quality using fuzzy logic and autoregressive models / J. J. Carbajal-Hernández, L. P. Sánchez-Fernández, J. A. Carrasco-Ochoa, J. F. Martínez-Trinidad // Atmospheric Environment. – 2012. – Vol. 60. – pp. 37–50.

276) Celik, A. Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using *Robinio pseudo-acacia* L. / A. Celik, A.A. Kartal, A. Akdogan, Y. Kaska // Environment International. – 2005. – Vol. 31. – I. 1. – pp. 105-112.

277) Celik, Seh. Carolina poplar (*Populus × canadensis Moench*) as a biomonitor of trace elements in Black sea region of Turkey / Seh. Celik, E. Yucel, Sez. Celik et al. // Journal of Environmental Biology. – 2010. – Vol. 31. – pp. 225–232.

278) Chamberlain, A. C. Fallout of lead and uptake by crops / A. C. Chamberlain // Atmospheric Environment. – 1983. – Vol. 17. – pp. 693–706.

279) Charles, R. Environmental analysis of intensity level in wheat crop production using life cycle assessment / R. Charles, O. Jolliet, G. Gaillard, D. Pellet // Agriculture, Ecosystems & Environment. – 2006. – V. 1136. – I. 1-4. – pp. 216–225.

280) Chehregani, A. Removal heavy metals by native accumulator plants / A. Chehregani, B. E. Malayeri // International Journal of Agriculture and Biology. – 2007. – Vol. 9. – pp. 462–465.

281) Coe, J. M. The morphology and size distribution of atmospheric particles deposited on foliage and inert surfaces / J. M. Coe, S. E. Lindberg // Journal of Air Pollution Control Association. – 1987. – Vol. 37. – pp. 237–243.

282) De Bruin, M. Applying biological monitors and neutron activation analysis in studies of heavy-metal air pollution / M. De Bruin // IAEA Bull. – 1990. – Vol. 4. – pp. 22–27.

283) De Nicola, F. Improved biomonitoring of airborne contaminants by combined use of holm oak leaves and epiphytic moss / F. De Nicola, V. Spagnuolo, D. Baldantoni et al. // Chemosphere. – 2013. – Vol. 92. – pp. 1224–1230.

284) Deepalakshmi, A. P. Leaves of higher plants as indicators of heavy metal pollution along the urban roadways / A. P. Deepalakshmi, H. Ramakrishnaiah, Y. L. Ramachandra, N. Naveen Kumar // International Journal of Science and Technology. – 2014. – Volume 3. – I. 6. – pp. 340–346.

285) Demirayak, A. Heavy Metal Accumulation in Some Natural and Exotic Plants in Samsun City / A. Demirayak, H.G. Kutbay, D. Kilic et al. // Ekoloji. – 2011. – 20, 79. – pp. 1–11.

286) Deng, H. Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China / H. Deng, Z. H. Ye, M. H. Wong // *Environmental Pollution*. – 2004. – Vol. 132. – I. 1. – pp. 29–40.

287) Djingova, R. Distribution of lanthanoids, Be, Bi, Ga, Te, Tl, Th and U on the territory of Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as an indicator / R. Djingova, Ju. Ivanova, G. Wagner et al. // *Science of the Total Environment*. – 2001. – № 280. – pp. 85–91.

288) Djingova, R. Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as biomonitor / R. Djingova, G. Wagner, D. Peshev // *Science of Total Environment*. – 1995. – № 172. – pp. 151–158.

289) Djingova, R. Instrumental techniques for trace analysis / R. Djingova, I. Kuleff. In: Markert B., Friese K. (Eds.), *Trace elements- their distribution and effects in the environment*. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 2000. – pp. 137–186.

290) Djingova, R. Screening of heavy metal pollution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' / R. Djingova, G. Wagner, I. Kuleff // *Science of the Total Environment*. – 1999. – Vol. 234. – pp. 175–184.

291) Djović, V. Selenium in soils and some plants in Serbia / V. Djović // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. V Междунар. науч.-практич. конф., Семей, 15 - 18 октября 2008 г. – Т. 1. – Семей, 2008. – С. 13–18.

292) Dmuchowski, W. Monitoring environmental pollution in Poland by chemical analysis of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) needles / W. Dmuchowski, A. Bytnerowicz // *Environmental Pollution*. – 1995. – Vol. 87. – pp. 84–104.

293) Dmuchowski, W. Long-term (1992–2004) record of lead, cadmium, and zinc air contamination in Warsaw, Poland: determination by chemical analysis of moss bags and leaves of Crimean linden / W. Dmuchowski, A. Bytnerowicz // *Environmental Pollution*. – 2009. – Vol. 157. – I. 12. – pp. 3413–3421.

294) Dong, Y. Recommended assessment framework, characterisation models and factors for environmental impacts and resource use / Y. Dong, A. Laurent, M. Z. Hauschild. – Denmark, 2013. – 48 p.

295) Due, M. Seasonal variations of foliar metal content in three fruit tree species / M. Due, K. H. Kreeb. In: Markert B. (ed.), *Plants as biomonitors/indicator for heavy metals in the terrestrial environment*. – Weinheim : VCH Publisher, 1993. – pp. 577–592.

296) Dunn, C. E. Biogeochemical studies of metal-tolerant plants from Southern Morocco / C. E. Dunn, R. R. Brooks, J. Edmondson et al. // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1996. – Vol. 56. – pp. 13–22.

- 297) Ecoinvent center: Swiss center for Life Cycle Inventories [Электронный ресурс] URL: <http://www.ecoinvent.ch/> (Дата обращения: 06.04.2015).
- 298) Ek, J. Trace elements in till, vegetation and water over a sulfide ore in Västernorrland county, northern Sweden // *Sveriges Geologiska Undersökning, Seria C.* – 1974. – 698. – p. 50.
- 299) El Khaukhi, T. Air pollution biomonitoring survey in Morocco using k0-INAA / T. El Khaukhi, R. M. Cherkaoui, A. Gaudry et al. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 2004. – B213. – pp. 770–774.
- 300) EPA: United States Environmental Protection Agency [Электронный ресурс] URL: <http://www.epa.gov/airtoxics/hlthef/dich-ben.html> (Дата обращения: 06.04.2015).
- 301) 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 // *Journal of Geochemical Exploration.* – 1985. – Vol. 24. – pp. 281–304.
- 302) Ernst, W. H. O. The use of higher plants as bioindicators / W. H. O. Ernst. In: Markert B. A., Breure A. M., Zechmeister H. G. (Eds.), *Bioindicators and Biomonitors.* – Amsterdam: Elsevier Science, 2003. – pp. 423–463.
- 303) Everett, J. L. Comparative survey of lead at selected sites in the British Isles in relation to air pollution / J. L. Everett, C. L. Day, D. Reynolds // *Food and Cosmetics Toxicology.* – 1967. – № 5. – pp. 29–35.
- 304) Falla, J. Biological air quality monitoring: a review / J. Falla, P. Laval-Gilly, M. Henryon et al. // *Environmental Monitoring and Assessment.* – 2000. – Vol. 64. – pp. 627–644.
- 305) Favas, P. J. C. Accumulation of arsenic by aquatic plants in large-scale field conditions: Opportunities for phytoremediation and bioindication / P. J. C. Favas, J. Pratas, M. N. V. Prasad // *Science of The Total Environment.* – 2012. – Vol. 433. – pp. 390–397.
- 306) Feio, M. J. AQUAFLORA: A predictive model based on diatoms and macrophytes for streams water quality assessment / M. J. Feio, F. C. Aguiar, S. F. P. Almeida, M. T. Ferreira // *Ecological Indicators.* – 2012. – Vol. 18. – pp. 586–598.
- 307) Fernández, J. A. Evaluation of contamination by different elements in terrestrial mosses / J. A. Fernández, A. Carballeira // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* – 2001. – Vol. 40. – pp. 461–468.
- 308) Franke, C. The assessment of bioaccumulation / C. Franke, G. Studinger, G. Berger et al. // *Chemosphere.* – 1994. – Vol. 29. – I. 7. – pp. 1501–1514.
- 309) Franzle, O. Bioindicators and environmental stress assessment / O. Franzle. In: Markert B. (Ed.), *Plants as Biomonitors-indicators for heavy metals in the terrestrial environment.* – Weinheim: VCH, 1993. – pp. 41–84.

310) Franzle, S. The biological system of the elements (BSE) – a brief introduction into historical and applied aspects with special reference on “Ecotoxicological identity cards” for different element species (f.e. As and Sn) / S. Franzle, B. Markert // Proceedings of an international workshop “Biomonitoring of atmospheric pollution (with emphasis on trace elements) – BioMAP II”, Praia da Vitória, Portugal, 28 August–3 September 2000. – Vienna, IAEA, 2000. – pp. 7–35

311) Freer-Smith, P. H. Deposition velocities to *Sorbus aria*, *Acer campestre*, *Populus deltoides* x *trichocarpa* ‘Beaupré’, *Pinus nigra* and x *Cupressocyparis leylandii* for coarse, fine and ultra-fine particles in the urban environment / P. H. Freer-Smith, K. P. Beckett, G. Taylor // Environmental Pollution. – 2005. – Vol. 133. – pp. 157–167.

312) Freer-Smith, P. H. The uptake of particulates by an urban woodland: site description and particulate composition / P. H. Freer-Smith, S. Holloway, A. Goodman // Environmental Pollution. – 1997. – Vol. 95. – I. 1. – pp. 27–35.

313) Frischknecht, R. The ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database / R. Frischknecht, G. Rebitzer // Journal of Cleaner Production. – 2005. – 13(13-14). – pp. 1337–1343.

314) GaBi LCIA documentation : [Электронный ресурс] URL: <http://www.gabi-software.com/america/support/gabi/gabi-lcia-documentation/recipe/> (Дата обращения: 06.04.2015).

315) Gaillard, G. Inventaire environnemental des intrants agricoles en production végétale / G. Gaillard, P. Crettaz, J. Hausheer // Rapport FAT 46, Station fédérale de recherches en économie et technologie agricoles FAT. – Tänikon, Switzerland, 1997. – pp. 49.

316) Garrec, J. P. Bio-indication végétale dans les zones faiblement polluées. Intérêt de l'étude des dépôts sur les surfaces foliaires / J. P. Garrec, C. Rose // ANPP – Colloque international "Marqueurs Biologiques de Pollution", Chinon, 21–22 Septembre. – Chinon, 1995. – pp. 255–260.

317) Garrec, J. P. Mapping of particulate air pollution in Beijing by plant bio-monitors / J. P. Garrec, S. He, C. Rose, F. Radnai // Proceedings of an international workshop “Biomonitoring of atmospheric pollution (with emphasis on trace elements) – BioMAP II”, Praia da Vitória, Portugal, 28 August–3 September 2000. – Vienna, IAEA, 2000. – pp. 64–68.

318) Gholami, A. Evaluation of "*Conocarpus erectus*" plant as biomonitoring of soil and air pollution in Ahwaz Region / A. Gholami, A. H. Davami, E. Panahpour, H. Amini // Middle-East Journal of Scientific Research. – 2013. – Vol. 13. – I. 10. – pp. 1319–1324.

319) Goodman, G. T. Plants and soils as indicators of metals in the air / G. T. Goodman, T. M. Roberts // Nature, Lond. – 1971. – Vol. 231. – pp. 287–292.

- 320) Graedel, T. E. Matrix approaches to abridged LCA / T. E. Graedel, B. R. Allenby, P. R. Comrie // *Environmental Science and Technology*. – 1995. – Vol. 29. – I. 3. – pp. 134–139.
- 321) Gratani, L. Long-term monitoring of metal pollution by urban trees / L. Gratani, M. F. Crescente, L. Varone // *Atmospheric Environment*. – 2008. – Vol. 42. – pp. 8273–8277.
- 322) Guideline for Sampling and Sample Treatment : Lombardy poplar (*Populus nigra* 'Italica') / Wagner G. et al. – Trier: Trier University, 2009. – 13 p.
- 323) Guinée, J. B. Life cycle assesment: past, present, and future / J. B. Guinée, R. Hrijings, G. Huppes et al. // *Environmental Science and Technology*. – 2011. – Vol. 45. – I. 1. – pp. 90–96.
- 324) Hauduc, H. Efficiency criteria for environmental model quality assessment: A review and its application to wastewater treatment / H. Hauduc, M. B. Neumann, D. Muschalla et al. // *Environmental Modelling & Software*. – 2015. – Vol. 68. – pp. 196–204.
- 325) Hauschild, M. Achieving consensus on the assessment of toxicity in LCA / M. Hauschild, M. Huijbregts, O. Joliet, et al. // *EM: Air and Waste Management Association's Magazine for Environmental Managers*. – 2009. – pp. 24–29.
- 326) Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide / Report on a WHO Working Group. – WHO, 2003. – 95 p.
- 327) Hendrickson, C. Economic input-output models for environmental life-cycle assessment / C. Hendrickson, A. Horvath, S. Joshi, L. Lave // *Environmental Science and Technology*. – 1998. – Vol. 32. – I. 7. – 184A–194A.
- 328) Hertwich, E. G. Evaluating toxic impact assessment methods: what works best? / E. G. Hertwich, W. S. Pease, T. E. McKone // *Environmental Science & Technology*. – 1998. – Vol. 32. – № 5. – pp. 138–144.
- 329) Hischier, R., Weidema, B. (Eds.). Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods Data v2.2. Ecoinvent report No. 3. – St. Gallen, 2010. – 163 p.
- 330) Hofman, J. Spatial distribution assessment of particulate matter in an urban street canyon using biomagnetic leaf monitoring of tree crown deposited particles / J. Hofman, I. Stokkaer, L. Snauwaert, R. Samson // *Environmental Pollution*. – 2013. – Vol. 183. – pp. 123–132.
- 331) Hue, N. V. Sampling and analysis of soils and plant tissues: How to take representative samples, how the Samples are Tested / N. V. Hue, R. Uchida, M. C. Ho. In: Silva J. A., Uchida R. (eds.), *Plant Nutrient Management in Hawaii's Soils, Approaches for Tropical and Subtropical Agriculture*. – University of Hawaii at Manoa, 2000. – pp. 23–30.
- 332) Huijbregts, M. A. J. et al. USEtoxTM User manual. – 2010. – 23 p. [Электронный ресурс] URL: http://www.usetox.org/sites/default/files/support-tutorials/user_manual_usetox.pdf (Дата обращения: 20.10.2014).

333) Huijbregts, M. A. J. Framework for Modeling Data Uncertainty in Life Cycle Inventories / M. A. J. Huijbregts, G. Norris, R. Bretz et al. // International Journal of Life Cycle Assessment. – 2001. – Vol. 6. – I. 3. – pp. 127–132.

334) Huijbregts, M. A. J. Priority assessment of toxic substances in life cycle assessment, I: Calculation of toxicity potentials for 181 substances with the nested multi-media fate, exposure and effects model USES-LCA / M. A. J. Huijbregts, U. Thissen, J. B. Guinée et al. // Chemosphere. – 2000. – Vol. 41. – pp. 541–573.

335) Huijbregts, M. A. J. Toxicity. Chapter 7. / M. A. J. Huijbregts, R. Van Zelm. In ReCiPe 2008 A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Report I: Characterisation factors. 1st ed. – Netherlands, 2009. – 126 p.

336) Humbert, S. Toxicity assessment of the main pesticides used in Costa Rica / S. Humbert, M. Margni, R. Charles // Agriculture, Ecosystems & Environment. – 2007. – V. 118. – I. 1–4. – pp. 183–190.

337) IARC (International Agency for Research on Cancer): Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: [Электронный ресурс] URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Preamble/currentb6evalrationale0706.php> (Дата обращения: 06.04.2015).

338) Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants / A. Kabata-Pendias. – NW: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011 – 4th ed. – 505 p.

339) Kabata-Pendias, A. Trace Elements in Soils and Plants / A. Kabata-Pendias, H. Pendias. – Boca Raton, USA: CRC Press, 1984. – 315 p.

340) Kardel, F. Assessing urban habitat quality based on specific leaf area and stomatal characteristics of *Plantago lanceolata* L. / F. Kardel, K. Wuyts, M. Babanezhad et al. // Environmental Pollution. – 2010. – Vol. 158. – pp. 788–794.

341) Kettrup, A. A. F. Environmental specimen banking / A. A. F. Kettrup. In: B. A. Markert, A. M. Breure, H. G. Zechmeister (Eds.), Bioindicators and biomonitors. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 2003. – pp. 775–796

342) Kim, J. Integration of life cycle assessment and regional emission information in agricultural systems / J. Kim, A. Yalaltdinova, N. Sirina, N. Baranovskaya. – Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2015. – doi: 10.1002/jsfa.7149.

343) Kitzes, J. Current method for calculating national ecological footprint accounts / J. Kitzes, A. Peller, S. Goldfinger, M. Wackernagel // Science for environment and sustainable society. – 2007. – Vol. 4. – I. 1. – P. 1–9.

344) Klumpp, A. EuroBionet: a Pan-European biomonitoring network for urban air quality assessment / A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp et al. // Environmental science and pollution research. – 2002. – Vol. 9. – I. 3. – pp. 199–203.

345) Knabe, W. Monitoring of air pollutants by wild life plants and plant exposure: suitable bioindicators for different immissions types / W. Knabe. In: Steubing L., Jäger H. J. (Eds.), Monitoring of Air Pollutants by Plants – Methods and Problems. – The Hague: Dr W. Junk, 1982. – pp. 59–72.

346) Koller, M. LCA of residual waste treatment systems with emphasis on the mechanical biological pretreatment / M. Koller, K. Souez, D. Thran // Proceedings Sardinia 99, 7th International Waste Management and Landfill Symposium Cagliari, Italy. – 1999. – IV. – pp. 353–360.

347) Kounina, A. Spatial analysis of toxic emissions in LCA: A sub-continental nested USEtox model with freshwater archetypes / A. Kounina, M. Margni, Sh. Shaked et al. // Environment International. – 2014. – Vol. 69. – pp. 67–89.

348) Kovács, M. Element composition of the leaves of some deciduous trees and the biological indication of heavy metals in an urban-industrial environment / M. Kovács, J. Podani, P. Klincsek et al. // Acta Botanica Academiae Scientiarum Hungaricae. – 1981. – Vol. 27. – pp. 43–52.

349) Kovács, M. Trees as biological indicators / M. Kovács. In: Kovács M. (ed.), Biological indicators in environmental protection. – New York: Ellis Horwood, 1992. – pp. 35–41.

350) Kovnatsky, E. F. Utilization of vegetation sample bank as an indicator of environmental state in the areas of industrial pollution / E. F. Kovnatsky, V. A. Surnin // Science of the Total Environment. – 1993. – Vol. 139/140. – pp. 271–277.

351) Laratte, B. Modeling cumulative effects in life cycle assessment: The case of fertilizer in wheat production contributing to the global warming potential / B. Laratte, B. Guillaume, J. Kim, B. Birregah // Science of the Total Environment. – 2014. – Vol. 481. – pp. 558–595.

352) Lau, O. W. Leaves of *Bauhinia blakeana* as indicators of atmospheric pollution in Hong Kong / O. W. Lau, S. F. Luk // Atmospheric Environment. – 2001. – Vol. 35. – pp. 3113–3120.

353) Lazorchak, J. M. USEPA biomonitoring and bioindicator concepts needed to evaluate the biological integrity of aquatic systems / J. M. Lazorchak, B. H. Hill, B. S. Brown et al. In: Markert B. A., Breure A. M., Zechmeister H.G (Eds.), Bioindicators and biomonitors. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 2003. – pp. 831–874.

354) Li, W.-X. A Comparative analysis of environmental quality assessment methods for heavy metal-contaminated soils / W.-X. Li, X.-X. Zhang, B. Wu et al. // Pedosphere. – 2008. – Vol. 18. – I. 3. – pp. 344–352.

- 355) Lieth, H. The establishment of element concentration cadasters for ecosystems (ECCE) in the different vegetation zones of the earth / H. Lieth, B. Markert // *Biology International*. – 1988. – Vol. 16. – pp. 7–11.
- 356) Lintern, M. Natural gold particles in Eucalyptus leaves and their relevance to exploration for buried gold deposits / M. Lintern, R. Anand, Ch. Ryan, D. Paterson // *Nature Communications*. – 2013. – № 4. – doi:10.1038/ncomms3614.
- 357) Little, P. A study of heavy metal contamination of leaf surfaces / P. Little // *Environmental Pollution*. – 1973. – № 5. – pp. 159–172.
- 358) Little, P. A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex / P. Little, M.H. Martin // *Environmental Pollution*. – 1972. – № 3. – pp. 241–254.
- 359) Little, P. Biological monitoring of heavy metal pollution / P. Little, M. H. Martin // *Environmental Pollution*. – 1974. – Vol. 6. – I. 1. – pp. 1–19.
- 360) Lorenz, C. M. Bioindicators for ecosystem management, with special reference to freshwater systems / C. M. Lorenz. In: Markert B. A., Breure A. M., Zechmeister H. G. (Eds.), *Bioindicators and Biomonitoring*. – Amsterdam: Elsevier Science, 2003. – pp. 123–152.
- 361) Lukšienė, B. Accumulation and transfer of $^{137}\text{Cesium}$ and ^{90}Sr in the plants of the forest ecosystem near the Ignalina Nuclear Power Plant // B. Lukšienė, D. Marčiulionienė, I. Gudeliene, F. Schönhofer // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – Vol. 116. – pp. 1–9.
- 362) Ma, L. Q. A fern that hyperaccumulates arsenic / L. Q. Ma, K. M. Komar, C. Tu et al. // *Nature* – 2001. – Vol. 409. – 579 p.
- 363) Madejon, P. White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests / P. Madejon, T. Moranon, J. M. Murillo, B. Robinson // *Environmental Pollution*. – 2004. – Vol. 132. – pp. 145–155.
- 364) Maisto, G. Trace metals in the soil and in *Quercus ilex L.* leaves at anthropogenic and remote sites of the Campania Region of Italy / G. Maisto, A. Alfani, D. Baldantoni et al. // *Geoderma*. – 2004. – Vol. 122. – pp. 269–279.
- 365) Maňkowska, B. Mapping of forest environment load by selected elements through the leaf analyses / B. Maňkowska // *Ekologia*. – 1995. – Vol. 14. – pp. 205–213.
- 366) Marć, M. Current air quality analytics and monitoring: A review / M. Marć, M. Tobiszewski, B. Zabiegała et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2015. – Vol. 853. – pp. 116–126.

367) Margani, M. Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems / M. Margani, D. Rossier, P. Crettaz, O. Jolliet // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. – 2002. – Vol. 93. – I. 1-3. – pp. 379–392.

368) Markert, B. Establishing of “Reference plant” for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting / B. Markert // *Water, soil and air pollution*. – 1992. – Vol. 64. – P. 533–538.

369) Markert, B. Instrumental Element and multi-element analysis of plant samples, methods and applications / B. Markert. – John Wiley & Sons, 1996. – 296 p.

370) Markert, B. A. Definitions, strategies and principles for bioindication, biomonitoring of the environment / B. A. Markert, A. M. Breure, H. G. Zechmeister. In: Markert B. A., Breure A. M., Zechmeister H. G. (Eds.), *Bioindicators and Biomonitoring*. – Amsterdam: Elsevier Science, 2003. – pp. 3–39.

371) Markert, B. (Ed.) *Plants as biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environment*. – Weinheim: VCH, 1993. – 644 p.

372) Martin, M. Biological monitoring of heavy metal pollution: land and air. / M. Martin, P. Coughtrey. – London: Applied Science, 1982. – pp. 475.

373) McGeoch, M. A. The selection, testing and application of terrestrial insects as bioindicators / M. A. McGeoch // *Biological Review*. – 1998. – Vol. 73. – pp. 181–202.

374) McLeod, K. W. Influence of nuclear fuel chemical separators facility on the plutonium content of a wheat crop / K. W. McLeod, D. C. Adriano, A. L. Boni et al. // *Journal of Environmental Quality*. – 1980. – Vol. 9. – pp. 306–315.

375) Mertens, J. Comment on “In defense of plants as biomonitors of soil quality”/ J. Mertens, L. Sebastiani, K. Verheyen // *Environmental Pollution*. – 2006. – Vol. 144. – 715 p.

376) Migeon, A. Metal accumulation by woody species on contaminated sites in the North of France / A. Migeon, P. Richaud, F. Guinet et al. // *Water, Air & Soil Pollution*. – 2009. – Vol. 204. – I. 1-4. – pp. 89–101.

377) Mingorance, M. D. Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions / M. D. Mingorance, B. Valdes, S. Rossini Oliva / *Environment International*. – 2007. – Vol. 33. – pp. 514–520.

378) Monaci, F. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead / F. Monaci, F. Moni, E. Lanciotti et al. // *Environmental Pollution*. – 2000. – Vol. 107. – pp. 321–327.

379) Morselli, L. Heavy metals monitoring at a Mediterranean natural ecosystem of Central Italy. Trends in different environmental matrixes / L. Morselli, B. Brusori, F. Passarini et al. // *Environment International*. – 2004. – Vol. 30. – I. 2. – pp. 173– 181.

- 380) Mulgrew, A. Biomonitoring of air quality using plants / A. Mulgrew, P. Williams. // Air Hygiene Report No 10. – WHO CC: Berlin, 2000. – 165 pp.
- 381) Myers, D. N. Foundations of water quality monitoring and assessment in the United States / D. N. Myers. In: Ahuja S. (Ed.) Food, energy, and water: the chemistry connection hardcover. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 2015. – pp. 21–92.
- 382) Nemecek, Th. SALCA, Swiss agricultural life cycle assessment database: umweltinventare für die Landwirtschaft / Th. Nemecek, A. Heil, G. Gaillard, J. Garcia // Unpublished internal document, Version 012, Dezember 2001. – Agroscope FAL Reckenholz, Zürich, Switzerland, 2001.
- 383) Nimis, L. Air quality indicator indices. The use of plants as bioindicators and biomonitors of air pollution / L. Nimis. In: Colombo A.G., Premazzi G. (eds.) Proceedings of the workshop on indicators and indices for environmental impact assessment and risk analysis. – Ispra: Joint Research Centre, 1990. – pp. 93–126.
- 384) Nylander, W. Les lichens du Jardin de Luxembourg / W. Nylander // Bulletin de la Société botanique de France. – 1866. – Fr. 13. – 364 p.
- 385) Ogundiran, M. B. Heavy metal concentrations in soils and accumulation in plants growing in a deserted slag dumpsite in Nigeria / M. B. Ogundiran, O. Osibanjo. // African Journal of Biotechnology. – 2008. – Vol. 7. – I. 17. – pp. 3053–3060.
- 386) Olmez, I. Trace element concentrations in lichens near a coal-fired power plant / I. Olmez, M. C. Gulovali, G. E. Gordon // Atmospheric Environment. – 1985. – Vol. 19. – pp. 1663–1669.
- 387) Onasanya, L. O. Lead content in roadside vegetation as indicator of atmospheric pollution. / L. O. Onasanya, K. Ajewole, A. Adeyeye // Environmental International. – 1993. – Vol. 19. – pp. 615–618.
- 388) Owens, J. W. Life cycle assessment constraints on moving from inventory to impact assessment / J. W. Owens // Journal of Industrial Ecology. – 1997. – Vol. 1. – I. 1. – pp. 37–49.
- 389) Oxley, T. Modelling future impacts of air pollution using the multi-scale UK Integrated Assessment Model (UKIAM) / T. Oxley, A. J. Dore, H. ApSimon et al. // Environment International. – 2013. – Vol. 61. – pp. 17–35.
- 390) Oztürk, M. A Biomonitor of Heavy Metals on Ruderal Habitats in Turkey - *Diplotaxis tenuifolia* (L.) DC / M. Oztürk, S. Sakcali, A. Celik // Sains Malaysiana. – 2013. – Vol. 42. – I. 10. – pp. 1371–1376.
- 391) Pacheco, A. M. G. Nuclear and non-nuclear techniques for assessing the differential uptake of anthropogenic elements by atmospheric biomonitors / A. M. G. Pacheco, M. do Carmo

Freitas, S. Sarmento // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A.– 2007. – Vol. 579. – pp. 499–502.

392) Pakeman, R. J. Plants as biomonitors of atmospheric pollution: their potential for use in pollution regulation / R. J. Pakeman, P. K. Hankard, D. Osborn // Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. – 1998. – Vol. 157. – pp. 1–23.

393) Papastefanou, C. Radiation measurements and radioecological aspects of fallout from the Chernobyl reactor accident / C. Papastefanou, M. Manolopoulou, S. Charalambous // Journal of Environmental Radioactivity. – 1988. – № 7. – pp. 49–64.

394) Paradellis, T. Bromine absorption from air by plant leaves / T. Paradellis, N. Paranayotakis // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1980. – Vol. 5. – № 1. – pp. 221–227.

395) Pavlović, P. An ecophysiological study of plants growing on the fly ash deposits from the “Nikola Tesla–A” thermal power station in Serbia / P. Pavlović, M. Mitrović, L. Djurdjević // Environmental Management. – 2004. – Vol. 33. – № 5. – pp. 654–663.

396) Peachey C. J. Deposition and solubility of airborne metals to four plant species grown at varying distances from two heavily trafficked roads in London / C. J. Peachey, D. Sinnett, M. Wilkinson et al. // Environmental Pollution. – 2009. – Vol. 157. – pp. 2291–2299.

397) Pimentel, D. Ethanol production using corn, Switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower / D. Pimentel, T. Patzek // Natural Resources. – 2005. – Vol. 14. – I. 1. – pp. 65–76.

398) Pizzol, M. Eco-toxicological impact of “metals” on the aquatic and terrestrial ecosystem: A comparison between eight different methodologies for Life Cycle Impact Assessment (LCIA) / M. Pizzol, P. Christensen, J. Schmidt, M. Thomsen // Journal of Cleaner Production. – 2011a. – Vol. 19. – I. 6–7. – pp. 687–698.

399) Pizzol, M. Impacts of “metals” on human health: a comparison between nine different methodologies for Life Cycle Impact Assessment (LCIA) / M. Pizzol, P. Christensen, J. Schmidt, M. Thomsen // Journal of Cleaner Production. – 2011b. – Vol. 19. – I. 6–7. – pp. 646–656.

400) Potting, J. Site-dependent life cycle impact assessment of acidification / J. Potting, W. Shopp, K. Blok, M. Hauschild // Journal of Industrial Ecology. – 1998. – Vol. 2. – I. 2. – pp. 63–87.

401) Prasad, M. N. V. (ed.) Trace elements as contaminants and nutrients. Consequences in ecosystems and human health. – New Jersey: John Willey & sons inc., 2008. – 790 p.

402) Qiu, Y. Capture of heavy metals and sulfur by foliar dust in urban Huizhou / Y. Qiu, D. Guan, W. Song, K. Huang // Chemosphere. – 2009. – Vol. 75. – pp. 447–452.

- 403) Rankama, K. On the use of the trace elements in some problems of practical geology / K. Rankama // Bulletin de la Commission géologique de Finlande. – 1940. – Vol. 126. – pp. 90–106.
- 404) Rao, M. V. Occurrence of heavy metals in air and their accumulation by tropical plants growing around an industrial area / M. V. Rao, P. S. Dubey // Science of the Total Environment. – 1992. – Vol. 126. – pp. 1–16.
- 405) Raz, S. Developmental instability of vascular plants in contrasting microclimates at "Evolution Canyon" / S. Raz, J. H. Graham, H. Hel-Or et al. // Biological Journal of the Linnean Society. – 2011. – Vol. 102. – I. 4. – pp. 786–797.
- 406) ReCiPe: Characterisation [Электронный ресурс] URL: <http://www.lcia-recipe.net/characterisation-and-normalisation-factors> (Дата обращения: 06.04.2015).
- 407) Rees, W. E. Eco-footprint analysis: merits and brickbats / W. E. Rees // Ecological Economics. – 2000. – Vol. 32. – I. 3. – pp. 371–374.
- 408) Reimann, C. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km² area in Northern Europe / C. Reimann, F. Koller, B. Frengstad et al. // Science of the Total Environment. – 2001a. – Vol. 278. – pp. 87–112.
- 409) Reimann, C. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants / C. Reimann, F. Koller, G. Kashulina et al. // Environmental Pollution. – 2001b. – Vol. 115. – pp. 239–252.
- 410) Remon, E. Are plants useful as accumulation indicators of metal bioavailability? / E. Remon, J.-L. Bouchardon, M. Le Guédard et al. // Environmental Pollution. – 2013. – Vol. 175. – pp. 1–7.
- 411) Revich, B. A. Quality of air in industrial cities of the USSR and child health / B. A. Revich // The Science of the Total Environment. – 1992. – Vol. 119. – pp. 121–132.
- 412) Robinson, B. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: implications for phytoremediation / B. Robinson, T. M. Mills, D. Petit et al. // Plant and Soil. – 2000. – Vol. 227. – pp. 301–306.
- 413) Robinson, W. O. Minor elements in plants and some accumulator plants / W. O. Robinson, G. Edgington // Soil Science. – 1945. – Vol. 60. – pp. 15–28.
- 414) Rodriguez, J. H. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the tree foliage of *Eucalyptus rostrata*, *Pinus radiata* and *Populus hybridus* in the vicinity of a large aluminium smelter in Argentina / J. H. Rodriguez, E. D. Wannaz, M. J. Salazar et al. // Atmospheric Environment. – 2012. – Vol. 55. – pp. 35–42.
- 415) Rosenbaum, R. K. USEtox - the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact

assessment / R. K. Rosenbaum, T. M. Bachmann, L. S. Gold et al. // International Journal of Life Cycle Assessment. – 2008. – № 13. – pp. 532–546.

416) Roszbach, M. Large scale air monitoring: lichen vs. air particulate matter analysis / M. Roszbach, U. R. Jayasekerab, G. Kniewald, N. H. Thang // Science of the Total Environment. – 1999. – Vol. 232. – pp. 59–66.

417) Rossini Oliva, S. Could ornamental plants serve as passive biomonitors in urban areas? / S. Rossini Oliva, P. Rautio // Journal of Atmospheric Chemistry. – 2004. – Vol. 49. – pp. 137–148.

418) Rossini Oliva, S. Monitoring of heavy metals in topsoil, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources / S. Rossini Oliva, A. J. Fernández-Espinosa // Microchemical Journal. – 2007. – Vol. 86. – pp. 131–139.

419) Rossini Oliva, S. Spatiotemporal patterns in foliar element concentrations in *Ficus microcarpa* L.f. growing in an urban area: Implications for biomonitoring studies / S. Rossini Oliva, P. Rautio // Ecological Indicators. – 2005. – № 5. – pp. 97–107.

420) Rotkittikhun, R. Uptake and accumulation of lead by plants from the Bo Ngam lead mine area in Thailand / R. Rotkittikhun, M. Kruatrachue, R. Chaiyarat et al. // Environmental Pollution. – 2006. – Vol. 144. – pp. 681–688.

421) Rucandio, M. I. Biomonitoring of chemical elements in an urban environment using arboreal and bush plant species / M. I. Rucandio, M. D. Petit-Domínguez, C. Fidalgo-Hijano, R. García-Giménez // Environmental science and pollution research. – 2010. – Vol. 18. – № 1. – pp. 51–63.

422) Rühling, A. An ecological approach to the lead problem / A. Rühling, G. Tyler // Botaniska Notiser. – 1968. – Vol. 121. – pp. 321–342.

423) Salma, I. Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest, Hungary: physicochemical properties of inorganic species / I. Salma, W. Maenhaut, E. Zemplén-Papp, G. Záray // Atmospheric Environment. – 2001. – Vol. 35. – pp. 4367–4378.

424) Sampling problems for the chemical analysis of sludge, soils and plants / Gomez A., Leschber R., L'Hermite P. (eds.) // Pollution Monitoring Series. – London: Applied science publishers Ltd., 1986. – 94 p.

425) Sansoni, B. (ed.) Instrumentelle Multielementanalyse. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985. – 782 p.

426) Santillan, L. F. J. Manganese accumulation in plants of the mining zone of Hidalgo, Mexico / L. F. J. Santillan, C. A. L. Constantino, G. A. V. Rodriguez et al. // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101 – pp. 5836–5841.

- 427) Saraswat, Sh. Phytoextraction potential of six plant species grown in multimetal contaminated soil / Sh. Saraswat, J. P. N. Rai // *Chemistry and Ecology*. – 2009. – Vol. 25. – № 1. – pp. 1–11.
- 428) Sardans, J. Trace element accumulation in the moss *Hypnum cupressiforme* Hedw. and trees *Quercus ilex* L. and *Pinus halepensis* Mill. in Catalonia / J. Sardans, J. Peñuelas // *Chemosphere*. – 2005. – 60. – pp. 1293–1307.
- 429) Sarigiannis, D. A. Meso-scale life-cycle impact assessment of novel technology policies: The case of renewable energy / D. A. Sarigiannis, G. Triacchini // *Journal of Hazardous Materials*. – 2000. – Vol. 78. – pp. 145–171.
- 430) Sawidis, T. A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki city (Greece) using trees as biological indicators / T. Sawidis, A. Marnasidis, G. Zachariadis, J. Stratis // *Environmental contamination and toxicology*. – 1995. – Vol. 28. – № 1. – pp. 118–124.
- 431) Sawidis, T. Study of metal distribution from lignite fuels using trees as biological monitors / T. Sawidis, M. K. Chettri, A. Papaioannou et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2001. – № 48. – pp. 27–35.
- 432) Sawidis, T. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities / T. Sawidis, J. Breuste, M. Mitrovic et al. // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – pp. 3560–3570.
- 433) Sebastiani, L. Heavy metal accumulation and growth responses in poplar clones *eridano* (*Populus deltoides* x *maximowiczii*) and I-214 (*P. x euramericana*) exposed to industrial waste / L. Sebastiani, F. Scebba, R. Tognetti // *Environmental and Experimental Botany*. – 2004. – Vol. 52. – pp. 79–88.
- 434) Serbula, S. M. Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil / S. M. Serbula, D. Dj. Miljkovic, R. M. Kovacevic, A. A. Ilic // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2012. – Vol. 76. – pp. 209–214.
- 435) Simon E. Air pollution assessment based on elemental concentration of leaves tissue and foliage dust along an urbanization gradient in Vienna / E. Simon, M. Braun, A. Vidic et al. // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – pp. 1229–1233.
- 436) Sloof, J. E. Critical evaluation of some commonly used biological monitors for heavy metal air pollution / J. E. Sloof, M. de Bruin, H. Th. Wolterbeek. In: Orio A. A. (ed.), *Proceedings 3rd International Conference on Environmental Contamination*, Venice, September 1988. – Edinburgh: CEP Consultants Ltd., 1988. – pp. 296–298.
- 437) Smodiš, B. IAEA approaches to assessment of chemical elements in atmosphere / B. Smodiš. In: Markert B. A., Breure A. M., Zechmeister H. G. (Eds.), *Bioindicators and biomonitors*. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 2003. – pp. 875–902.

438) Sparling, G. P. Soil quality monitoring in New Zealand: practical lessons from a 6-year trial / G. P. Sparling, L. A. Schipper, W. Bettjeman, R. Hill // Agriculture, Ecosystems & Environment. – 2004. – V. 104. – I. 3. – pp. 523–534.

439) Stefan, K. 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 / K. Stefan, H. Raitio, U. Bartels, A. Fürst. – Geneva: UN-ECE, ICP Forests, 2000. – 47 p.

440) Stocks, P. A study of polycyclic hydrocarbons and trace elements in smoke in Merseyside and other northern localities / P. Stocks, B. T. Commins, K. V. Aubrey // International Journal of Air and Water Pollution. – 1961. – № 4. – pp. 141–153.

441) Strandesen, M. Fate and distribution modelling of metals in life cycle impact assessment / M. Strandesen, M. Birkved, P. E. Holm, M. Z. Hauschild // Ecological Modelling. – 2007. – Vol. 203. – I. 3–4. – pp. 327–338.

442) Suh, S. Developing a sectoral environmental database for input-output analysis: the comprehensive environmental data archive of the US / S. Suh // Economic Systems Research. – 2005. – Vol. 17. – I. 4. – pp. 449–469.

443) Sun, F. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in needles of Masson pine (*Pinus massoniana* L.) growing nearby different industrial sources / F. Sun, D. Wen, Y. Kuang et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 22. – I. 7. – pp. 1006–1013.

444) Szczepaniak, K. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution / K. Szczepaniak, M. Biziuk // Environmental Research. – 2003. – Vol. 93. – pp. 221–230.

445) Temple, P. J. Sampling and analysis of plants and soils / P. J. Temple, R. Wills. In: Heck W. W., Krupa S. V., Linzon S. N. (Eds.), Handbook of methodology for the assessment of air pollution effects on vegetation. – Minneapolis: Upper Midwest Section of Air Pollution Control Association, 1978. – pp. 13-1 – 13-23.

446) Ter Haar, G. Air as a source of lead in edible crops / G. Ter Haar // Environmental Science & Technology. – 1970. – № 4. – pp. 226–229.

447) Thalius, J. Sylvia hercynia, sive catalogus plantarum sponte nascentium in montibus / J. Thalius. – Francofurti ad Moenum : Feyerabend, 1588. – 134 p.

448) The Gazette of Central Asia (Satrapia), Kazakhstan Maintains Grain Export Levels, 21 July 2012: [Электронный ресурс]. URL: www.satrapia.com/news/Kazakhstan-maintains-grain-export-levels (Дата обращения: 20.10.2014).

- 449) Tomašević, M. Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area / M. Tomašević, Z. Vukmirovic, S. Rajsic et al. // *Chemosphere*. – 2005. – Vol. 61. – pp. 753–760.
- 450) Tomašević, M. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology / M. Tomašević, M. Aničić, Lj. Jovanovi et al. // *Ecological Indicators*. – 2011. – № 11. – pp. 1689–1695.
- 451) Tomašević, M. Trace element content in urban tree leaves and sem-edax characterization of deposited particles / M. Tomašević, M. Aničić // *Facta universitatis. Serie: Physics, Chemistry and Technology*. – 2010. – Vol. 8. – № 1. – pp. 1–13.
- 452) Trott, P. E. Review of the literature on measurement of lead in street air / P. E. Trott – Stevenage, Warren Spring Laboratory, 1969.
- 453) Udo de Haes, H. A. Best available practice regarding impact categories and category indicators in LCIA. SETAC-EUROPE WIA-2 / H. A. Udo de Haes, O. Jolliet, G. Finnveden et al. // *The International Journal of Life Cycle Assessment*. – 1999. – Vol. 4. – I. 3. – pp. 167–174.
- 454) USEtox [Электронный ресурс] URL: <http://www.usetox.org/> (Дата обращения: 06.04.2015).
- 455) Van der Berg, G. J. Radiocesium and lead in the lichens species *Parmelia sulcata* in three regions around Chernobyl: assessment of concentrations in 1990 / G. J. Van der Berg, T. P. M. Tyssen, M. J. J. Ammerlaan et al. // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 1992. – № 17. – pp. 115–127.
- 456) Van der Werf, H. M. G. Environmental impact assessment for a farming region: a review of methods / H. M. G. Van der Werf, S. Payraudeau // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. – 2005. – Vol. 107. – I. 1. – pp. 1–19.
- 457) Vandecasteele, B. Cd and Zn concentration in hybrid poplar foliage and leaf beetles grown on polluted sediment-derived soils / B. Vandecasteele, R. Lauriks, B. de Vos, F.M.G. Tack // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2003. – Vol. 89. – pp. 263–283.
- 458) VDI 3792, blatt 5 : Response dose determination – standardization of sampling of leaves and needles from trees at their natural site. – Berlin: Beuth, 1991. – 12 p.
- 459) Vollenweider, P. Compartmentation of metals in foliage of *Populus tremula* grown on soils with mixed contamination. I. From the tree crown to leaf cell level / P. Vollenweider, T. Menard, M.S. Günthardt-Goerg // *Environmental Pollution*. – 2011. – Vol. 159. – pp. 324–336.
- 460) Wackernagel, M. National footprint and biocapacity accounts 2005: The underlying calculation method / M. Wackernagel, Ch. Monfreda, D. Moran et al. // *Global Footprint*

Network. – 2005. – P. 1–33. – [Электронный ресурс] URL: <http://www.footprintnetwork.org> (Дата обращения: 06.05.2015).

461) Wagner, G. Entwicklung einer Methode zur grossraeumigen Ueberwachung mittels standartisierter Pappelblaetterproben von Pyramidenpappeln (*Populus nigra 'Italica'*) am Beispiel von Blei, Cadmium und Zink. In: Stoeppler M., Duerbeck H.W.0 (Eds.), Beitrage zur Umweltprobenbank. – KfA Julich Reportnr Jiul Spez 412; Diss., Univ. Trier, 1987. –224 p.

462) Wagner, G. Large-scale screening of heavy metal burdens in higher plants. In: Markert B. (Ed.), Plants as Biomonitors. – Weinheim/New York: VCH, 1993. – pp. 425–434.

463) Wang, X. Study on adsorption and remediation of heavy metals by poplar and larch in contaminated soil / X. Wang, Y. Jia // Environmental science and pollution research. – 2010. – Vol. 17. – № 7. – pp. 1331–1338.

464) Ward, N. I. Heavy metal pollution from automotive emission and its effect on roadside soils and pasture species in New Zealand / N. I. Ward, R. R. Brooks, E. Roberts // Environmental Science & Technology. – 1977. – Vol. 11, I. 9. – pp. 917–920.

465) Warren, H. V. Biogeochemical prospecting for lead / H. V. Warren. In Nriagu J. O. (Ed.), The Biogeochemistry of lead in the environment. – New York: Wiley, 1978. – pp. 395–408.

466) Weiss, P. Higher plants as accumulative bioindicators / P. Weiss, I. Offenthaler, R. Ohlinger, J. Wimmer. In: Markert B. A., Breure M. A., Zechmeister G. H. (eds.) Bioindicators and biomonitors. – Oxford: Elsevier Science Ltd., 2003. – pp. 465–500.

467) Winkler, J. Comparative evaluation of life cycle assessment models for solid waste management: dissertation/ Jan Winkler; Technische Universität Dresden. In: Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 36. – Dresden, 2004.

468) Wittig, R. General aspects of biomonitoring heavy metals by plants / R. Wittig. In: Markert B. (Ed.), Plants as Biomonitors. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993. – pp. 3–27.

469) Wolterbeek, H. Th. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives / H. Th. Wolterbeek // Environmental Pollution. – 2002. – Vol. 120. – pp. 11–21.

470) Wolterbeek, H. Th. Strategies in sampling and sample handling in the context of large-scale plant biomonitoring surveys of trace element air pollution / H. Th. Wolterbeek, P. Bode // Science of the Total Environment. – 1995. – Vol. 176. – pp. 33–43.

471) Wuytack, T. The effect of air pollution and other environmental stressors on leaf fluctuating asymmetry and specific leaf area of *Salix alba* L. / T. Wuytack, K. Wuyts, S. Van Dongen et al. // Environmental Pollution. – 2011. – Vol. 159. – pp. 2405–2411.

- 472) Wuytack, T. The potential of biomonitoring of air quality using leaf characteristics of white willow (*Salix alba* L.) / T. Wuytack, K. Verheyen, K. Wuyts, et al. // Environmental Monitoring and Assessment. – 2010. – Vol. 171. – pp. 197–204.
- 473) Wytenbach, A. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants / A. Wytenbach, V. Furrer, P. Schleppi, L. Tobler // Plant and Soil. – 1998. – Vol. 199. – pp. 267–273.
- 474) Yang, Y. Replacing gasoline with corn ethanol results in significant environmental problem-shifting / Y. Yang, J. Bae, J. Kim, S. Suh // Environmental Science & Technology. – 2012. – Vol. 46. – pp. 3671–3678.
- 475) Yildiz, D. Determination of trace elements in the plants of mt. Bozdag, Izmir Turkey / D. Yildiz, I. Kula, G. Ay et al. // Archives of Biological Science. – Belgrade, 2010. – Vol. 62. – I. 3. – pp. 731–738.
- 476) Yucel, E. Investigation on Pb, Cd and Zn pollution from traffic using Asian Populus (*Populus usbekistanica* Kom. subsp. *usbekistanica* cv. “Afghanica”) in Kutahya city (Turkey) // Turkish Journal Of Botany. – 1996. – № 20. – pp. 113–116.
- 477) Zhao, L. A three-dimensional water quality modeling approach for exploring the eutrophication responses to load reduction scenarios in Lake Yilong (China) / L. Zhao, Y. Li, R. Zou et al. // Environmental Pollution. – 2013. – Vol. 177. – pp. 13–21.
- 478) Zhou, X. An integrated impact assessment and weighting methodology: Evaluation of the environmental consequences of computer display technology substitution / X. Zhou, J. Schoenung // Journal of Environmental Management. – 2007. – Vol. 83. – I. 1. – pp. 1–24.

On the rights of the manuscript



Yalaltdinova Albina Rashidovna

ELEMENTAL COMPOSITION OF VEGETATION
AS AN INDICATOR OF TECHNOGENIC INFLUENCE
IN UST-KAMENOGORSK CITY

Specialties: 25.00.36 – Geoecology,
Sustainable Development

ABSTRACT
of the dissertation thesis to obtain the degree of
the candidate of geological-mineralogical sciences and
the Doctoral degree of University of Technology of Troyes

Tomsk, Troyes – 2015

This dissertation thesis was conducted jointly at the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU, Russia) and the University of Technology of Troyes (UTT, France).

Thesis supervisor at the TPU:

Doctor of Biological Sciences, Associate Professor, Professor of the TPU, **BARANOVSKAYA Natalia V.**

Thesis supervisor at the UTT:

Ph.D., Associate Professor of the UTT, **KIM Junbeum**

Reviewers:

ALEKSEENKO Vladimir A., Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Professor, FSEI HPE «Admiral Ushakov State Maritime University» (Novorossiisk, Russia)

ROBERTUS Yurii V., Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, director of an Autonomous institution of the Republic of Altai "Altai Regional Institute of Ecology" (Mayma village, Altai Republic, Russia)

LATA Jean-Christophe, French Accreditation to supervise research (HdR), Associate Professor, Head of the Community Diversity & Ecosystem Functioning (DCFE) Department, University Pierre and Marie Curie (Paris, France)

Profession-oriented organization:

State Unitary Enterprise “**Research Institute of Life Safety of the Republic of Bashkortostan**”(BELAN Larisa N., Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Director of this Institute) (Ufa, Russia)

Defence of the dissertation thesis will take place "12" Novembre 2015 at 16.30 pm at the meeting of the Dissertation Council D 212.269.07 of FSAEI HE «National Research Tomsk Polytechnic University» at the address: 30, Lenina ave., Tomsk, 634050, Russia (Building 20, audience 504)

The dissertation thesis is available for consultation in the scientific-technical library of FSAEI HE «National Research Tomsk Polytechnic University» (55, Belinsky st., Tomsk) and on the website: <http://portal.tpu.ru/council/914/worklist>

The abstract was sent on "___" _____ 2015

Scientific Secretary of the Dissertation Council,
Candidate of Geological-Mineralogical Sciences,
Associate Professor



L.V. Zhornyak

General characteristics of this dissertation thesis

The relevance of the thesis

With widespread urbanization and industrial development, the composition of the Earth's geosphere shells has changed, increasing the number of geo-ecological problems of territories and negatively affecting human health (Kaznacheev, 1983; Revich, 1992, 1998, 2008; Gichev, 2002). Therefore, more attention is being paid to monitoring the state of the components of urban natural environments (Saet, 1990; Alekseenko, 2000b; Yazikov, Shatilov, 2004; Klimova, 2005; Krasovskaya, Galkin, 2006; Baranovskaya, 2011; Rikhvanov et al., 2015).

In Russia, thanks to the works of V.I. Vernadsky and his followers, methods of biogeochemical zoning are widely used to highlight areas with excesses and lacks of chemical elements in the environment, as well as to characterize the geoecological problems of the territories under conditions of intensive industrial activities (Vernadsky, 1939, 1940; Vinogradov, 1952; Kovalsky, 1974; Kovalevsky, 1984; Environmental Geochemistry, 1990; Petrunina, 2000; Dobrovolsky, 2003; Ermakov, 2013).

Tree leaves, due to their morphological features (the presence of trichomes and wax on the surface, the surface roughness, passive diffusion of pollutants through their stomata, etc.), can act as a kind of natural receptor accumulating pollution from conjugated geosphere shells and reflecting the intensity of anthropogenic impact on ecosystems (Everett et al., 1967; Goodman, Roberts, 1971; Kovacs et al., 1981; Markert, 1993; Djingova et al., 1995, 1999; Sawidis, 1995, 2011; Mulgrew, Williams, 2000; Chernenkova, 2002; Celik et al., 2005; Kulagin, Shagieva, 2005; Leonova, 2010; Tomašević, Aničić, 2010; Baranovskaya, 2011; Voskresensky, 2011; Popova, 2015).

In Western countries, methods allowing us to estimate the impact of ambient factors on geospheric shells and human health have become widespread: environmental impact assessment, material and substance flow analysis, environmental risk assessment, etc. (Antunes et al., 2001; Van der Werf, Payraudeau, 2005; Strandesen et al., 2007; Alfonso Piña, Pardo Martínez, 2014). Another method is life cycle assessment (LCA), which is the process of integrated assessment of all impacts on the environment and human beings of industrial systems and production of goods and services throughout their entire life cycle from the extraction of raw materials, through the production processes, until the final placement in the environment (Guinee et al., 2011). Currently, information on regional levels of pollution is not adequately considered, especially in the life cycle impact assessment (LCIA) of food and agriculture products.

For a comprehensive assessment of the territory in a particular urban area, in order to produce a definitive picture of a pollution situation and its development in the interests of prophylactic care of health and the environment, it is necessary to develop and implement a scientific approach allowing the combination of geoecological studies and environmental impact assessment.

This problem becomes even more relevant in urban areas with diversified and multi-anthropogenic influences. Ust-Kamenogorsk is one of the most significantly technogenically transformed cities in Kazakhstan. It is a unique urban system with a high concentration of industrial companies of different profiles. The largest among them are Ulba metallurgical plant (UMP) which turns out fuel for nuclear power stations, tantalum and beryllium; lead-zinc plant (LZP) "Kazzinc"; Titanium-magnesium Plant (TMK). No large scale studies have yet been conducted in this type of territory with such large groups of pollution generating enterprises.

Therefore, the implementation of a comprehensive assessment of urban ecosystems using indicators that can effectively reflect the multicomponent multifactor anthropogenic impact, following mapping of pollutant distributions, as well as the subsequent use of the results in the evaluation of the industrial enterprises' impact on the environment and in the prediction of the negative effects of pollution (human toxicity and ecotoxicity) are relevant.

The **main goal** of the study is an assessment of geoecological state of the territory of Ust-Kamenogorsk city by quantifying the elemental composition of the leaves of black poplar (*Populus nigra* L.) and evaluation the industrial companies' impact on the environment using the methodology of LCIA.

Objectives:

- to carry out systematic testing of the black poplar (*Populus nigra* L.) leaves in Ust-Kamenogorsk city;
- to determine their geochemical specificity relative to regional and literature data;
- to study the spatial distribution of chemical elements in the black poplar leaves and make conclusions about the possible sources of their emissions;
- to examine the forms of distribution of fissile elements (U) in the black poplar leaves and establish features of their changes relative to man-made sources of exposure;
- to apply the data on industrial emissions, quantified through the elemental composition of poplar leaves in the elementary areas, to improve the methodology of life cycle impact assessment;
- to estimate the hypothetical contribution of industrial emissions into the impact on the environment through calculations based on the cultivation of 1 kg of wheat;
- to calculate the contribution of the chemical elements in the industrial emissions of the enterprises in the general ecotoxicity and human toxicity levels in the territory of Ust-Kamenogorsk.

Hypotheses defended in this dissertation

1. According to the complex of biogeochemical indicators and their comparison with those in other regions, the geochemical specificity of black poplar (*Populus nigra* L.) leaves was established. The priority elements concentrated in the black poplar leaves (among the 31 studied) are **Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La**.

2. Peculiarities of the spatial localization of chemical elements identified through their accumulation and distribution, allow us to state that main source of **Zn**, **Ag**, **Au**, **Sb** is the lead-zinc plant "Kazzinc"; and **Ta**, **U**, **Be** – the Ulba metallurgical plant.

3. An integrated LCA method, taking into account the results of geoecological studies, more objectively reflects the specificity of industrial enterprises' influence on the environment. The highest toxic effect on humans and ecosystems is in the impact zone of the Northern Industrial Zone, while Zinc emissions contribute most to the toxicity index (about 95%).

Factual material and methods of investigation

The dissertation is based on the results of the study of black poplar (*Populus nigra* L.) leaves growing in the territory of Ust-Kamenogorsk (see sampling points in figure 7). The author performed sampling, sample preparation and processing of results. Number of samples investigated: 101 samples of ash and 94 samples of dry leaf material. 6 samples of dust aerosols from natural snow cover were also selected and analyzed. In addition, the author processed existing data on the content of chemical elements in the 101 soil samples and 204 poplar leaf samples from the cities of Russia and Kazakhstan.

Quantitative determination of the chemical element content was performed by a combination of modern methods of analysis: instrumental neutron activation analysis (INAA), atomic absorption spectrometry (AAS), arc atomic emission analysis by the method of evaporation from the channel of the electrode (AEA). Forms of uranium distribution were determined using f-radiography. Electron microscopy with the prefixes for microanalysis was used to study the elemental composition of the microparticles of dust aerosols.

All analytical studies were conducted by accredited laboratories applying certified measurement procedures and standard reference samples. Internal quality control of measurements revealed a satisfactory convergence of the results.

Reliability is guaranteed by using the proven methodology for selection of a statistically significant number of samples of the material known as a sensitive biomonitor; by studying the content of 31 chemical elements and forms of distribution of some of them with the use of five modern high-quality analytical methods; by using advanced software and studying in depth the material obtained as well as literature on the subject of research.

Statistical data processing was carried out at a level of reliability of 95 %. To test the hypothesis of a normal distribution of elements in the range, Pearson and Kolmogorov-Smirnov criteria were selected. To compare the significance of differences between two samples, t-tests or U-Mann-Whitney tests were used, significant differences were accepted at *p*-levels from 0.001 to 0.01.

Originality of the research

- the geochemical specificity of black poplar (*Populus nigra* L.) leaves, which grow in Ust-Kamenogorsk city has been established by a complex of biogeochemical

indicators and their comparison with those in other regions;

- the peculiarities of spatial distribution of chemical elements and trends of their concentrations relative to the likely sources of their emissions have been identified;
- the changes in the distribution form of Uranium (from scattered to microminerals) in the black poplar leaves as the distance to the Ulba metallurgical plant decreases have been identified;
- a new approach has been developed, which allows the calculation of the levels of the toxic effects of industrial enterprises on humans and ecosystems using the techniques of life cycle assessment and biogeochemical studies;
- chemical elements which make the largest contribution to the total index of the toxic load on the territory of Ust-Kamenogorsk have been identified.

The practical significance

Using the results of the elemental composition study of the black poplar leaves, sets of geochemical maps in the territory of Ust-Kamenogorsk were compiled and presented for public discussion.

Territorial zoning was carried out by distinguishing the most intensely impacted areas and confirmed using the LCIA method.

Materials from the dissertation thesis have been used in preparing lectures and guidelines for laboratory works for bachelor and master students in the "Ecology and natural resources" program of the Department of Geoecology and Geochemistry of the Institute of Natural Resources of Tomsk Polytechnic University, in courses such as "Ecology", "Geochemistry of living matter", "Medical Geology". They have also been used for the lecture course "Environmental life cycle assessment" at the University of Technology of Troyes (France).

The results of the studies in the territory of Ust-Kamenogorsk can be used by the Ministry of Environmental Protection of the Republic of Kazakhstan, the Department of Ecology of the East Kazakhstan region of Committee of ecological regulation and control of Ministry of Environmental Protection of the Republic of Kazakhstan, the environmental department of Ust-Kamenogorsk Kazhydromet.

A newly developed research method allowing integration of regional emission information into LCA might interest both Russian and foreign researchers.

Public approbation of the work

The main results of the Ph.D. study, obtained by the author, were presented at 13 international and national symposiums, conferences, schools, seminars: XV, XVI, XVII, XVIII International symposiums "Problems of Geology and Mineral Resources Development" (Tomsk, 2011-2014); the International scientific and practical conference "Satpaev readings. Geology in the XXI Century" (Almaty, Kazakhstan, 2011); XVI, XVII International ecological student conference "Ecology of Russia and adjacent territories" (Novosibirsk, 2011, 2012), XV International scientific school-conference "Ecology of South Siberia and adjacent territories" (Abakan, 2011), VII International scientific and practical conference "Heavy metals and radionuclides in the environment" (Semipalatinsk, Kazakhstan, 2013), the

International youth school-seminar "Geochemistry of living matter" (Tomsk, 2013), Young scientists' conference "Modern problems of geochemistry" (Irkutsk, 2013), the International conference "European Geosciences Union" (Vienna, Austria, 2013), the International conference "SETAC" (Basel, Switzerland, 2014).

Publications

23 published works, among them 22 on the materials of the dissertation thesis, including 2 in journals from the list recommended by the Higher Attestation Commission of Russian Federation, 5 international journals, of which one in a journal indexed by Scopus (IF= 1.879) and 2 articles in English were published in the conference proceedings.

The structure and volume of work

This thesis is comprised of an introduction, six chapters, a conclusion and a list of references, in 172 pages of printed text, containing 57 figures and 21 tables. References include 478 sources, 256 of them in foreign languages (not Russian).

Chapter 1 provides an overview of modern methods and approaches to the assessment of anthropogenic impact on urban areas, as well as analysis of the differences in the foreign and Russian methods, terms and definitions.

Chapter 2 presents the general geoecological features of Ust-Kamenogorsk, particular attention is paid to the technological cycles of the companies.

Chapter 3 contains information on the methods of sampling, sample preparation and analysis of the starting material.

In **Chapter 4** the geochemical specificity of black poplar (*Populus nigra* L.) leaves, which grows in Ust-Kamenogorsk city, is established using a combination of biogeochemical indicators and their comparison with those in other regions. It also provides general biogeochemical characteristics of the elemental composition of black poplar leaves of Ust-Kamenogorsk and discusses the possible routes of chemical elements in the plant by calculating the indicator of biological accumulation and studying the element forms in the dust aerosols collected from natural snow cover.

Chapter 5 discusses the general features of the spatial distribution of chemical elements in the city and mapping of industrial companies in the biogeochemical fields. It shows the trends of the concentrations of specific chemical elements and of the forms of uranium distribution in the black poplar leaves relative to the location of their sources.

Chapter 6 contains an assessment of the impact of industrial enterprises on the environment, calculated through the hypothetical contribution of their emissions to the model of cultivation of 1 kg of wheat. It also shows the calculation of the contribution of the chemical elements contained in the emissions of the industrial enterprises in the general ecotoxicity and human toxicity levels in Ust -Kamenogorsk.

In the **conclusion**, the main findings of the thesis are presented and the results of the study are summarised.

The personal contribution of the author consists of direct participation in the sampling and sample preparation for analysis of black poplar leaves, as well as statistical data processing, followed by drawing up a set of geochemical maps of the territory of Ust-Kamenogorsk showing the results of the study of the elemental composition of the black poplar leaves.

The author carried out the calculation of the contribution of industrial emissions to the environmental impact of agricultural production and the calculation of the general levels of toxicity and the construction of toxicity maps (for humans and ecosystems).

Analysis and synthesis of the results were conducted under the guidance of the scientific supervisors. The share of the author in the publications cited is proportional to the number of co-authors.

Thanks

The author is sincerely grateful to her supervisors: at the TPU Professor of TPU, Associate Professor, Doctor of Biological Sciences N.V. Baranovskaya and at the UTT Associate Professor of UTT, Ph.D. J. Kim, as well as Professor, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences L.P. Rikhvanov for joint discussion and synthesis, valuable advice, comprehensive support and assistance at all stages of the work.

The author is grateful to the colleagues who carried out the analytical studies: A.F. Sudyko, L.V. Bogutskaya, S.S. Ilienok (Tomsk, Russia), I.E. Vasilyeva (Irkutsk, Russia) and F. Clement (Troyes, France).

For help and support, valuable advice and recommendations the author would like to thank Doctors of Geological-Mineralogical Sciences G.A. Leonova, V.D. Strachovenko; Doctors of Biological Sciences M.S. Panin, V.V. Ermakov, V.S. Besel, T.V. Zhuikova; Candidate of Geological-Mineralogical Sciences V.A. Bobrov; Candidates of Biological Sciences E.N. Chernova, G.A. Belogolova and the staff of the Department of Geoecology and Geochemistry (GEGH): Doctors of Geological-Mineralogical Sciences E.G. Yazikov, S.I. Arbuzov; Candidate of Chemical Sciences N.A. Osipova; Candidate of Geographical Sciences N.P. Soboleva; Candidates of Geological-Mineralogical Sciences I.S. Sobolev, S.V. Azarova, T.A. Arkhangelskaya, L.V. Zhornyak, A.M. Mezhibor, A.V. Talovskaya, T.V. Usmanova, D.V. Narkovich, D.V. Yusupov; head of the laboratory G.A. Babchenko; postgraduate students E.A. Filimonenko, B.R. Soktoev, T.A. Perminova.

The author is grateful to B. Laratte (Ph.D., UTT) for his valuable advice on life cycle assessment, to the staff of the Research Centre on Environmental Studies & Sustainability of the University of Technology of Troyes (UTT) France for their help and support: Professor N. Troussier; Candidate of Geographical Sciences N. Sirina; Ph.D. B. Guillaume; engineers J. Gobert, F. Bratec, M. Auvy and Ph.D. students R. Allais, M. Jambou, A. Bruel, K. Vadoudi, Ya. Jin and J. Joubert.

Defended hypotheses

HYPOTHESIS 1. According to the complex of biogeochemical indicators and their comparison with those in other regions, the geochemical specificity of black poplar (*Populus nigra* L.) leaves was established. The priority elements concentrated in the black poplar leaves (among the 31 studied) are Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be.

The specificity of the elemental composition of the black poplar leaf ash (*Populus nigra* L.) in Ust-Kamenogorsk consists in the fact that most of the chemical elements are unevenly distributed with a significant difference between the minimum and maximum concentrations (Figure 1). So, uneven distribution with the variation coefficient of more than 70% is typical for Be, Na, Cr, As, Ag, Sb, Nd, Eu, Tb, Hf, Ta, Au, U. Among these Be, Ag, Nd, Tb, Ta and Au stand out, having variation coefficients of more than 100%. Awareness of the geoecological conditions in the city and the features of the technological cycles of the main industrial companies allows us to assert that the leading factor in the formation of a such specificity is a man-made one.

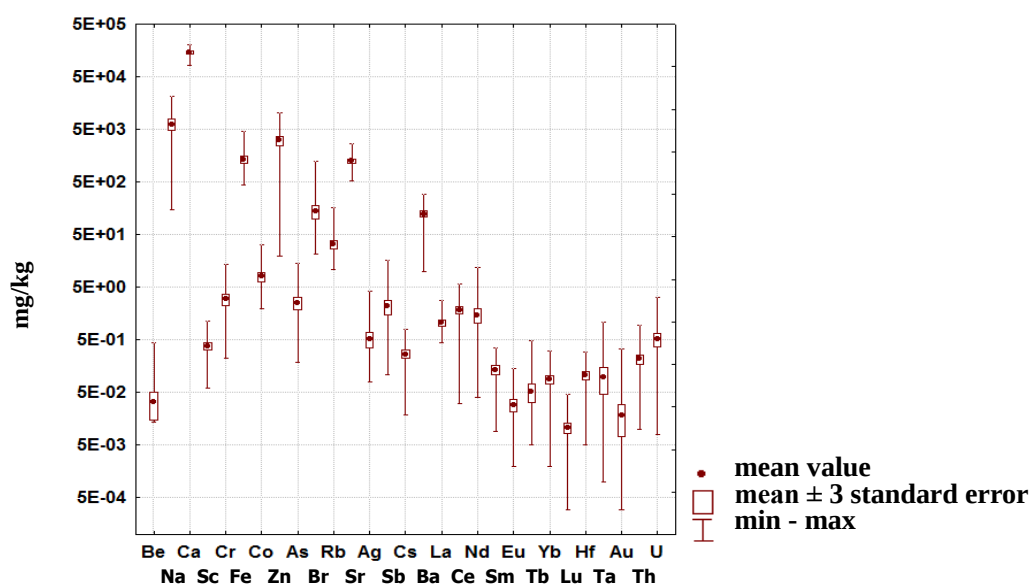


Figure 1 – Mean value and the minimum-maximum variation of chemical element concentrations in the dry matter of leaves of black poplar (*Populus nigra* L.) in Ust-Kamenogorsk (logarithmic scale)

The industrial complex of Northern industrial zone (NIZ) of Ust-Kamenogorsk city significantly influences the formation of specific geochemical associations, established using the correlation of ranks. The strongest correlations between the chemical elements, typical for poplar leaves on the study area, are shown in Figure 2.

This specificity determines the "geochemical face" of the city in comparison with the average value for 5 cities of Kazakhstan: Aktobe, Pavlodar, Taraz, Ust-Kamenogorsk, Ekibastuz (2011, 2013 years of sampling, 259 samples) (Figure 3).

Relative to other urbanized areas of Kazakhstan, black poplar leaf ash (*Populus nigra* L.) from Ust-Kamenogorsk is characterized by elevated concentrations of Zn, As, Ag, Sb, Ta and Na ($p < 0.001$).

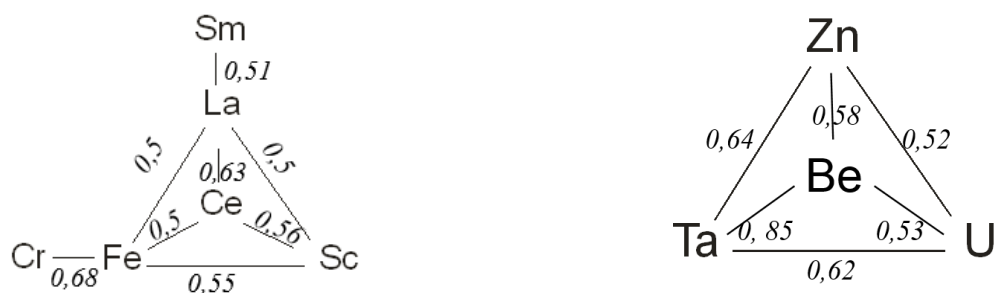


Figure 2 – Typical significant pair correlations for black poplar leaf ash in the territory of Ust-Kamenogorsk (correlations are considered to be significant at a value of p more than 0.19, $N=101$, where N is a number of samples)

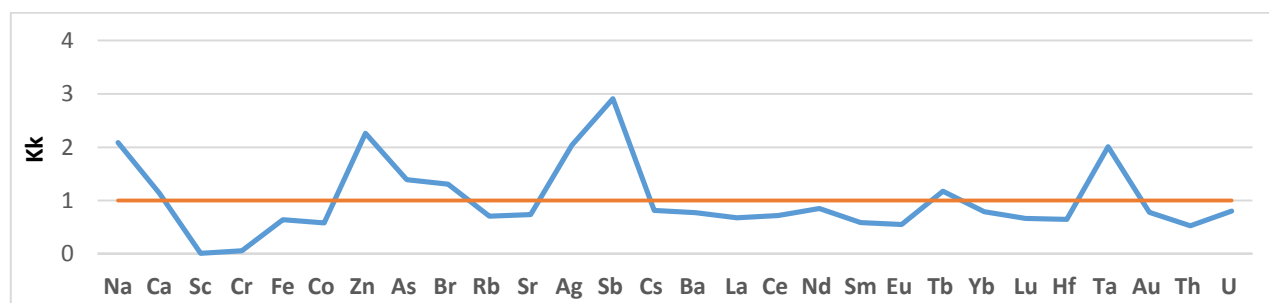


Figure 3 – Levels of element concentrations in black poplar leaf ash growing in the territory of Ust-Kamenogorsk (Kk – the values of the concentration factor, calculated relative to the mean value for five Kazakhstan cities)

Furthermore, comparison with the elemental composition of poplar in 7 Russian cities: Asino, Tomsk, Seversk, Kolpashevo, Krasnokamensk, Zakamensk, Kyzyl (2006-2013 years of sampling, 46 samples), revealed that in the black poplar leaf ash from the territory of Ust-Kamenogorsk Na, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, U content was significantly higher ($p < 0.05$).

In comparison with literature data, in particular the data on the average content in the ash of different plants (according to data summarized by Alekseenko, 2000), we also found that elevated concentrations of Sb_{43} – Sr_{42} – Hf_{22} – Ta_{20} – As_9 – Ca_5 – Sc_4 – Zn_3 are characteristic for Ust-Kamenogorsk (subscripts indicate the values of the concentration factors calculated relative to the average content of the chemical elements in the ash of different plant (by V.A.Alekseenko 2000)).

Comparison with the elemental composition of a "reference plant" calculated by B. Markert (1992) allowed us to establish the wide range of elements accumulating in the poplar leaves (dry weight): Be, Na, Ca, Sc, Co, Zn, As, Br, Sr, Cd, Sb, Ta, Au, Th, U – their concentration factors are located above the value of one (Figure 4). 5 elements (Cd, Be, Ta, Zn, U) are conspicuous, as their concentration is 8 times higher than the mentioned ones that could also be explained by the specificity of the industrial cycle of Northern Industrial Zone companies.

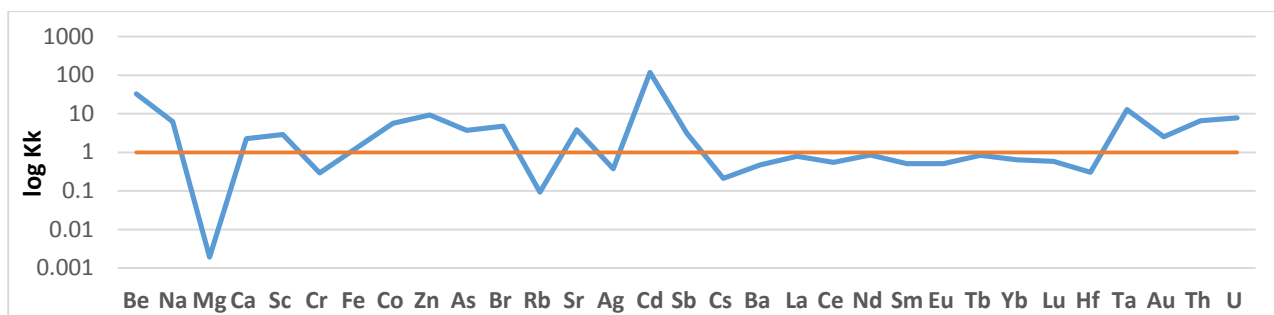


Figure 4 – Levels of element concentrations in the dry weight of black poplar leaves, growing in the territory of Ust-Kamenogorsk (Kk – the values of the concentration factor, calculated relative to the "reference plant", established by B. Markert, 1992)

We added additional indicators to the complex of the parameters used to identify the geochemical features of the black poplar leaves. These indicators allowed us to make a comparison with the elemental composition of soil and dust aerosols in the territory of Ust-Kamenogorsk.

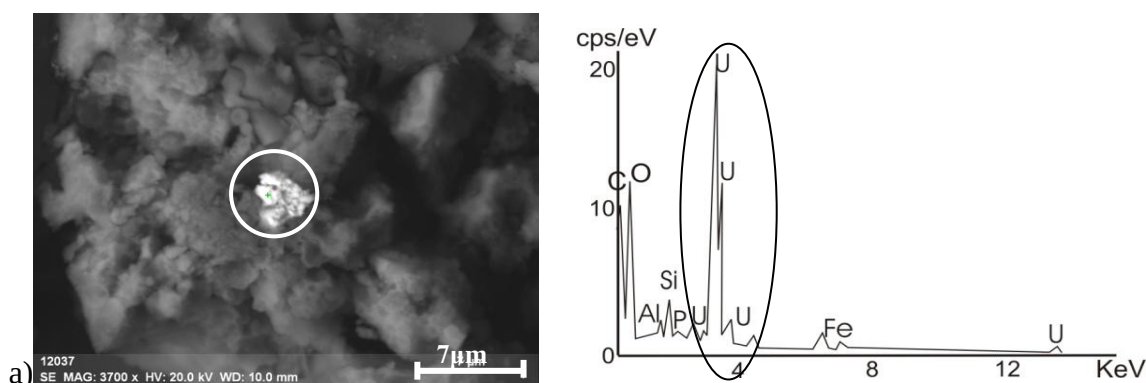
To characterize the intensity of biological accumulation of chemical elements by poplar leaves from underlying surfaces in the territory of Ust-Kamenogorsk two types of bioaccumulation factors were calculated and biological series were built:

Ax₁ (relative to the content in the upper continental crust, N.A. Grigoriev, 2009): Zn₄₁ - Br₁₂ - Sr=Ag=Au₅ - Ca=Sb₄;

Ax₂ (relative to the content in the soil of Ust-Kamenogorsk): Br₂₄ - Ca₈ - Sr₆ - Zn₃.

The common elements for the obtained biological series are Br, Ca, Sr and Zn.

Investigation of the dust aerosol fallouts selected in the impact zone of NIZ revealed that Zn, As, Ag, Sb, Hf, Ta, Au, U have a man-made nature of intake, (relative to the established content in the upper continental crust (Grigoriev, 2009), Sc was taken as the base element). We identified particles containing characteristic elements: Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sb, Bi, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th, U. In a sample selected between the industrial area and the tailings of UMP, we discovered a particle with a presence of uranium oxides (Figure 5a) and Al-Si particle containing lanthanides (Figure 5b).



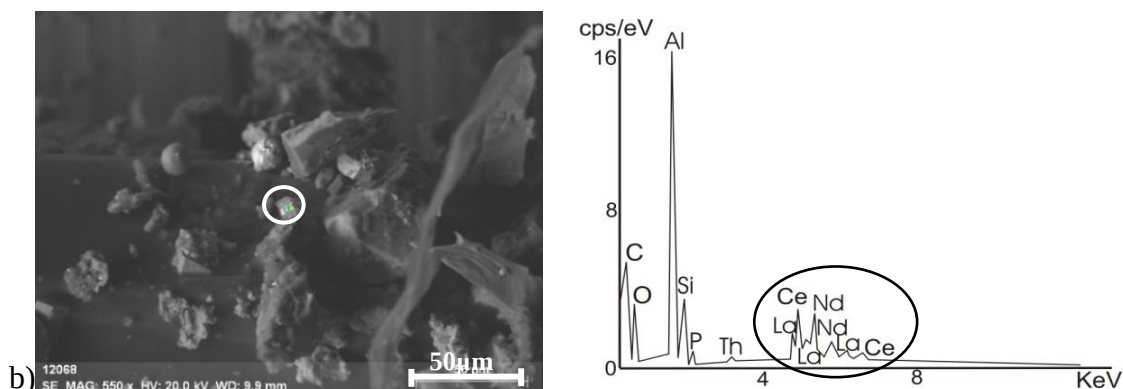


Figure 5 – Micromineral phases in the composition of dust aerosols:
a) particle with a presence of uranium oxides (~37% U); b) Al-Si particle with lanthanides content (~10% Ce, ~5% La, ~5% Nd)

Comparison of the obtained parameters including the analysis of the specific accumulation of chemical elements in the leaves of black poplar in the territory of Ust-Kamenogorsk, as well as the comparison with geochemical specificity of soil and dust aerosols, with biogeochemical features of the poplar leaves growing in the cities of Russia and Kazakhstan, has revealed a range of elements, typical for study area: Zn (6), Sb (5), Ag (5), Ta (5), U (4) As (4), Au (3), La (3), Be (2), the numbers in brackets indicate the number of times it occurs in different indicators. Beryllium has been studied only in terms of only two indicators, but in both cases it has been reported as a specific element. Thus, it can be argued that these elements can be regarded as priorities for the Ust-Kamenogorsk urban ecosystem.

HYPOTHESIS 2. Peculiarities of the spatial localization of chemical elements identified through their accumulation and distribution, allow us to state that main source of Zn, Ag, Au, Sb is the lead-zinc plant "Kazzinc"; and Ta, U, Be – the Ulba metallurgical plant.

Analysis of the general spatial distribution of chemical elements showed that the highest concentrations are observed in the Ulba District, particularly in the vicinity (0.8-2 km) of the industrial companies situated within the Northern industrial zone.

In order to display industrial companies in biogeochemical fields, we studied in detail the features of the distribution of chemical elements which are part of the ore and/or finished products: Be, Ta, U (they are part of the finished products of UMP); Zn, Au, Ag (they are produced on LZC), As and Sb (they are part of the ore, but also Sb is a part of the ash waste of Ust-Kamenogorskaya coal-fired power plant) (Takezhanov, 2002; Samakova et al., 2005; Project of environmental recovery in Ust-Kamenogorsk, 2011; Ulba Metallurgical Plant, 2015; Ust-Kamenogorsk metallurgical complex, 2015).

Studying the behavior of the elements along a profile passing through the center of the industrial zone from north-west to south-east (Figure 6), allowed several conclusions to be drawn.

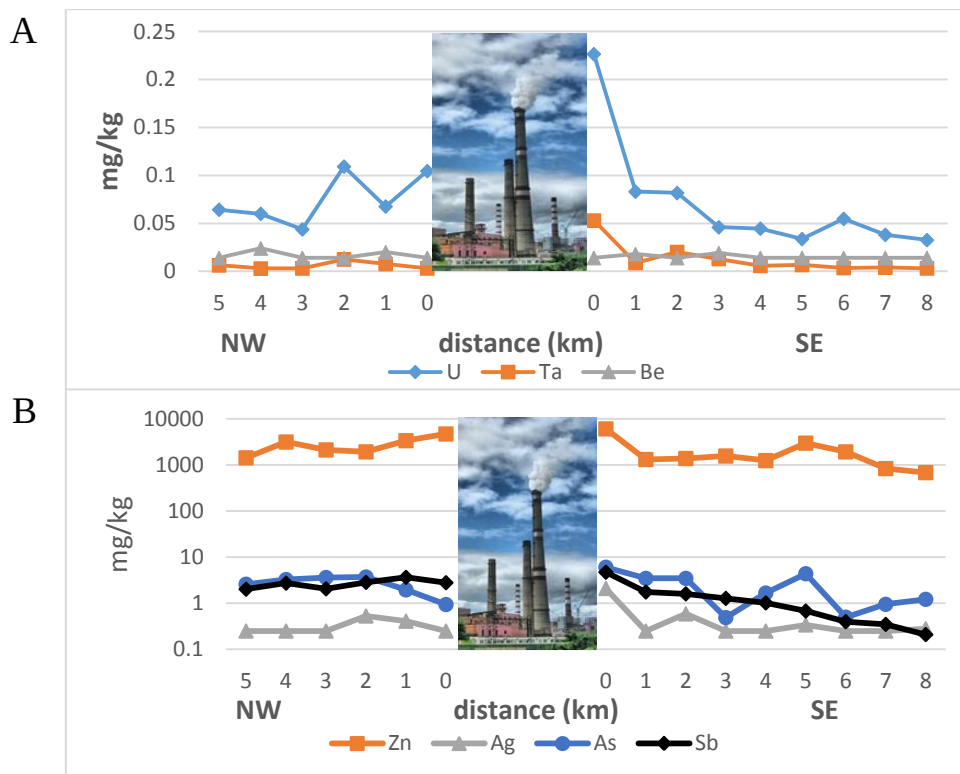


Figure 6 – Changes in the chemical element content of black poplar leaf ash with the change of the distance from the source of emission (Northern industrial zone):

A – uranium, tantalum, beryllium; B – zinc, silver, arsenic and antimony

1) Zinc and uranium content in the poplar leaves decreases with increasing distance from the industrial zone in both directions; 2) for tantalum, arsenic, antimony and silver, heading northwest there is no clear trend; 3) no regularities are traced in the distribution of beryllium and gold along the profile, this is probably due to their extremely uneven distribution.

When the single-element distribution maps were built up, areas of their abnormally high content were clearly revealed confined by the impact zones of industrial facilities. Figure 7 shows the two most specific maps of element distribution: for uranium (Figure 7a) and zinc (Figure 7b).

For uranium, as well as tantalum and beryllium (there are significant correlations between all three elements), the zone of anomalous contents is situated on the eastern border of the NIZ, which is closest to the UMP industrial site.

Distribution of zinc - the main element of the finished product of LZC - largely coincides with the distribution of antimony. For both of them an anomalously high content is observed in the Ulba district, around NIZ. The distribution of silver and gold is spottier, but mostly confined to the Ulba district. Zn, Sb, Ag and Au also have a significant correlation.

With decreasing distance from the source (UMP), not only the concentration of the elements change, but also a form of uranium in the poplar leaves changes from scattered one to the form of microminerals (Figure 8), which was established based on the results of the f-radiography.

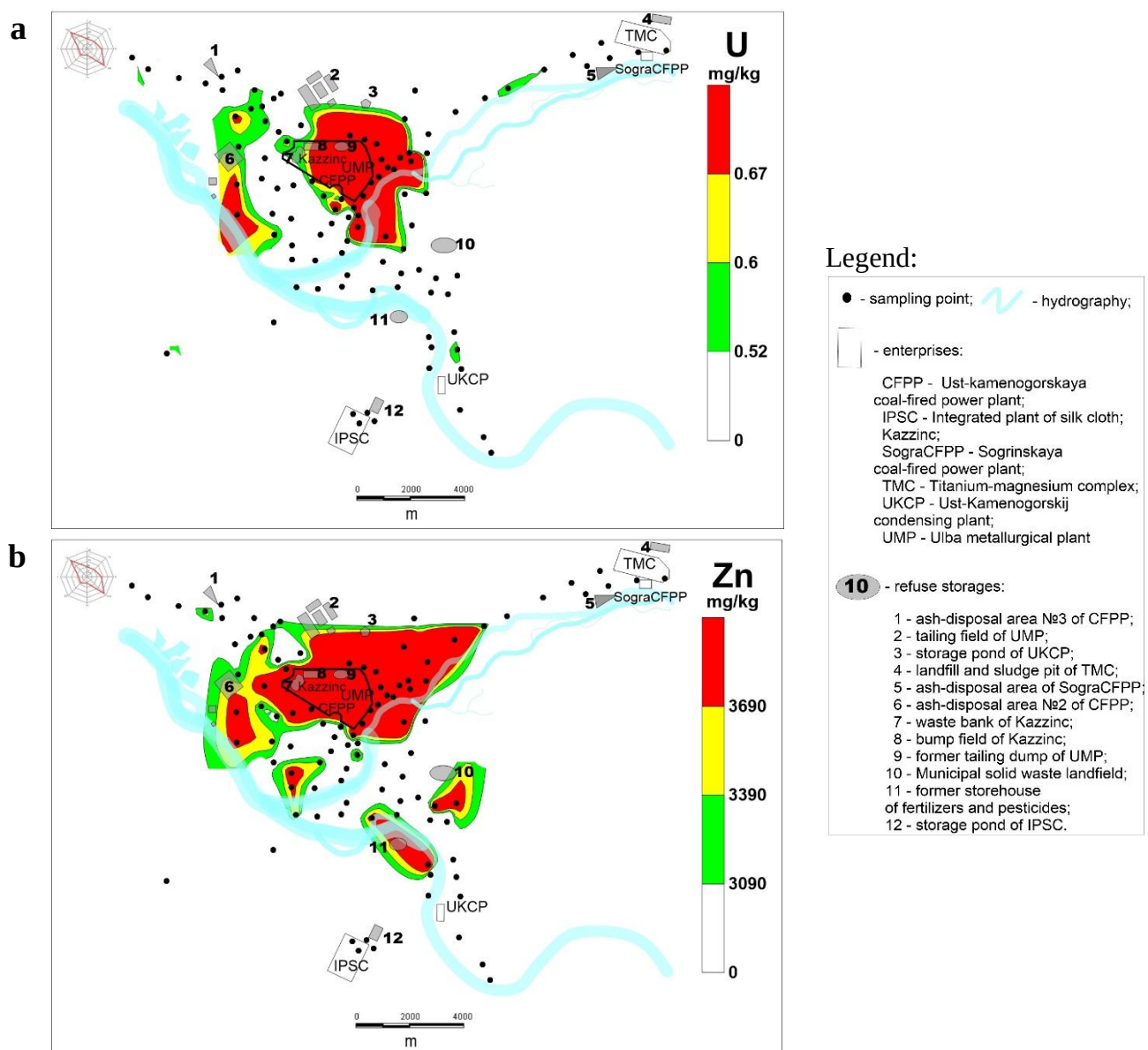


Figure 7 – Single-element distribution maps of elements in black poplar leaf ash in the territory of Ust-Kamenogorsk: a – uranium, b - zinc

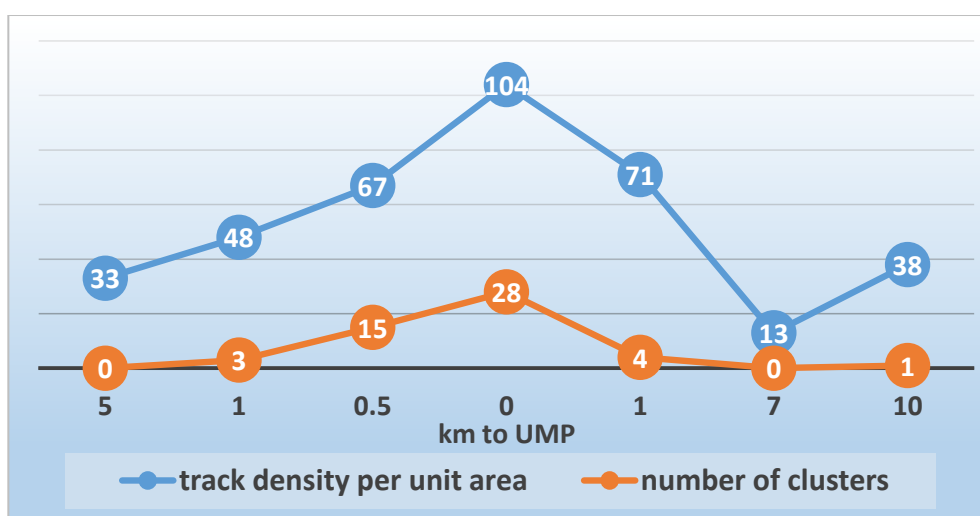


Figure 8 – Changes of the form of uranium distribution (track density, number of clusters) with increasing distance from Ulba Metallurgical Plant (UMP)

In the leaves of black poplar, growing at a distance of 0.5 km from the UMP, clusters of maximum density (so called “stars”) have been found (Figure 9), although their number is a half that in the vicinity of the UMP. For both samples, in the remainder of the detector there is a generally uniform distribution with a relatively high density of track.

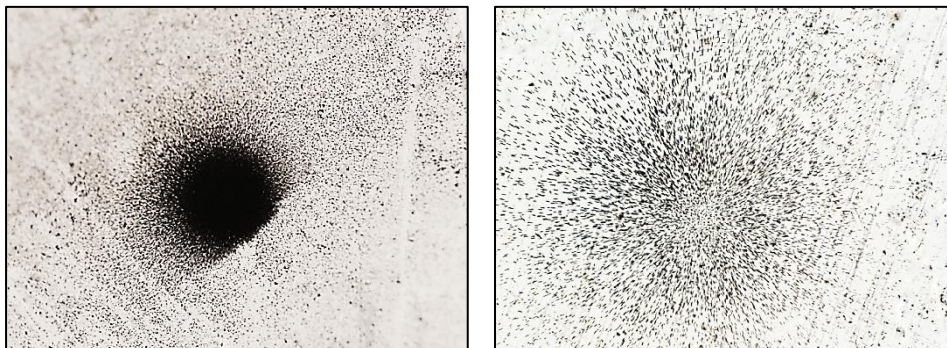


Figure 9 – «Stars», formed under the induced fission of radionuclides (U), in a sample selected at a distance of 0.5 km from the Ulba Metallurgical Plant, x 100

Thus, the elemental composition of black poplar leaves of Ust-Kamenogorsk reflects the specificity of production processes of major city industrial enterprises (Kazzinc and Ulba Metallurgical Plant).

HYPOTHESIS 3. An integrated LCA method, taking into account the results of geoecological studies, more objectively reflects the specificity of industrial enterprises' influence on the environment. The highest toxic effect on humans and ecosystems is in the impact zone of the Northern Industrial Zone, while Zinc emissions contribute most to the toxicity index (about 95%).

If some industrial plants operate near agricultural areas, their emissions affect the farmed products, and exacerbate the impact of the cultivation process on the environment, which can be estimated by the method of life cycle impact assessment (LCIA).

In the general case LCIA methodology only provides a consideration of the direct impact of the production of goods and services. The indirect effects are not calculated, for example, the additional impact on the territory of a region or local deposition of atmospheric pollutants, especially from industrial emissions. Therefore, we propose a methodology that promotes a more complete assessment of the environmental impact of the agricultural production process.

For this study, a ReCiPe method was chosen (Huijbregts and Van Zelm, 2009) and three of its impact categories directly depend on the concentration of chemical elements: human toxicity potential, terrestrial ecotoxicity potential, freshwater ecotoxicity potential. To perform calculations a hierarchist perspective and version of calculations of the impact as a result of the elements' concentrations in the air of densely populated areas has been selected.

We have added an additional parameter in ReCiPe standard methodology and in the standard formula for calculating the indicator result for midpoint impact, it reflects the air pollution emissions from industrial enterprises:

$$I_m = \sum_i Q_{mi} (m_i + m_{oi}), \quad (1)$$

where m_i is the magnitude of intervention i (in this case the mass of the chemical element), m_{oi} are emissions from outside the system boundary (e.g. the mass of the chemical element contained in the air regardless of the production process, for example, due to the activities of the nearby industrial plants), Q_{mi} is the characterization factor (CF) that connects intervention i with midpoint impact category m , and I_m is the indicator result for midpoint impact of category m .

The impact of all the elements is expressed by the equivalent of one substance for the convenience of comparison, in this case it is dichlorobenzene (DCB) - an organic compound with the formula $C_6H_4Cl_2$. So, the unit of measure of the indicator result is kg 1,4-DCB eq./m² (Huijbregts and Van Zelm, 2009).

For this research, we have chosen four sites, each of 1 km², within the study area, at different distances from the Northern industrial zone, as one of the main sources of pollution in the city (site I is the closest to the Northern Industrial Zone, on the leeward side, site IV was selected as the most remote from pollution sources).

In order to make an objective comparison under identical conditions for all 4 sites, life cycle inventory data (inputs and outputs) could be taken from an ecoinvent database (Ecoinvent center, 2015) for the conventional model of growing 1 kg of wheat grain with a moisture content of 15%. The choice of this product is due to the importance in a food ration and the frequency of the use in the calculation of LCIA of the agricultural products.

Biogeochemical results were obtained in mg/kg, but to be used in the method of LCA they were recalculated in mg per unit area. Knowing the weight of the dry leaves, their area, and the concentration of Ag, As, Ba, Cr, Sb and Zn in each studied sample, we calculated the ratio of the chemical element concentrations to the supposed area which 1 kg of leaves from this sample will occupy. By adding the results obtained in equation 1, the characteristic coefficients were calculated, and the LCIA was carried out taking into account regional emissions and without them (Table 1).

Table 1 – Characterization results of the model impact of 1 kg wheat production with and without (baseline) the additional impact of industrial emissions (kg 1,4-DCB Eq/ m²)

	Human toxicity	Terrestrial ecotoxicity	Freshwater ecotoxicity
Baseline	0.090	0.00510	0.00470
Site I	0.239	0.00597	0.00476
Site II	0.236	0.00605	0.00476
Site III	0.228	0.00599	0.00476
Site IV	0.115	0.00520	0.00471

The results confirmed that the index of human toxicity significantly changes when the information on regional emissions is taken into account: at site I the excess over baseline is 165%, at site IV (the farthest) it is 28%. Speaking about the terrestrial ecotoxicity, the increase of degree of influence goes from 2% (area IV) to 19% (site II). In the case of freshwater ecotoxicity, the difference was not significant, from 0.2% to 1.3%. It was found that Zn emissions make the largest contribution to the change of all categories of impact.

On site IV, farthest from the NIZ, we observed the lowest level of the environmental impact during the production of 1 kg of wheat. But even in this area there was a significant excess of human toxicity over the baseline. This indicates that the activities of industrial enterprises or regional area pollution exacerbate the impact of agricultural production on the environment (Kim et al., 2015).

The next stage of the impact assessment of industrial enterprises on the environment was the calculation of the degree of influence of pollution without reference to a particular product, but on the basis of the results of the environmental state study. For these purposes, another method of life cycle impact assessment (LCIA) was chosen - USEtoxTM (USEtox, 2015).

We took into account the contribution of 8 chemical elements (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) for which information is available in the Ecoinvent database, in the general ecotoxicity and general human toxicity throughout the city, on the 1 km² sites. To calculate the cumulative effects of several components the existing equation was applied:

$$IS = \sum_i \sum_x C_{x,i} \times M_{x,i}, \quad (2)$$

where *IS* is the impact score for e.g. human toxicity (cases); *CF_{x,i}* the characterisation of substance *x* released to compartment *i* (cases/kg) and *M_{x,i}* the emission of *x* to compartment *i* (kg).

The unit for ecotoxicity in the general case is PAF.m³.day/kg_{emission} (PAF - potentially affected fraction); and for human toxicity - cases/kg_{emission}. But for simplicity and convenient comparison of results a Comparative Toxic Unit has been introduced (CTUhum. / CTUeco) (Huijbregts et al, 2010; USEtox, 2015).

The characteristic coefficients were taken from the database, calculated for the case of the presence of chemical elements in the air of the urban area.

The total toxicity index, calculated for the 8 studied elements, is shown in Figure 10. Total toxicity map matches almost exactly the zinc toxicity map, which makes the greatest contribution to the index (about 95%) due to both high concentration and the high characterisation factor.

Thus, the maximum rates of toxicity are observed near Kazzinc (1.44 cases of toxicity for humans per km² and about 1,580,000 potentially affected fraction of the ecosystem per m³ per day per km²). The maximum level of toxicity in the Ulba district is reflected in the high level of child morbidity with respiratory diseases (Figure 11) and the high frequency of chromosomal aberrations in the area (Samakova et al., 2005).

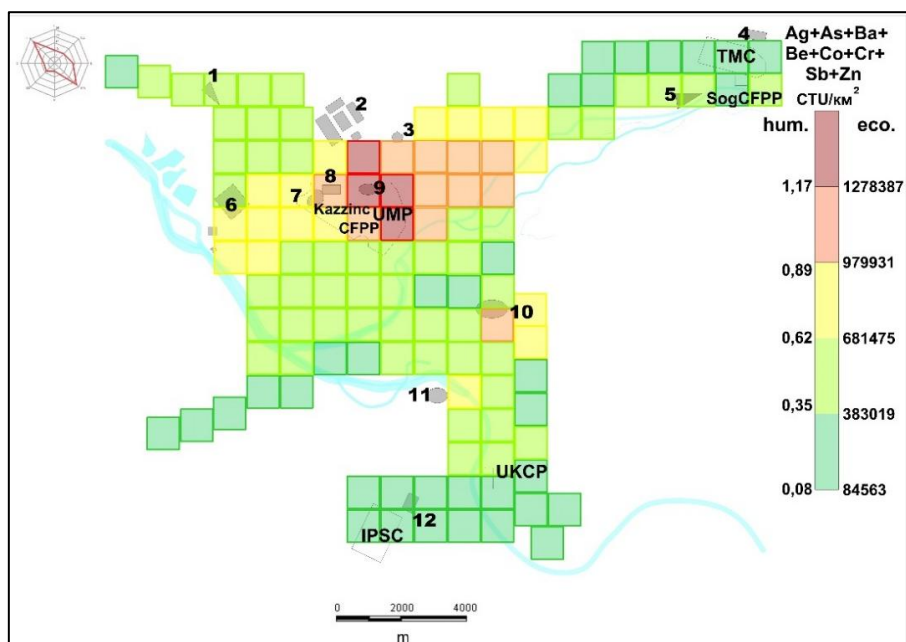


Figure 10 – A schematic map of the total toxicity (for human and ecosystem), calculated on the sum of elements (Ag, As Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) in the territory of Ust-Kamenogorsk (CTU/km²: for humans - cases of toxicity per km² and for ecosystems - potentially affected fraction of the ecosystem per m³ per day per km²)
Note: See legend in Figure 7.

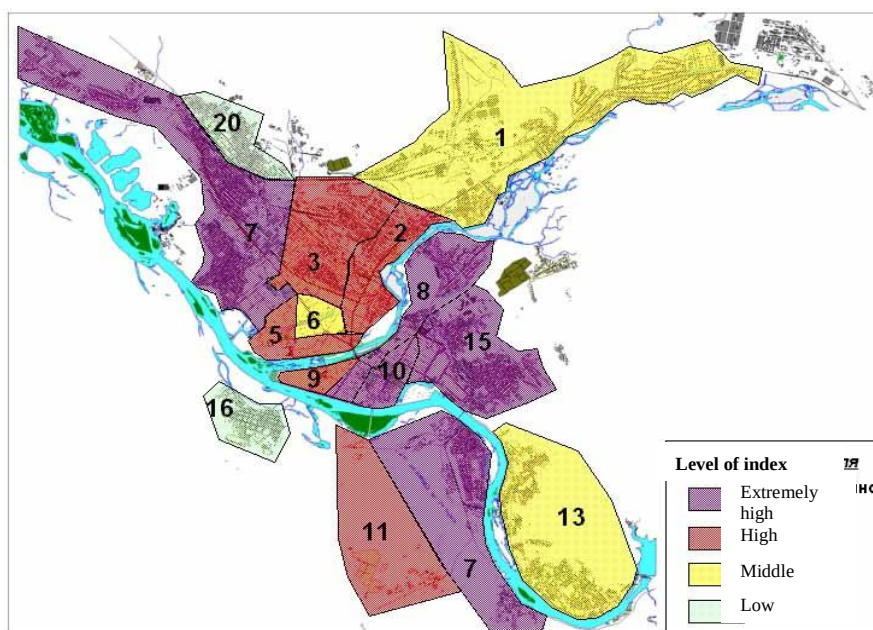


Figure 11 – The level of child morbidity with respiratory diseases in Ust-Kamenogorsk on the service areas of family medical ambulance (numerals indicate the number of zones) (Samakova et al., 2005)

Conclusions

1. Systematic testing of the black poplar leaves (*Populus nigra* L.) has been carried out in Ust-Kamenogorsk city.
2. According to the complex of biogeochemical indicators and their comparison with those in other regions, the geochemical specificity of black poplar

leaves was established. Among the 31 elements studied, priority was given to Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La which were concentrated in the increased content.

3. The study of changes in the trend of accumulation and the spatial distribution of the chemical elements revealed that the main source of Zn, Ag, Au, Sb is the lead-zinc plant "Kazzinc"; Ta, U, Be – the Ulba metallurgical plant.

4. The change of the distribution form of uranium (from a scattered to a micromineral form) in the black poplar leaves with decreasing distance from the Ulba metallurgical plant has been identified;

5. An integrated method of life cycle assessment, taking into account the results of geo-environmental studies, has been developed, it objectively reflects the specific influence of industrial enterprises on the environment.

6. The highest level of total toxicity (for humans and ecosystems) was noted in the impact zone of Northern industrial Zone of Ust-Kamenogorsk.

7. Zinc emissions contribute most to the toxicity index (about 95%).

8. The maximum level of toxicity obtained for the Ulba district is reflected in the high level of child morbidity with respiratory diseases and high frequency of chromosomal aberrations in the area.

Thus, an integrated methodology of biogeochemistry and LCA can improve and complement both methodologies and be used in Russia and abroad to carry out comprehensive studies of the environment, including both evaluation of a territory, and assessment of the impact of industrial activities on it, with subsequent prediction of the effects on human health and well-being of the ecosystem in general. The proposed methodology has, like any other, advantages and disadvantages, and requires further elaboration.

List of major publications on the dissertation theme

*Articles in the journals from the list recommended by the
Higher Attestation Commission of Russian Federation*

1) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Impact of the industrial company emissions in Ust-Kamenogorsk on the formation of the poplar leaves elemental composition. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Irkutsk State Technical University]. 2014. № 2 (85). pp. 108-113.

2) Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., **Yalaltdinova A.R.** The elemental composition of the poplar leaves as a biogeochemical indicator of urban system industrial specialization. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2015. 19, no 6. pp. 58-63.

Articles in the journals indexed by Scopus

3) Kim J., **Yalaltdinova A.**, Sirina N., Baranovskaya N. Integration of life cycle assessment and regional emission information in agricultural systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2015. V. 95, I. 12. pp. 2544–2553.

Articles published abroad or in English

4) **Yalaltdinova A.R.**, Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Abikeeva Zh.E. Assessment of environmental and geochemical status of Ust-Kamenogorsk city on

the results of the study of black poplar leaf ash (*Populus nigra* L.). *Problemy biogeokhimii i geokhimicheskoy ekologii* [Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology]. 2012. no 1 (18). pp. 94-99.

5) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Display of Ust-Kamenogorsk industrial companies in geochemical fields according to the study of black poplar (*Populus nigra* L.) leaf ash. *Materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii "Tyazhelye metally i radionuklidy v okruzhayushchey srede"* [Proc. 7th Int. Conf. "Heavy metals and radionuclides in the environment"]. Semey, 2012. pp. 335-340.

6) **Yalaltdinova A.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P., Matveenkov I.A. Geochemical peculiarities of black poplar leaves (*Populus nigra* L.) in the sites with heavy metals intensive fallouts. EGU General Assembly 2013: Abstracts. Viena, 2013. p. 258.

7) **Yalaltdinova A.** Leaves of *Populus nigra* L. as bioindicator of heavy metal pollution. *Trudy XVII Mezhdunarodnogo simpoziuma im. akademika M.A.Usova "Problemy geologii i osvoeniya nedr"* [Proc. 17th Int. Symp. "Problems of Geology and Mineral Resources Development"]. Tomsk, 2013. V. 2. pp. 861-862.

Articles in other publications (conference proceedings)

8) **Yalaltdinova A.R.** Geochemical peculiarities of dust aerosols in the impact area of Northern industrial zone of Ust-Kamenogorsk (Kazakhstan). *Materialy XVI Mezhdunarodnoy ekologicheskoy studencheskoy konferencii "Ekologiya Rossii i sopredel'nyh territoriy"* [Proc. 16th Int. Conf. "Ecology of Russia and adjacent territories"]. Novosibirsk, 2011. pp. 167-168.

9) **Yalaltdinova A.R.** Reflection of technogenesis in the elemental composition of poplar (*Populus nigra* L.) leaves on the example of Ust-Kamenogorsk. *Materialy XVII Mezhdunarodnoy ekologicheskoy studencheskoy konferencii "Ekologiya Rossii i sopredel'nyh territoriy"* [Proc. 17th Int. Conf. "Ecology of Russia and adjacent territories"]. Novosibirsk, 2012. p. 154.

10) **Yalaltdinova A.R.** Elemental composition of the black poplar (*Populus nigra* L.) leaf ash as an indicator of the ecological condition in the territory of Ust-Kamenogorsk. *Trudy XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma im. akademika M.A.Usova "Problemy geologii i osvoeniya nedr"* [Proc. 16th Int. Symp. "Problems of Geology and Mineral Resources Development"]. Tomsk, 2012. V. 1. pp. 637-639.

11) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Chemical elements concentration by plant organisms of the urbanized territories. *Materialy VIII Mezhdunarodnoy biogeokhimicheskoy shkoly "Biogeokhimiya i biokhimiya mikroelementov v usloviyah technogeneza"* [Proc. 8th Int. biogeochemical school "Biogeochemistry and biochemistry of trace elements in the biosphere technogenesis"]. Moscow, 2013. pp. 187-190.

12) **Yalaltdinova A.R.** Technogenic indicator elements in leaves of woody plants / *Materialy Mezhdunarodnoy molodezhnoy shkoly-seminara "Geochemiya zhivogo veshchestva"* [Proc. Int. School "Geochemistry of living matter"]. Tomsk, 2013. pp. 186-187.

13) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Kim J., Rikhvanov L.P. Using the biogeochemical studies results to assess the human toxicity and exotoxicity / *Biogeoimiya technogeneza b sovremennye problem geohimicheskoi ekologii* [Proc. 9th Int. biogeochemical school “Biogeochemistry of technogenesis and modern problems of geochemical ecology”]. Barnaul, 2015. V. II. pp. 53-56.



YALALTDINOVA Albina Rashidovna

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE LA VÉGÉTATION
COMME UN INDICATEUR DE L'INFLUENCE TECHNOGÉNIQUE
À UST-KAMENOGORSK

Spécialité: 25.00.36 – Géoécologie,
Développement durable

RÉSUMÉ
de la thèse pour l'obtention du grade de
Candidat des sciences géologiques et minéralogiques et
Docteur de l'Université de Technologie de Troyes

La thèse a été réalisée conjointement à l'Établissement Educatif Autonome Fédéral de l'Etat de l'Enseignement Supérieur "Université Polytechnique National de Recherche de Tomsk" (TPU, Russie) et à l'Université de Technologie de Troyes (UTT, France).

Directeur de thèse au TPU:

Docteur en sciences biologiques, Professeur Assistant,
Professeur du TPU, **BARANOVSKAYA Natalia V.**

Directeur de thèse à l'UTT:

Ph.D., Professeur Assistant de l'UTT, **KIM Junbeum**

Rapporteurs:

ALEKSEENKO Vladimir A., Docteur en sciences géologiques et minéralogiques, Professeur, EEFE EPS "Université des Maritimes de l'État nommé d'après l'amiral F.F. Ouchakov" (Novorossiisk, Russie)

ROBERTUS Yurii V., Candidat des sciences géologiques et minéralogiques, directeur d'une institution autonome de la République de l'Altaï "Institut régional de l'écologie de l'Altaï" (village Mayma, République de l'Altaï, Russie)

LATA Jean-Christophe, HdR, Maître de conférences, Responsable du Département de la Diversité des communautés et fonctionnement des écosystèmes (DCFE), Université Pierre et Marie Curie (Paris, France)

Organisation à orientation professionnelle:

Entreprise Unitaire d'État "**Institut de recherche sur la protection civile de la République du Bachkortostan**" (BELAN Larisa N., Docteur en sciences géologiques et minéralogiques, directeur de cet institut) (Ufa, Russie)

La soutenance de la thèse aura lieu le "12" November 2015 à 16h30 lors de la réunion du Conseil de thèse D 212.269.07 de EEAFE ES «Université Polytechnique National de Recherche de Tomsk» à l'adresse: 30, Lenina ave., Tomsk, 634050, Russie (Bâtiment 20, auditoire 504)

La thèse est disponible pour consultation à la bibliothèque scientifique et technique de EEAFE ES «Université Polytechnique National de Recherche de Tomsk» (55, rue Belinsky, Tomsk) et sur le site: <http://portal.tpu.ru/council/914/worklist>

Le résumé a été envoyé le " ____ " _____ 2015

Secrétaire scientifique du Conseil de thèse,
Candidat des sciences géologiques et
minéralogiques, Professeur Assistant



L.V. Zhornyak

Les caractéristiques générales de la thèse

La pertinence de la thèse

Avec l'urbanisation généralisée et le développement industriel, la composition des géosphères de la Terre a changé, en augmentant le nombre de problèmes géoécologique des territoires et en affectant négativement la santé humaine (Kaznacheev, 1983; Revich, 1992, 1998, 2008; Gichev, 2002). Par conséquent, plus d'attention est accordée à la surveillance de l'état des composants de l'environnement naturel urbain (Saet, 1990; Alekseenko, 2000b; Yazikov, Shatilov, 2004; Klimova, 2005; Krasovskaya, Galkin, 2006; Baranovskaya, 2011; Rikhvanov et al., 2015).

En Russie, grâce aux travaux de V.I. Vernadski et ses disciples, les méthodes de zonage biogéochimique sont largement utilisées pour mettre en évidence les zones en excès ou en manque d'éléments chimiques dans l'environnement, ainsi que pour caractériser les problèmes géoécologiques des territoires dans des conditions de forte intensité d'activités industrielles (Vernadsky, 1939, 1940; Vinogradov, 1952; Kovalsky, 1974; Kovalevsky, 1984; Environmental Geochemistry, 1990; Petrunina, 2000; Dobrovolsky, 2003; Ermakov, 2013).

Les feuilles des arbres, en raison de leurs caractéristiques morphologiques (la présence de trichomes et de cire sur la surface, la rugosité de leur surface, la diffusion passive des polluants par leurs stomates, etc.), peuvent agir comme une sorte de récepteur naturel accumulant de la pollution à partir des géosphères conjuguées et reflétant l'intensité de l'impact anthropique sur les écosystèmes (Everett et al., 1967; Goodman, Roberts, 1971; Kovacs et al., 1981; Markert, 1993; Djingova et al., 1995, 1999; Sawidis, 1995, 2011; Mulgrew, Williams, 2000; Chernenkova, 2002; Celik et al., 2005; Kulagin, Shagieva, 2005; Leonova, 2010; Tomašević, Aničić, 2010; Baranovskaya, 2011; Voskresensky, 2011; Popova, 2015).

Dans les pays occidentaux, les méthodes permettant d'estimer l'impact des facteurs ambiants sur la géosphère et la santé humaine sont répandues: l'évaluation de l'impact environnemental, l'analyse des flux de matières et des substances, l'évaluation des risques environnementaux, etc. (Antunes et al., 2001; Van der Werf, Payraudeau, 2005; Strandesen et al., 2007; Alfonso Piña, Pardo Martínez, 2014). Une autre méthode est l'analyse du cycle de vie (ACV), qui est le processus de l'évaluation intégré de l'ensemble des impacts sur l'environnement et les être humains des systèmes industriels et de la production des produits et services tout au long de leur cycle de vie, depuis l'extraction des matières premières, en passant par les processus de production, jusqu'à la mise en place définitive dans l'environnement (Guinee et al., 2011). Actuellement, les informations sur le niveau régional de la pollution ne sont pas adéquatement prises en compte, en particulier dans l'évaluation des impacts du cycle de vie (ÉICV) des produits alimentaires et agricoles.

Pour une évaluation complète du territoire dans une zone urbaine particulière, dans le but de produire une image définitive de la situation de la pollution et de son développement afin de prendre soin de la santé et de l'environnement des prophylactiques, il est nécessaire de développer et mettre en œuvre une approche scientifique permettant la combinaison d'études géoécologiques et d'évaluation de l'impact environnemental.

Ce problème devient encore plus pertinent dans les zones urbaines avec une influence diversifiée et multi anthropique. Ust-Kamenogorsk est l'une des villes ayant subi des transformations technogéniques significatives au Kazakhstan. Elle abrite un système unique en milieu urbain avec une forte concentration d'entreprises industrielles de profils différents. Parmi ces entreprises, les plus grandes sont l'usine métallurgique d'Ulba (UMU) qui produit du carburant pour les centrales nucléaires, du tantale et du béryllium; l'usine de plomb-zinc (UPZ) "Kazzinc"; l'usine de titane et de magnésium (UTM). Les études globales à grande échelle n'ont pas encore été menées dans ce type de territoire avec ces grands groupes d'entreprises génératrices de pollution.

Par conséquent, la mise en oeuvre d'une évaluation globale des écosystèmes urbains utilisant des indicateurs efficaces pouvant refléter les impacts anthropiques multifactoriels et multicomposants, suivant la cartographie de la distribution des polluants, ainsi que l'utilisation ultérieure de ces résultats dans l'évaluation de l'impact des entreprises industrielles sur l'environnement et dans la prédiction des effets négatifs de la pollution (toxicité humaine et l'écotoxicité) sont pertinents.

L'objet principal de l'étude est une évaluation de l'état géoécologique du territoire d'Ust-Kamenogorsk par la quantification de la composition élémentaire des feuilles de peupliers noirs (*Populus nigra* L.) et l'évaluation de l'impact des entreprises industrielles sur l'environnement en utilisant la méthodologie de l'ÉICV.

Les objectifs:

- effectuer l'échantillonnage systématique des feuilles du peuplier noir (*Populus nigra* L.) à Ust-Kamenogorsk;
- déterminer leurs spécificités géochimiques par rapport aux données régionales et de la littérature;
- étudier la distribution spatiale des éléments chimiques dans les feuilles de peuplier noir et tirer des conclusions sur les sources possibles de leurs émissions;
- examiner les formes de distribution des éléments fissiles (U) dans les feuilles de peuplier noir et établir les caractéristiques de leurs changements par rapport aux sources d'exposition technogéniques;
- appliquer les données sur les émissions industrielles, quantifiées par la composition élémentaire de feuilles de peuplier sur les sites d'investigation, afin d'améliorer la méthodologie de l'évaluation des impacts du cycle de vie;
- estimer la contribution hypothétique des émissions industrielles dans l'impact sur l'environnement par des calculs basés sur la production de 1 kg de blé;
- calculer la contribution des éléments chimiques contenus dans les émissions industrielles des entreprises dans les niveaux de l'écotoxicité et toxicité humaine générale sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk.

Hypothèses défendu dans cette thèse

1. En se basant sur l'étude d'indicateurs biogéochimiques et leur comparaison avec ceux des autres régions, la spécificité géochimique des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) de la ville d'Ust-Kamenogorsk a été établie. Les principaux éléments concentrés dans les feuilles de peuplier noir (parmi les 31 étudiés) sont **Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La**.

2. Les particularités de la localisation spatiale des éléments chimiques identifiées à travers leur accumulation et leur distribution, permettent de constater que la source principale de **Zn, Ag, Au, Sb** est l'usine de plomb-zinc "Kazzinc"; **Ta, U, Be** – l'usine métallurgique d'Ulba.

3. Une méthode d'ACV intégrée, en tenant compte des résultats des études géoécologiques, reflète plus objectivement la spécificité de l'influence des entreprises industrielles sur l'environnement. L'effet toxique le plus élevé sur la santé humaine et l'écosystème est dans la zone d'impact de la Zone Industrielle du Nord, tandis que les émissions de zinc contribuent le plus à l'indice de toxicité (environ 95%).

Matériel et méthodes d'investigation factuelles

Le travail de la thèse est basé sur les résultats de l'étude des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) poussant dans le territoire d'Ust-Kamenogorsk (voir les points d'échantillonnage dans la Figure 7). L'auteur effectue l'échantillonnage, la préparation de l'échantillon et le traitement des résultats. Nombre d'échantillons étudiés: 101 échantillons de cendre et 94 échantillons de feuille sèche. 6 échantillons d'aérosols de poussière provenant de la couverture de neige naturelle ont également été sélectionnés et analysés. En outre, l'auteur a traité les données existantes sur le contenu des éléments chimiques dans 101 échantillons du sol et 204 échantillons de feuilles de peuplier des villes de la Russie et du Kazakhstan.

La détermination quantitative du contenu des éléments chimiques a été réalisée par une combinaison des méthodes d'analyse modernes: l'analyse par activation neutronique (INAA), spectrométrie d'absorption atomique (AAS), la spectrométrie d'émission atomique selon la méthode de l'évaporation du canal de l'électrode (AEA). Les formes de distribution de l'uranium ont été déterminées par f-radiographie. La microscopie électronique avec le préfixes pour microanalyse a été utilisé pour étudier la composition élémentaire des microparticules d'aérosols de poussière.

Toutes les études analytiques ont été réalisées par des laboratoires accrédités appliquant des procédures de mesure certifiées et des matériaux de référence standard. Contrôle de la qualité interne de mesures a révélé une convergence satisfaisante des résultats.

La fiabilité est garantie en utilisant la méthodologie éprouvée pour la sélection d'un nombre statistiquement significatif d'échantillons du matériau connu comme un bio-indicateur sensible; en étudiant le contenu des 31 éléments chimiques et des formes de distribution de certains d'entre eux à l'utilisation de cinq méthodes analytiques modernes de haute qualité; en utilisant des logiciels de pointe et en étudiant en profondeur le matériau obtenu et aussi grâce la littérature sur le sujet de recherche.

Le traitement de l'information statistique a été effectué avec un niveau de fiabilité de 95%. Pour tester l'hypothèse d'une distribution normale des éléments du rang, les critères Pearson et Kolmogorov-Smirnov ont été sélectionnés. Pour comparer la pertinence des différences entre les deux échantillons, les t-tests ou les U-tests de Mann-Whitney ont été utilisés, les différences significatives ont été acceptés au niveau de p de 0.001 à 0.01.

Originalité de la recherche

- la spécificité géochimique des feuilles de peuplier noirs (*Populus nigra* L.), qui poussent à Ust-Kamenogorsk, a été établie par le complexe d'indicateurs biogéochimiques et leur comparaison avec ceux des autres régions;
- les particularités de la distribution spatiale des éléments chimiques et des tendances de leurs concentrations par rapport aux sources probables de leurs émissions ont été identifiées;
- les changements dans la forme de distribution de l'uranium (de dispersés aux micro minéraux) dans les feuilles de peuplier noir quand la distance à l'usine métallurgique d'Ulba diminue ont été identifiés ;
- une nouvelle approche a été développée, qui permet de calculer les niveaux des effets toxiques des entreprises industrielles sur les humains et les écosystèmes en utilisant les techniques d'évaluation des impacts du cycle de vie et d'études biogéochimiques;
- les éléments chimiques qui contribuent le plus à l'indice total de la charge toxique sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk ont été identifiés.

Signification pratique

En utilisant les résultats de l'étude de la composition élémentaire des feuilles de peuplier noir, une série de cartes géochimiques sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk a été compilée et présentée à un débat public.

Le zonage territorial a été réalisé en distinguant des zones les plus intensément impactées et a été confirmé en utilisant la méthode d'ÉICV.

Les matériaux de la thèse sont utilisés dans la préparation des cours, des lignes directrices pour les travaux de laboratoire des étudiants en bachelor et en master dans le programme «L'écologie et des ressources naturelles" du Département de Géoécologie et Géochimie de l'Institut des Ressources Naturelles de l'Université Polytechnique de Tomsk (Russie), en cours tels que «Ecologie», «Géochimie de la matière vivante", "Géologie médicale". Ils ont également été utilisés pour le cours magistral "L'analyse du cycle de vie de l'environnement" à l'Université de Technologie de Troyes (France).

Les résultats des études sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk peuvent être utilisés par le Ministère de la Protection de l'Environnement de la République du Kazakhstan, le ministère de l'Ecologie de la région du Kazakhstan Oriental du Comité de régulation et de contrôle écologique du Ministère de la Protection de l'Environnement de la République du Kazakhstan, le département de l'environnement d'Ust-Kamenogorsk Kazhydromet.

Une méthode de recherche nouvellement développée permettant l'intégration de l'information régionale de l'émission dans l'ACV pourrait intéresser les chercheurs russes et étrangers.

Approbation publique du travail

Les principaux résultats du travail de thèse, obtenus par l'auteur, ont été présentés à 13 symposiums, conférences, écoles, séminaires internationaux et nationaux: XV, XVI, XVII, XVIII symposiums internationaux "Les problèmes de Géologie et de la Développement des Ressources Minérales" (Tomsk, 2011-2014), la

conférence internationale scientifique et pratique "Lectures de Satpaev. Géologie dans le XXI^e siècle" (Almaty, Kazakhstan, 2011), XVI, XVII Conférence écologique internationale des étudiants "L'écologie de la Russie et des territoires adjacents" (Novosibirsk, 2011, 2012), XV Conférence-école scientifique internationale «L'écologie du Sud de la Sibérie et des territoires adjacents" (Abakan 2011), VII Conférence scientifique et pratique internationale "Métaux lourds et radionucléides dans l'environnement" (Semipalatinsk, Kazakhstan, 2013), Séminaire-école de la jeunesse internationale "Géochimie de la matière vivante" (Tomsk, 2013), Conférence des jeunes scientifiques "Les problèmes contemporains de la géochimie" (Irkoutsk, 2013), Conférence international «European Geosciences Union» (Vienne, Autriche, 2013), Conférence international «SETAC» (Bâle, Suisse, 2014).

Les publications

23 travaux publiés, parmi eux 22 concernant mon travail de thèse, dont 2 dans les journaux de la liste recommandée par la Commission d'attestation supérieure de la Fédération de Russie, 5 publications internationales, dont une dans un journal indexé par Scopus (IF = 1.879) et 2 articles en anglais ont été publiés dans les actes de la conférence.

La structure et le volume de travail

La thèse se compose d'une introduction, six chapitres, une conclusion et une liste de références, pour un total de 172 pages de texte imprimé, contenant 57 figures et 21 tableaux. Les références comprennent 478 sources, 256 d'entre eux en langues étrangères. Les références comprennent 478 sources, 256 d'entre eux sont en langues étrangères (pas en Russe).

Le chapitre 1 donne un aperçu des méthodes et approches de l'évaluation de l'impact anthropique sur la zone urbaine modernes ainsi que l'analyse des différences dans les méthodes, termes et définitions russes et étrangers.

Le chapitre 2 présente les caractéristiques géoécologiques générales d'Ust-Kamenogorsk, une attention particulière est accordée aux cycles technologiques des entreprises.

Le chapitre 3 contient des informations sur les méthodes d'échantillonnage, la préparation des échantillons et l'analyse chimique de la matière.

Dans **le chapitre 4** la spécificité géochimique des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) d'Ust-Kamenogorsk, est établie en utilisant une combinaison d'indicateurs biogéochimiques et leur comparaison avec ceux des autres régions. Il fournit également les caractéristiques biogéochimiques générales de la composition élémentaire des feuilles de peuplier noir d'Ust-Kamenogorsk et l'analyse des voies possibles d'éléments chimiques dans l'arbre par le calcul des indicateurs d'accumulation biologique et par l'étude des formes d'éléments dans les aérosols de poussière collectées depuis la couverture de neige naturelle.

Le chapitre 5 porte sur les caractéristiques générales de la distribution spatiale des éléments chimiques dans la ville et la cartographie des entreprises industrielles dans les champs biogéochimiques, il montre les tendances des concentrations d'éléments chimiques spécifiques et des formes de distribution de l'uranium dans les feuilles de peuplier noir par rapport à la localisation de leurs sources.

Le chapitre 6 contient une évaluation de l'impact des entreprises industrielles sur l'environnement, calculée par l'apport hypothétique de leurs émissions dans le modèle de production de 1 kg de blé. Il montre également le calcul de la contribution des éléments chimiques contenus dans les émissions des entreprises industrielles dans l'écotoxicité générale et la toxicité pour l'homme à Ust -Kamenogorsk.

Dans **la conclusion**, les principales constatations de la thèse sont présentées et les résultats de l'étude sont résumés.

La contribution personnelle de l'auteur consiste en la participation directe dans l'échantillonnage, la préparation des échantillons pour l'analyse des feuilles de peuplier noir, ainsi que le traitement de données statistiques, suivie par l'élaboration d'une série des cartes géochimiques sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk montrant les résultats de l'étude, c'est à dire la composition élémentaire des feuilles de peuplier noir.

L'auteur a effectuée le calcul de la contribution des émissions industrielles dans l'impact environnemental de la production agricole et le calcul du niveau général de la toxicité et a réalisé la construction des cartes de toxicité (pour les écosystèmes et l'humain).

L'analyse et la synthèse des résultats ont été réalisées sous la direction remplie de tact des superviseurs scientifiques. La contribution de l'auteur dans les publications citées est proportionnelle au nombre de co-auteurs.

Remerciements

L'auteur est profondément et sincèrement reconnaissant envers les superviseurs: Professeur du TPU, Professeur Assistante, Docteur en sciences biologiques N.V. Baranovskaya et Professeur Assistant de l'UTT, Ph.D. J. Kim, ainsi que Professeur, Docteur en sciences géologie et minéralogie L.P. Rikhvanov pour la discussion commune et la synthèse, ses précieux conseils, le soutien et l'assistance complète à toutes les étapes du travail.

L'auteur tient à remercier les collègues qui ont effectué les études analytiques: A.F. Sudyko, L.V. Bogutskaya, S.S. Ilienok (Tomsk, Russie), I.E. Vasilyeva (Irkoutsk, Russie) et F. Clément (Troyes, France).

Pour leur aide, leur soutien et leurs précieux conseils et recommandations, l'auteur aimerait remercier Docteurs en sciences géologie et minéralogie G.A. Leonova, V.D. Strachovenko; Docteurs en sciences biologiques M.S. Panin, V.V. Ermakov, V.S. Besel, T.V. Zhuikova; Candidat de sciences géologiques et minéralogiques V.A. Bobrov; Candidats en sciences biologiques E.N. Chernova, G.A. Belogolova et le personnel du Département de Géoécologie et Géochimie (GEGH): Docteurs de sciences géologiques et minéralogiques E.G. Yazikov, S.I. Arbuzov; Candidat de sciences chimique N.A. Osipova; Candidat de sciences géographiques N.P. Soboleva; Candidats de sciences géologiques et minéralogiques I.S. Sobolev, S.V. Azarova, T.A. Arkhangelskaya, L.V. Zhornyak, A.M. Mezhibor, A.V. Talovskaya, T.V. Usmanova, D.V. Narkovich, D.V. Yusupov; chef du laboratoire G.A. Babchenko; doctorants E.A. Filimonenko, B.R. Soktoev, T.A. Perminova.

L'auteur est reconnaissant envers B. Laratte (Ph.D., UTT) pour ces précieux conseils sur l'analyse du cycle de vie, envers le personnel du Centre de Recherches et d'Etudes Interdisciplinaires sur le Développement Durable (CREIDD) de l'Université de Technologie de Troyes (UTT) en France pour leur aide et leur soutien: Professeur N. Troussier; Candidat de sciences géographiques N. Sirina; Ph.D. B. Guillaume; ingénieurs J. Gobert, F. Bratec, M. Auvy et doctorats R. Allais, M. Jambou, A. Bruel, K. Vadoudi, Ya. Jin et J. Joubert.

Hypothèses défendu

HYPOTHESE 1. En se basant sur l'étude d'indicateurs biogéochimiques et leur comparaison avec ceux des autres régions, la spécificité géochimique des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) a été établie. Les principaux éléments concentrés dans les feuilles de peuplier noir (parmi les 31 étudiés) sont Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La.

La spécificité de la composition élémentaire des cendres des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) à Ust-Kamenogorsk est que la plupart des éléments chimiques étudiés sont inégalement répartis avec une différence significative entre les concentrations maximales et minimales (Figure 1). L'inégale répartition, avec un coefficient de variation de plus de 70%, est caractéristique des éléments Be, Na, Cr, As, Ag, Sb, Nd, Eu, Tb, Hf, Ta, Au, U. Parmi ceux-ci Be, Ag, Nd, Tb, Ta et Au ressortent particulièrement, avec des coefficients de variation de plus de 100%. L'étude de la situation géoécologique de la ville et les caractéristiques des cycles technologiques des principales entreprises industrielles nous permet d'affirmer que le facteur principal dans la formation d'une telle spécificité est un facteur anthropique.

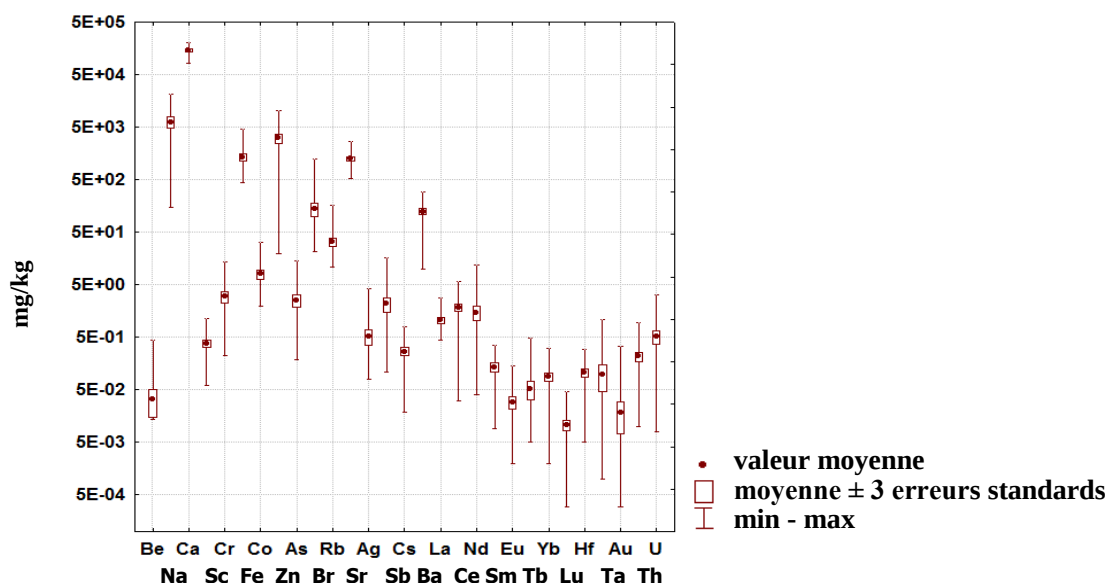


Figure 1 – Valeur moyenne et la variation minimum-maximum des concentrations d'éléments chimiques dans la matière sèche de feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) à Ust-Kamenogorsk (échelle logarithmique)

Le complexe industriel de la Zone Industrielle du Nord (ZIN) d'Ust-Kamenogorsk influe considérablement sur la formation d'associations géochimiques spécifiques, établies en utilisant la corrélation des rangs. Les corrélations les plus importantes entre les éléments chimiques, typiques pour les feuilles de peuplier noir sur la région d'étude, sont présentés dans la Figure 2.

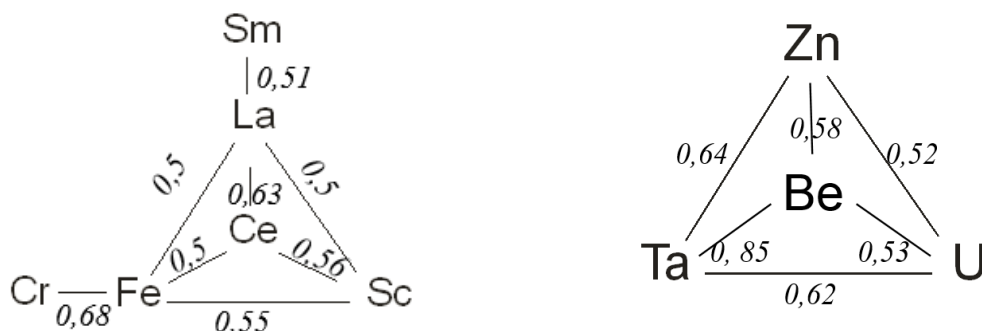


Figure 2 – Corrélations significatives, typiques des cendres des feuilles de peuplier noir dans le territoire d'Ust-Kamenogorsk (les corrélations sont considérées comme significatives à une valeur de p plus de 0,19, $N = 101$, où N est un nombre d'échantillons)

Cette spécificité détermine le «visage géochimique» de la ville en comparaison avec la valeur moyenne pour cinq villes du Kazakhstan: Aktobe, Pavlodar, Taraz, Ust-Kamenogorsk, Ekibastuz (2011, 2013 années d'échantillonnage, 259 échantillons) (Figure 3). Par rapport à d'autres zones urbanisées du Kazakhstan, les cendres des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) d'Ust-Kamenogorsk ville est caractérisées par des concentrations élevées de Zn, As, Ag, Sb, Ta et Na ($p < 0,001$).

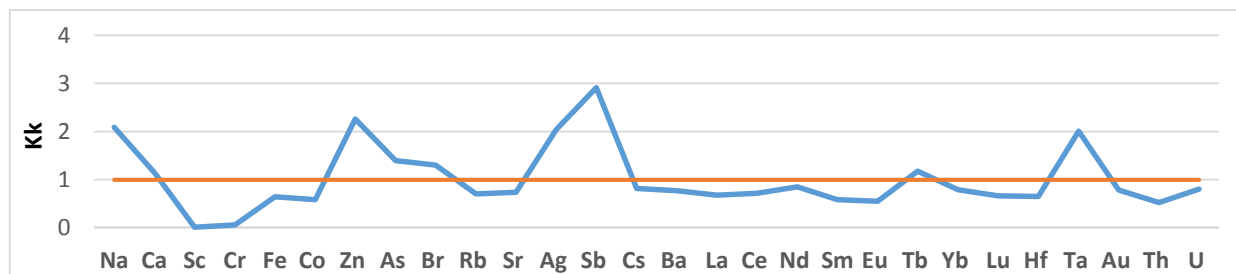


Figure 3 – Niveaux de concentrations d'éléments dans les cendres des feuilles de peuplier noir de la ville d'Ust- Kamenogorsk (Kk - les valeurs du facteur de concentration, calculée par rapport à la valeur moyenne pour cinq villes du Kazakhstan)

Par ailleurs, la comparaison avec la composition élémentaire de peuplier dans 7 villes russes: Asino, Tomsk, Seversk, Kolpashevo, Krasnokamensk, Zakamensk, Kyzyl (2006-2013 années d'échantillonnage, 46 échantillons) a révélé que dans les cendres des feuilles du territoire d'Ust-Kamenogorsk, les contenus de Na, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, U étaient significativement plus élevés ($p < 0.05$).

En comparaison avec les données publiées, en particulier les données sur la valeur moyenne dans les cendres de différentes plantes (selon les données résumées par Alekseenko, 2000), nous avons également constaté que des concentrations

élevées de Sb_{43} - Sr_{42} - Hf_{22} - Ta_{20} - As_9 - Ca_5 - Sc_4 - Zn_3 sont caractéristiques pour Ust-Kamenogorsk (les indices indiquent les valeurs des facteurs de concentration calculées par rapport à la valeur moyenne des éléments chimiques dans les cendres de différentes plantes (par V.A. Alekseenko, 2000)).

La comparaison avec la composition élémentaire d'une "plante de référence" calculée par B. Markert (1992) a permis d'établir une série d'éléments accumulant dans les feuilles de peuplier (masse sèche): Be, Na, Ca, Sc, Co, Zn, As, Br, Sr, Cd, Sb, Ta, au, Th, U - leurs facteurs de concentration sont situés au-dessus de la valeur 1 (Figure 4). Cinq éléments (Cd, Be, Ta, Zn, U) sont remarquables, leur concentration étant 8 fois plus élevée que celle des autres mentionnés. Cela pourrait aussi être expliquée par la spécificité du cycle industriel des entreprises de la Zone Industrielle du Nord.

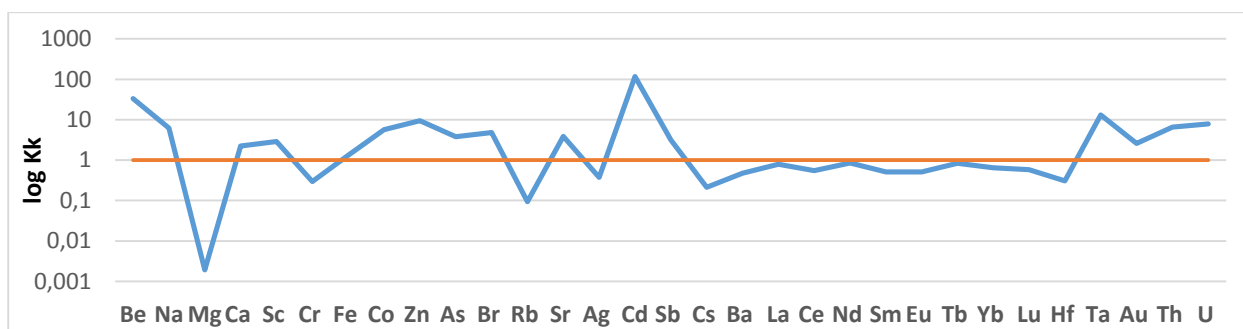


Figure 4 – Niveaux de concentrations d'éléments dans les feuilles de peuplier noir (masse sèche) de la ville d'Ust-Kamenogorsk (Kk - les valeurs du facteur de concentration, calculée par rapport à la "plante de référence", établie par B. Markert, 1992)

Nous avons ajouté des indicateurs supplémentaire au complexe des paramètres utilisés pour identifier les caractéristiques géochimiques des feuilles de peuplier noir. Ces indicateurs nous ont permis de faire une comparaison avec la composition élémentaire du sol et d'aérosols de poussière sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk.

Afin de caractériser l'intensité de l'accumulation biologique des éléments chimiques par des feuilles de peuplier de surfaces sous-jacentes sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk, deux types de facteurs de bioaccumulation ont été calculés et les séries biologiques ont été construites:

Ax₁ (par rapport au contenu dans la partie supérieure de la croûte terrestre, N.A. Grigoriev, 2009): Zn_{41} - Br_{12} - $Sr=Ag=Au_5$ - $Ca=Sb_4$;

Ax₂ (par rapport au contenu dans le sol d'ust-Kamenogorsk): Br_{24} - Ca_8 - Sr_6 - Zn_3 .

Ainsi, les éléments communs pour les series biologiques obtenus sont Br, Ca, Sr et Zn.

L'études des aérosols de poussière sélectionnés dans la zone d'impact de ZIN a révélé que Zn, As, Ag, Sb, Hf, Ta, Au, U ont une nature de l'absorption anthropique (par rapport au contenu constaté dans la croûte continentale supérieure (Grigoriev, 2009), Sc a été pris comme élément de base). Nous avons identifié des particules contenant des éléments caractéristiques: Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sb, Bi, Ba, La, Ce,

Nd, Pb, Th, U. Dans un échantillon sélectionné entre le domaine industriel et les résidus de l'UMU, nous avons découvert une particule avec une présence d'oxydes d'uranium (Figure 5a) et une particule Al-Si contenant des lanthanides (Figure 5b).

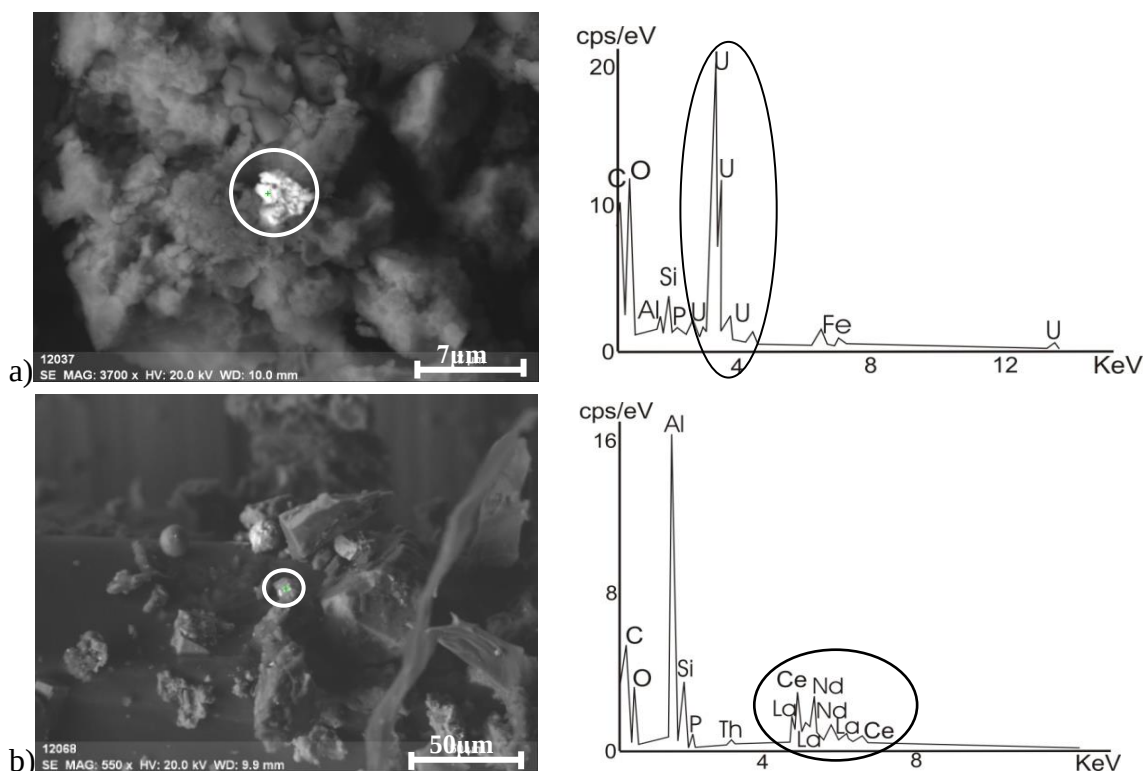


Figure 5 – Phases microminérales dans la composition des aérosols de poussière: a) particule avec une présence d'oxydes d'uranium (~37% U); b) particule Al-Si contenant des lanthanides (~10% Ce, ~5% La, ~5% Nd)

La comparaison de la complexité des paramètres obtenus, y compris l'analyse de l'accumulation d'éléments chimiques spécifiques dans les feuilles de peuplier noir sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk, la comparaison avec la spécificité géochimique du sol et d'aérosols de poussière et avec les caractéristiques biogéochimiques des feuilles du peuplier des villes de Russie et du Kazakhstan, a révélé une série d'éléments, typique pour la région d'étude: Zn (6), Sb (5), Ag (5), Ta (5), U (4) As (4), Au (3), La (3), Be (2), les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'occurrences dans les différents indicateurs. Le béryllium a été étudiée dans deux paramètres seulement, mais dans les deux cas, il a été rapporté comme un élément spécifique. Ainsi, ces éléments peuvent être considérés comme des priorités pour l'écosystème urbain d'Ust-Kamenogorsk.

HYPOTHESE 2. Les particularités de la localisation spatiale des éléments chimiques identifiés à travers leur accumulation et leur distribution, permettent de constater que la source principale de Zn, Ag, Au, Sb est l'usine de plomb-zinc "Kazzinc"; Ta, U, Be – l'usine métallurgique d'Ulba.

L'analyse de la distribution spatiale générale des éléments chimiques a montré que les plus élevées concentrations sont observées dans le district d'Ulba, en

particulier dans le voisinage (0,8-2 km) des entreprises industrielles situées dans la Zone Industrielle du Nord.

Pour visualiser des entreprises industrielles dans les champs biogéochimiques, nous avons étudié en détail les caractéristiques de la distribution des éléments chimiques qui font partie du minerai et / ou de produits finis: Be, Ta, U (ils font partie des produits finis de l'UMU); Zn, Au, Ag (ils sont produits à UPZ), As et Sb (ils font partie du minerai, mais aussi Sb est une partie des déchets de cendres de la centrale à charbon d'Ust-Kamenogorskaya) (Takezhanov, 2002; Samakova et al., 2005; Projet de restauration de l'environnement à Ust-Kamenogorsk, 2011; Complexe métallurgique de Ust-Kamenogorsk, 2015; Usine métallurgique d'Ulba, 2015).

L'étude du comportement des éléments le long du profil conditionnel passant par le centre de la zone industrielle du nord-ouest au sud-est (Figure 6), a permis de tirer plusieurs conclusions.

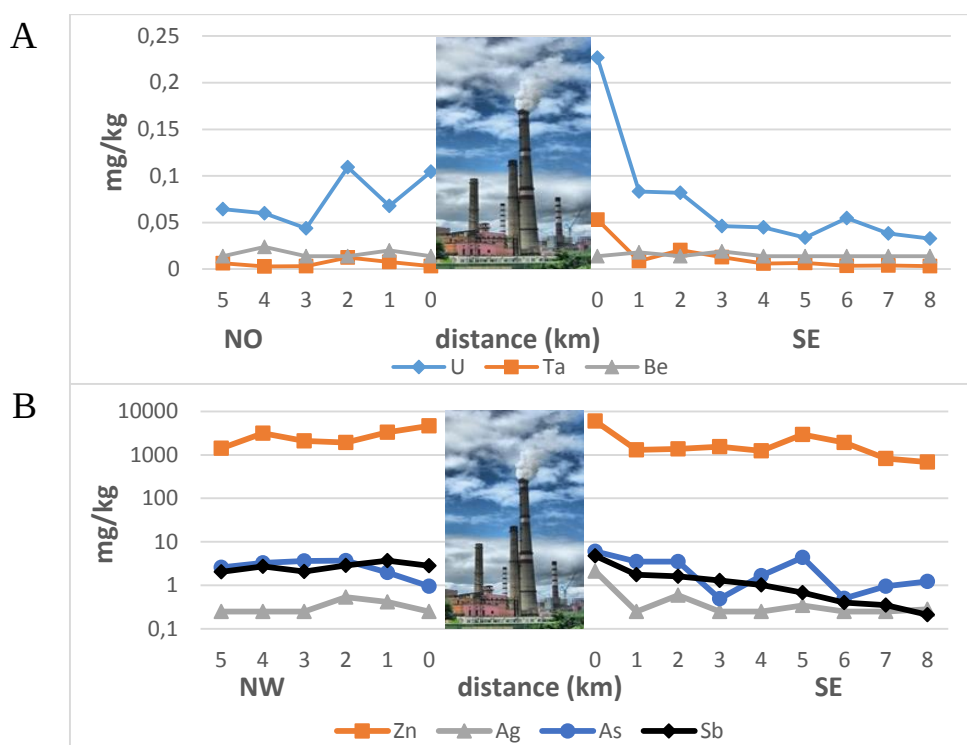


Figure 6 – Variations du contenu des éléments chimiques dans le cendre des feuilles de peuplier noir avec changement de la distance de la source d'émission (Zone Industrielle du Nord): A - U, Ta, Be; B - Zn, Ag, As et Sb

1) Les contenus du zinc et d'uranium dans les feuilles de peuplier diminuent avec l'augmentation de la distance de la zone industrielle dans les deux directions; 2) pour le tantale, l'arsenic, l'antimoine et l'argent, en direction nord-ouest il n'y a pas de tendance claire; 3) on ne constate aucune régularité dans la distribution de béryllium et d'or le long du profil, mais cela est probablement dû à leur répartition très inégale.

Lorsque les cartes de répartition d'un seul élément sont construites, les zones de leur contenu anormalement élevé ont été clairement révélées. Elles sont confinées aux les zones d'impact d'entreprises industrielles. La figure 7 montre les deux cartes

les plus spécifiques de la distribution des éléments: de l'uranium (Figure 7a) et du zinc (Figure 7b).

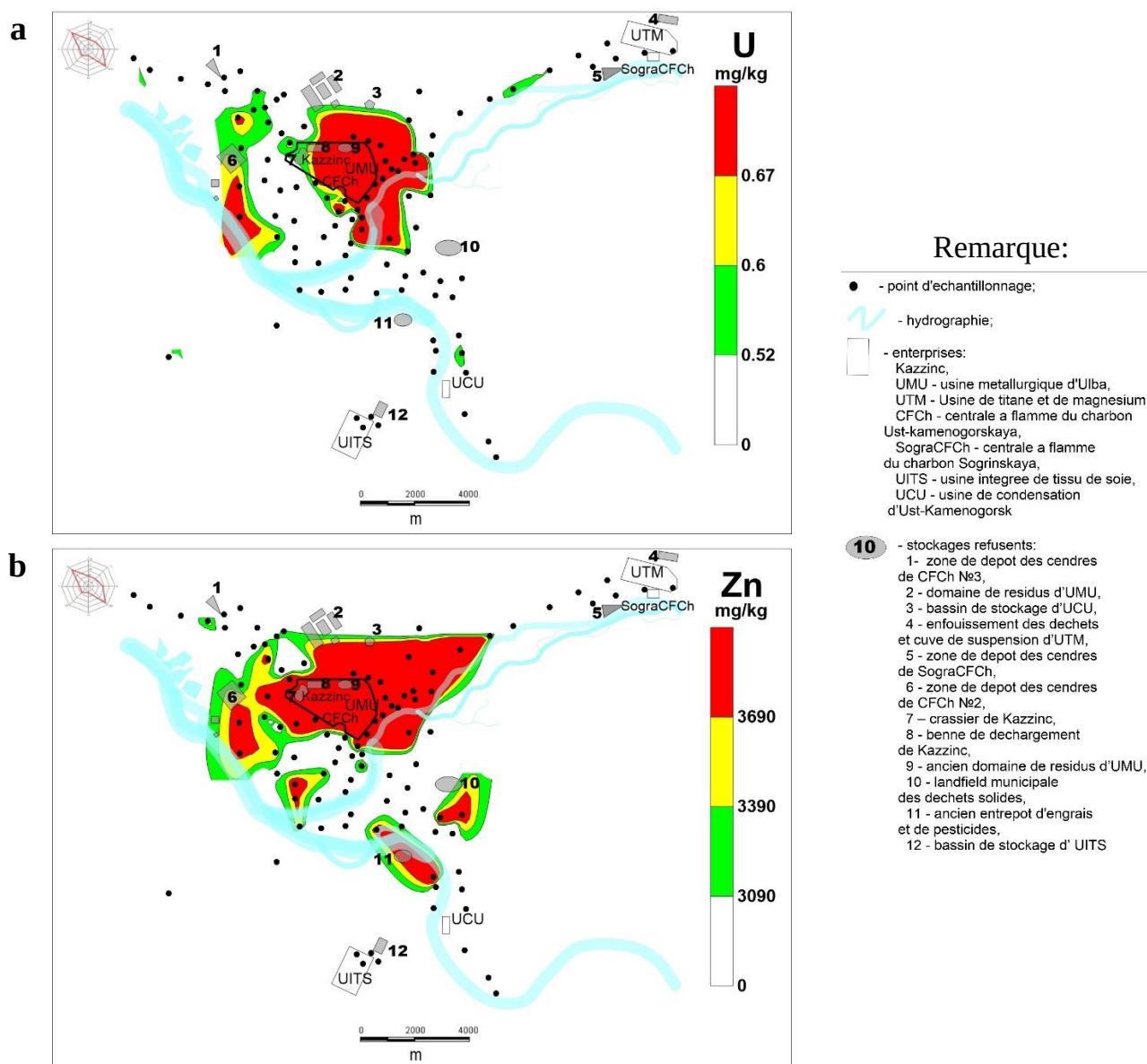


Figure 7 – Cartes de distribution d'un seul élément dans les cendres des feuilles de peuplier noir dans le territoire de Ust-Kamenogorsk: a - uranium, b - zinc

Pour l'uranium, ainsi que le tantale et le béryllium (il existe des corrélations significatives entre les trois éléments), la zone de contenu anormale est située sur la frontière orientale de ZIN, qui est la plus proche du site industriel de l'UMU.

Répartition de zinc - l'élément principal du produit fini d'UPZ - coïncide en grande partie avec la distribution d'antimoine. Pour tous les deux une teneur anormalement élevée est observée dans le quartier d'Ulba, autour de ZIN. La distribution de l'argent et de l'or est plus sporadique, mais principalement confinée au district d'Ulba. Zn, Sb, Ag et Au ont également une corrélation significative.

Avec la diminution de la distance depuis la source (l'UMU), non seulement la concentration des éléments change, mais aussi la forme de l'uranium dans les feuilles

de peuplier change d'une forme dispersée à la forme de microminéraux (Figure 8), qui a été établie sur la base des résultats du f-radiographie.

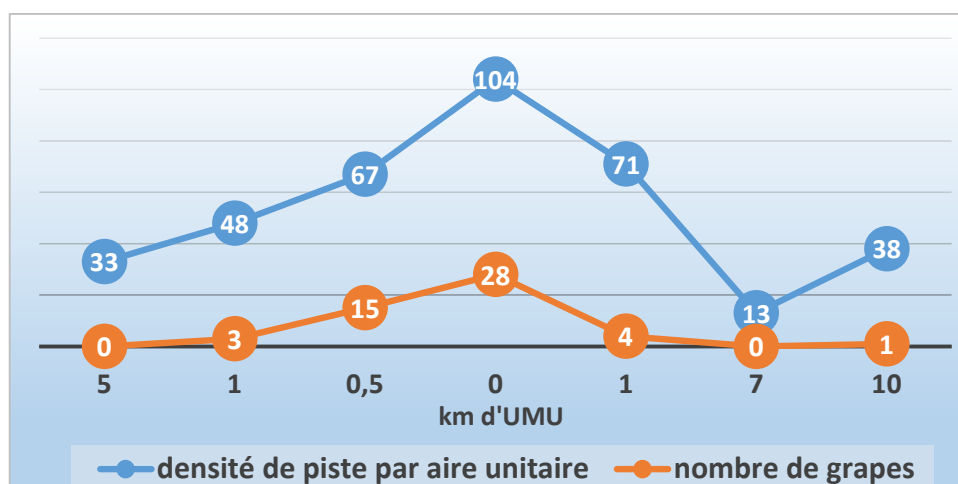


Figure 8 – Changement de la forme de la distribution d'uranium (densité de piste, nombre de grappes) avec l'augmentation de la distance à l'usine métallurgique d'Ulba (UMU)

Dans les feuilles de peuplier noir, localisées à une distance de 0,5 km d'UMU, des grappes de densité maximale (ainsi nommées "étoiles") ont été trouvées (Figure 9), bien que leur nombre soit égal à la moitié de celles à proximité d'UMU. Pour les deux échantillons, dans le reste du détecteur, il y a une distribution généralement uniforme avec une densité de piste relativement élevée.

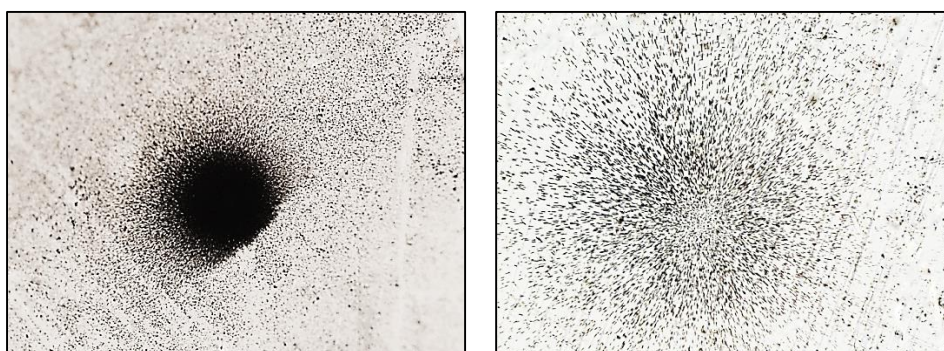


Figure 9 – “Etoiles”, formés sous la scission induite des radionucléides (U), dans un échantillon sélectionné à une distance de 0,5 km de l'usine métallurgique d'Ulba, x 100

Donc, la composition élémentaire des feuilles de peuplier noir d'Ust-Kamenogorsk reflète la spécificité des processus de production des entreprises industrielles principales (Kazzinc et l'usine métallurgique d'Ulba).

HYPOTHESE 3. Une méthode d'ACV intégrée, en tenant compte des résultats des études géoécologiques, reflète plus objectivement la spécificité de l'influence des entreprises industrielles sur l'environnement. L'effet toxique le plus élevé sur la santé humaine et l'écosystème est dans la zone d'impact de la Zone Industrielle du Nord, tandis que les émissions de zinc contribuent le plus à l'indice de toxicité (environ 95%).

Si certaines usines fonctionnent à proximité de zones agricoles, leurs émissions affectent les produits d'élevage, et aggravent l'impact du processus de la culture sur l'environnement, qui peut être estimée par la méthode d'évaluation de l'impact du cycle de vie (ÉICV).

Dans la méthodologie générale d'ÉICV seulement un examen de l'impact direct de la production de produits et de services est fourni. Les effets indirects ne sont pas calculés, par exemple, l'impact supplémentaire sur le territoire d'une région ou un dépôt local de polluants atmosphériques, notamment des émissions industrielles. C'est pourquoi, nous proposons une méthodologie qui favorise une évaluation plus complète de l'impact environnemental du processus de production agricole.

Pour la présente étude, une méthode ReCiPe a été sélectionnée (Huijbregts et Van Zelm, 2009) et trois de ses catégories d'impact dépendent directement de la concentration d'éléments chimiques: le potentiel de toxicité pour l'homme, le potentiel d'écotoxicité terrestre, le potentiel d'écotoxicité d'eau douce. Pour effectuer des calculs, la perspective hiérarchiste et la version de calculs conditionnelles de l'impact à la suite des concentrations des éléments dans l'air des zones densément peuplées ont été sélectionnés.

Nous avons ajouté un paramètre supplémentaire à la méthodologie standard de ReCiPe et à la formule standard pour calculer le résultat de l'indicateur de l'impact du point médian, il reflète les émissions de pollution de l'air provenant des entreprises industrielles:

$$I_m = \sum_i Q_{mi} (m_i + m_{oi}), \quad (1)$$

où m_i est la magnitude de l'intervention i (dans ce cas, la masse de l'élément chimique), m_{oi} sont les émissions provenant de l'extérieur des limites du système (par exemple, la masse de l'élément chimique dans l'air indépendamment du processus de production, par exemple, en raison de les activités des usines à proximité), Q_{mi} est le facteur de caractérisation (FC) qui relie intervention i avec catégorie d'impact du point médian m , et I_m est le résultat de l'indicateur de l'impact du point médian m .

L'impact de l'ensemble des éléments est exprimé par l'équivalent d'une substance pour la commodité de la comparaison, dans ce cas, c'est le dichlorobenzène (DCB) - un composé organique avec la formule $C_6H_4Cl_2$. Et l'unité de mesure du résultat de l'indicateur est le kg 1,4-DCB eq./m² (Huijbregts and Van Zelm, 2009).

Pour cette recherche, nous avons choisi quatre sites, chacun de 1 km², dans la zone d'étude, à différentes distances de la Zone Industrielle du Nord, comme l'une des principales sources de pollution de la ville (site I est le plus proche à la Zone Industrielle du Nord, sur le côté sous le vent, le site IV a été choisi comme le plus éloigné des sources de pollution).

Afin de faire une comparaison objective dans des conditions identiques pour tous les quatre sites, les données d'inventaire du cycle de vie (entrées et sorties) pourraient être prises d'une base de données Ecoinvent (Ecoinvent centre, 2015) pour

le modèle classique de la production de 1 kg de grains de blé avec un taux d'humidité de 15%. Le choix de ce produit est dû à l'importance dans une ration alimentaire et à la fréquence de l'utilisation dans le calcul d'ÉICV des produits agricoles.

Les résultats d'étude biogéochimique ont été obtenus en mg / kg, mais pour être utilisés dans la méthode d'ACV, ils ont été recalculés en mg par unité de surface. Connaissant le poids des feuilles sèches, leur surface, et la concentration de Ag, As, Ba, Cr, Sb et Zn dans chaque échantillon étudié, nous avons calculé le rapport des concentrations des éléments chimiques dans la zone supposée qu'1 kg de feuilles de cet échantillon occuperait. En ajoutant les résultats obtenus dans l'équation 1, les coefficients caractéristiques ont été calculés, et l'ÉICV a été réalisée en tenant compte des émissions régionales et sans eux (Tableau 1).

Tableau 1 – Les résultats de la caractérisation de l'impact du modèle de production de 1 kg du blé avec et sans (ligne de base) l'impact supplémentaire des émissions industrielles (kg 1,4-DCB Eq/ m²)

	Toxicité humaine	Ecotoxicité terrestre	Ecotoxicité d'eau douce
Ligne de base	0.090	0.00510	0.00470
Site I	0.239	0.00597	0.00476
Site II	0.236	0.00605	0.00476
Site III	0.228	0.00599	0.00476
Site IV	0.115	0.00520	0.00471

Les résultats ont confirmé que l'indice de toxicité pour l'homme change de manière significative lorsque les informations sur les émissions régionales est prise en compte: au site I le dépassement de la ligne de base est de 165%, sur le site IV (le plus loin), il est de 28%. Expriment sur l'écotoxicité terrestre, l'augmentation du niveau d'influence va de 2% (site IV) à 19% (site II). Dans le cas de l'écotoxicité de l'eau douce, la différence n'a pas été significative, de 0,2% à 1,3%. Il a été constaté que les émissions de Zn font la plus grande contribution à la variation de toutes les catégories d'impact.

Sur le site IV, le plus éloigné de la ZIN, nous avons observé le plus bas niveau de l'impact sur l'environnement lors de la production d'1 kg de blé. Mais même dans ce territoire il y avait un excès significatif de toxicité pour l'homme sur la ligne de base. Cela indique que les activités des entreprises industrielles ou la pollution de la zone régionale exacerbent l'impact de la production agricole sur l'environnement (Kim et al., 2015).

L'étape suivante de l'évaluation de l'impact des entreprises industrielles sur l'environnement a été le calcul du degré d'influence de la pollution sans référence à un produit particulier, mais sur la base des résultats d'étude de l'état de l'environnement. À ces fins, une autre méthode d'évaluation de l'impact du cycle de vie (ÉICV) a été choisi - USEtoxTM (USEtox, 2015).

Nous avons pris en compte la contribution de 8 éléments chimiques (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn), pour lesquels l'information est disponible dans la base de données Ecoinvent, dans l'écotoxicité générale et la toxicité humaine générale dans la

ville, sur les sites de km². Pour calculer les effets cumulatifs de plusieurs composantes, l'équation existante a été appliquée:

$$IS = \sum_i \sum_x C_{x,i} \times M_{x,i}, \quad (2)$$

où *IS* est le score d'impact pour par ex. toxicité humaine (cas); *CF_{x,i}* la caractérisation de la substance *x* libérée dans le compartiment *i* (cas / kg) et *M_{x,i}* l'émission de *x* au compartiment *i* (kg).

L'unité de l'écotoxicité dans le cas général est PAF.m³.day/kg_{émission} (PAF - fraction potentiellement touchés); et pour la toxicité humaine - cas / kg_{émission}. Mais pour la simplicité et la comparaison des résultats Unité Toxique Comparative a été introduit (CTUhum. / CTUeco) (Huijbregts et al, 2010; USEtox, 2015).

Les coefficients caractéristiques ont été prises de la base de données, calculé pour le cas de la présence d'éléments chimiques dans l'air de la zone urbaine.

L'indice de toxicité totale, calculée pour les huit éléments étudiés, est représenté sur la Figure 10. La carte de la toxicité totale correspond presque exactement à la carte de la toxicité du zinc, qui contribue le plus à l'indice (environ 95%) en raison de la concentration et le facteur de caractérisation élevés. Les taux maximaux de toxicité sont observés près de Kazzinc (1.44 cas de toxicité pour l'homme par km² et environ 1,580,000 fractions potentiellement affectées de l'écosystème par m³ par jour et par km²).

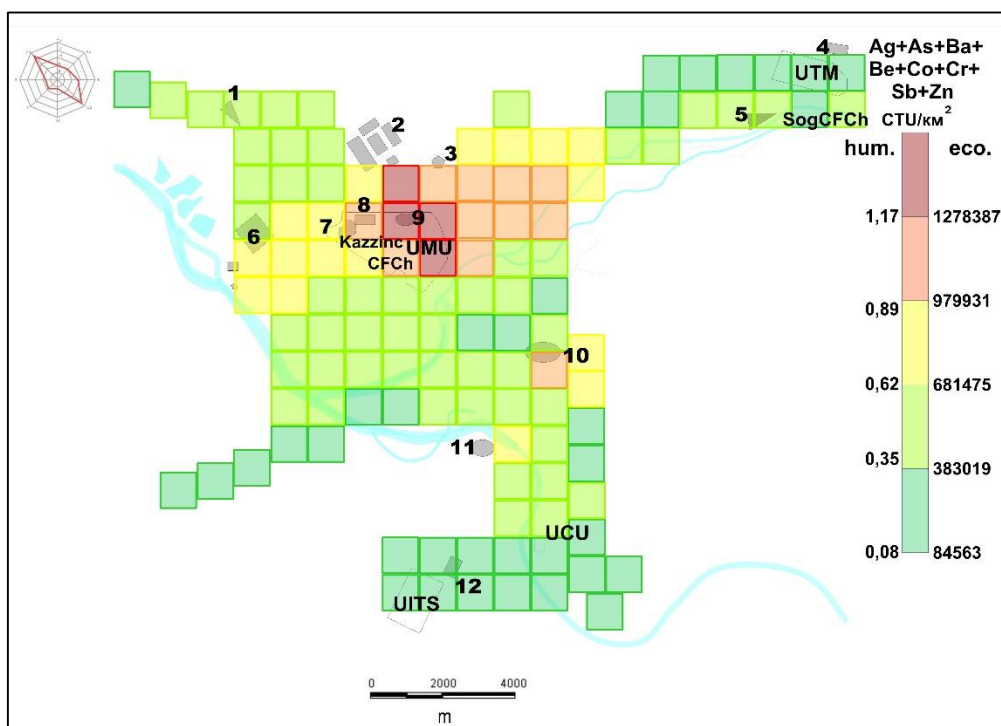


Figure 10 – Carte schématique de la toxicité totale (pour les humains et les écosystèmes), calculé sur la somme des éléments

(Ag, As Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) dans le territoire d'Ust-Kamenogorsk (CTU/km²: pour l'homme – cas de toxicité par km² et pour les écosystèmes – fractions potentiellement affectées par m³ par jour et par km²)

Remarque: Voir la légende de la figure 7.

Le niveau maximum de toxicité, dans le quartier d'Ulba, se reflète dans le niveau élevé de la morbidité des enfants souffrants de maladies respiratoires (Figure 11) et la haute fréquence des aberrations chromosomiques dans ce territoire (Samakova et al., 2005).

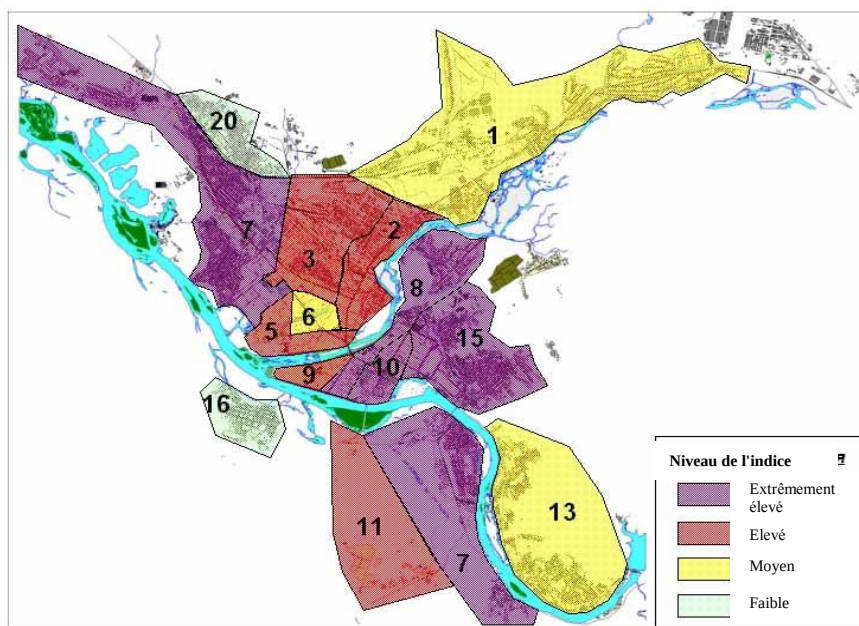


Figure 11 – Niveau de la morbidité des enfants souffrants de maladies respiratoires à Ust-Kamenogorsk concernant les aires de services (cliniques externes de la famille) (Samakova et al., 2005)

Conclusions

1. L'échantillonnage systématique des feuilles du peuplier noir (*Populus nigra* L.) a été réalisée à Ust-Kamenogorsk.
2. Selon le complexe d'indicateurs biogéochimiques et leur comparaison avec ceux des autres régions, la spécificité géochimique des feuilles de peuplier noir (*Populus nigra* L.) a été établie. Parmi les 31 éléments étudiés, priorité a été accordée à Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La qui étaient concentrés dans le contenu augmenté.
3. L'étude des variations de la tendance de l'accumulation et de la répartition spatiale des éléments chimiques a révélé que la principale source de Zn, Ag, Au, Sb est l'Usine de plomb-zinc "Kazzinc"; Ta, U, Be – l'Usine métallurgique d'Ulba.
4. Le changement dans la forme de distribution de l'uranium (d'une dispersée à une forme micromineral) quand la distance à l'usine métallurgique d'Ulba diminue a été identifié.
5. Une méthode d'ACV intégrée, en tenant compte des résultats des études géoécologiques, a été développée, elle reflète plus objectivement l'influence spécifique des entreprises industrielles sur l'environnement.
6. Le plus haut niveau de toxicité totale (pour les humains et les écosystèmes) a été noté dans la zone d'impact de la Zone Industrielle du Nord d'Ust-Kamenogorsk.
7. Les émissions de zinc contribuent le plus à l'indice de toxicité (environ 95%).

8. Le niveau maximum de toxicité dans le quartier d'Ulba se reflète dans le niveau élevé de la morbidité des enfants souffrant de maladies respiratoires et la haute fréquence des aberrations chromosomiques dans le territoire.

Donc, la méthodologie intégrée de la biogéochimie et d'ACV peut améliorer et compléter les deux méthodologies et être utilisée en Russie et à l'étranger pour effectuer une étude approfondie de l'environnement, comprenant à la fois l'évaluation du territoire et l'évaluation des impacts des activités industrielles sur celui-ci, avec une prédiction des effets sur la santé humaine et le bien-être de l'écosystème en général. La méthodologie proposée a, comme toutes les autres, les avantages et désavantages, et requiert des développements.

Liste des publications principales sur le thème de la these

*Articles dans les journaux de la liste recommandée par le
Commission d'Attestation Supérieure de la Fédération de Russie*

1) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Impact of the industrial company emissions in Ust-Kamenogorsk on the formation of the poplar leaves elemental composition. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Irkutsk State Technical University]. 2014. № 2 (85). pp. 108-113.

2) Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., **Yalaltdinova A.R.** The elemental composition of the poplar leaves as a biogeochemical indicator of urban industrial specialization. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2015. 19, no 6. pp. 58-63.

Articles dans les journaux indexés par Scopus

3) Kim J., **Yalaltdinova A.**, Sirina N., Baranovskaya N. Integration of life cycle assessment and regional emission information in agricultural systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2015. V. 95, I. 12. pp. 2544–2553.

Articles publiés à l'étranger ou en anglais

4) **Yalaltdinova A.R.**, Rikhvanov L.P., Baranovskaya N.V., Abikeeva Zh.E. Assessment of environmental and geochemical status of Ust-Kamenogorsk city on the results of the study of black poplar leaf ash (*Populus nigra* L.). *Problemy biogeokhimii i geokhimicheskoy ekologii* [Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology]. 2012. no 1 (18). pp. 94-99.

5) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Display of Ust-Kamenogorsk industrial companies in geochemical fields according to the study of black poplar (*Populus nigra* L.) leaf ash. *Materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii "Tyazhelye metally i radionuklidy v okruzhayushchey srede"* [Proc. 7th Int. Conf. "Heavy metals and radionuclides in the environment"]. Semey, 2012. pp. 335-340.

6) **Yalaltdinova A.**, Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P., Matveenko I.A. Geochemical peculiarities of black poplar leaves (*Populus nigra* L.) in the sites with heavy metals intensive fallouts. *EGU General Assembly 2013: Abstracts*. Viena, 2013. p. 258.

7) **Yalaltdinova A.** Leaves of *Populus nigra* L. as bioindicator of heavy metal pollution. *Trudy XVII Mezhdunarodnogo simpoziuma im. akademika M.A.Usova "Problemy geologii i osvoeniya nedr"* [Proc. 17th Int. Symp. "Problems of Geology and Mineral Resources Development"]. Tomsk, 2013. V. 2. pp. 861-862.

Articles dans d'autres publications (comptes rendus de conférences)

8) **Yalaltdinova A.R.** Geochemical peculiarities of dust aerosols in the impact area of Northern industrial zone of Ust-Kamenogorsk (Kazakhstan). *Materialy XVI Mezhdunarodnoy ekologicheskoy studencheskoy konferencii "Ekologiya Rossii i sopredel'nyh territoriy"* [Proc. 16th Int. Conf. "Ecology of Russia and adjacent territories"]. Novosibirsk, 2011. pp. 167-168.

9) **Yalaltdinova A.R.** Reflection of technogenesis in the elemental composition of poplar (*Populus nigra* L.) leaves on the example of Ust-Kamenogorsk. *Materialy XVII Mezhdunarodnoy ekologicheskoy studencheskoy konferencii "Ekologiya Rossii i sopredel'nyh territoriy"* [Proc. 17th Int. Conf. "Ecology of Russia and adjacent territories"]. Novosibirsk, 2012. p. 154.

10) **Yalaltdinova A.R.** Elemental composition of the black poplar (*Populus nigra* L.) leaf ash as an indicator of the ecological condition in the territory of Ust-Kamenogorsk. *Trudy XVI Mezhdunarodnogo simpoziuma im. akademika M.A.Usova "Problemy geologii i osvoeniya nedr"* [Proc. 16th Int. Symp. "Problems of Geology and Mineral Resources Development"]. Tomsk, 2012. V. 1. pp. 637-639.

11) **Yalaltdinova A.R.** Baranovskaya N.V., Rikhvanov L.P. Chemical elements concentration by plant organisms of the urbanized territories. *Materialy VIII Mezhdunarodnoy biogeochemicheskoy shkoly "Biogekhimiya i biokhimiya mikroelementov v usloviyah technogeneza"* [Proc. 8th Int. biogeochemical school "Biogeochemistry and biochemistry of trace elements in the biosphere technogenesis"]. Moscow, 2013. pp. 187-190.

12) **Yalaltdinova A.R.** Technogenic indicator elements in leaves of woody plants / *Materialy Mezhdunarodnoy molodezhnoy shkoly-seminara "Geokhimiya zhivogo veshchestva"* [Proc. Int. School "Geochemistry of living matter"]. Tomsk, 2013. pp. 186-187.

13) **Yalaltdinova A.R.**, Baranovskaya N.V., Kim J., Rikhvanov L.P. Using the biogeochemical studies results to assess the human toxicity and exotoxicity / *Biogekhimiya technogeneza b sovremennye problem geokhicheskoi ekologii* [Proc. 9th Int. biogeochemical school "Biogeochemistry of technogenesis and modern problems of geochemical ecology"]. Barnaul, 2015. V. II. pp. 53-56.

На правах рукописи



Ялалтдинова Альбина Рашидовна

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНОСТИ
КАК ИНДИКАТОР ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НА ТЕРРИТОРИИ Г. УСТЬ-КАМЕНОГОРСКА

Специальность 25.00.36 – Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и Технологическом университете Труа, Франция

Научный руководитель:

доктор биологических наук, доцент,
Барановская Наталья Владимировна

Научный консультант:

Ph.D., **Ким Джун Беум**

Официальные оппоненты:

Алексеевко Владимир Алексеевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Государственный морской университет имени адмирала Ф.Ф. Ушакова» (ГМУ имени адмирала Ф.Ф.Ушакова, г. Новороссийск), профессор кафедры безопасности жизнедеятельности

Робертус Юрий Владимирович, кандидат геолого-минералогических наук, Автономное учреждение Республики Алтай "Алтайский региональный институт экологии" (АУ РА «АРИ Экология», с. Майма, Республика Алтай), директор

Ведущая организация:

Государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан» (ГУП «НИИ БЖД РБ», г.Уфа)

Защита диссертации состоится «12» ноября 2015 года в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.07 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 (20-й корпус, ауд. 504)

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск, ул. Белинского, 55) и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/914/worklist>

Автореферат разослан «___» _____ 2015 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.г.-м.н., доцент



Л.В. Жорняк

Общая характеристика работы

Актуальность диссертационной работы

В условиях повсеместной урбанизации и развития промышленности изменяется состав всех геосферных оболочек Земли, что усиливает геоэкологические проблемы территорий и негативно влияет на состояние здоровья человека (Казначеев, 1983; Revich, 1992; Ревич, 1998, 2008; Гичев, 2002 и др.). Поэтому все большее внимание уделяется контролю состояния компонентов природных сред на территории городов (Саэт, 1990; Алексеенко, 2000; Язиков, Шатилов, 2004; Климова, 2005; Красовская, Галкин, 2006; Барановская, 2011; Рихванов и др., 2015 и др.).

В России, благодаря работам В.И. Вернадского и его последователей, получили широкое применение методы биогеохимического районирования с выделением провинций с избытком и недостатком химических элементов в окружающей среде, а также позволяющие в условиях усиления техногенеза охарактеризовать геоэкологические проблемы территории (Вернадский, 1939, 1940; Виноградов, 1952; Ковальский, 1974; Ковалевский, 1984; Геохимия..., 1990; Петрунина, 2000; Добровольский, 2003; Ермаков, 2013 и др.).

Листья деревьев в силу своих морфологических особенностей (наличие воска и трихом на поверхности, шероховатость поверхности, пассивная диффузия загрязнителей через устьица и др.) могут выступать в качестве своеобразного природного планшета, аккумулирующего загрязнение из сопряженных геосферных оболочек, и отражающего интенсивность техногенного воздействия на экосистемы (Everett et al., 1967; Goodman, Roberts, 1971; Kovacs et al., 1981; Markert, 1993; Djingova et al., 1995, 1999; Sawidis, 1995, 2011; Mulgrew, Williams, 2000; Черненко, 2002; Celik et al., 2005; Кулагин, Шагиева, 2005; Леонова, 2010; Tomašević, Aničić, 2010; Барановская, 2011; Воскресенский, 2011; Попова, 2015 и др.).

В западных странах получили распространение методы, позволяющие оценить степень воздействия факторов окружающей среды на геосферные оболочки и здоровье человека: оценка воздействия на окружающую среду, анализ материальных потоков, оценка экологического риска и др. (Antunes et al., 2001; Van der Werf, Payraudeau, 2005; Strandesen et al., 2007; Alfonso Piña, Pardo Martínez, 2014). К этой группе также относится метод оценки жизненного цикла (ОЖЦ), представляющий собой процесс оценки интегрированной нагрузки на окружающую среду и человека, связанной с промышленными системами и производством изделий и услуг в течение всего их жизненного цикла, начиная с добычи сырьевых материалов, процессов производства, до окончательного размещения в окружающей среде (Guinee et al., 2011). Но, на сегодняшний день, ОЖЦ очень слабо учитывает информацию о региональном уровне загрязнения окружающей среды, что особенно важно при производстве продуктов питания.

Для комплексной оценки территории, в частности урбанизированной, с целью получения общей картины загрязнения, степени воздействия на окружающую среду и дальнейшего использования результатов в целях профилактики здоровья населения и поддержания удовлетворительного

качества окружающей среды необходимо разработать и апробировать научный подход, позволяющий объединить методику геоэкологических исследований и оценку воздействия на окружающую среду.

Данная задача становится еще более актуальной на городских территориях с разноплановым и многокомпонентным техногенным воздействием. Усть-Каменогорск – один из значимо техногенно трансформированных городов Казахстана, представляющий собой уникальную урбанизированную систему, на территории которой сосредоточено большое количество разнопрофильных промышленных предприятий. Наиболее крупными среди них являются Ульбинский металлургический завод (УМЗ), выпускающий топливо для атомных электростанций, тантал и бериллий, свинцово-цинковый комбинат (СЦК) «Казцинк», титано-магниевый комбинат (ТМК) и др. На территориях со столь специфичным набором предприятий, являющихся источниками загрязняющих веществ, масштабных комплексных исследований ранее не проводилось.

Поэтому реализация комплексных работ по оценке состояния урбоэкосистемы с применением эффективного индикатора, способного отразить техногенное поликомпонентное многофакторное воздействие, картирование распределения загрязняющих компонентов, а также последующее применение полученных результатов в оценке степени воздействия промышленных предприятий на окружающую среду и в прогнозировании негативных последствий данного загрязнения (токсичность для человека и экосистемы) является актуальным.

Целью работы являются эколого-геохимическое исследование и оценка состояния территории г. Усть-Каменогорска посредством изучения элементного состава листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) и оценки степени воздействия промышленных предприятий города на окружающую среду с использованием методики, интегрирующей методологии оценки жизненного цикла и биогеохимических исследований.

Задачи:

- провести системное опробование листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска;
- выявить их геохимическую специфику относительно региональных показателей и сопоставления с литературными данными;
- изучить пространственное распределение приоритетных химических элементов в листьях тополя черного на территории города, установить возможные источники их поступления;
- изучить формы распределения делящихся элементов (U) в листьях тополя черного и установить особенности их изменения относительно источников техногенного воздействия;
- применить данные о выбросах промышленных предприятий, количественно оцененных через элементный состав листьев тополя на элементарных площадках, для усовершенствования методики оценки жизненного цикла продукции;

- оценить гипотетический вклад выбросов промышленных предприятий в степень воздействия на окружающую среду через модельные расчеты выращивания 1 кг пшеницы;
- рассчитать вклад химических элементов, содержащихся в выбросах промышленных предприятий, в общую экотоксичность и токсичность для человека на территории г. Усть-Каменогорска.

Основные защищаемые положения

1. По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорск. Приоритетными элементами, из числа 31 изученного, концентрирующимися в листьях тополя являются: **Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La**.

2. Особенности пространственной локализации химических элементов, выявленные через изменения трендов их накопления и форм нахождения, позволяют утверждать, что основными источником поступления **Zn, Ag, Au, Sb** является свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»; а для **Be, Ta, U** – Ульбинский металлургический завод.

3. Интегрированный метод оценки жизненного цикла, учитывающий результаты эколого-геохимического исследования, объективнее отражает специфику воздействия промышленных предприятий на окружающую среду. Наиболее высокий уровень общей токсичности отмечается на территории воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска, а наибольший вклад в индекс токсичности (95%) вносят выбросы цинка.

Фактический материал и методы исследования

Основой диссертационной работы стали результаты исследования листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории г. Усть-Каменогорска (см. рис. 7). Пробоотбор, пробоподготовка и обработка результатов проводились лично автором. Количество изученных проб: 101 проба золы и 94 пробы сухого материала листьев. Также были отобраны и проанализированы 6 проб пылеаэрозолей из природного снегового покрова. Кроме того, автором проанализированы имеющиеся данные о содержании химических элементов в 101 пробе почвы и в 204 пробах листьев тополя городов России и Казахстана.

Количественное определение содержания химических элементов было выполнено комплексом современных методов анализа: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), дуговой атомно-эмиссионный анализ по способу испарения из канала электрода (АЭА). Формы нахождения урана определялись при помощи f-радиографии. Электронная микроскопия при наличии приставки для микроанализа позволила изучить элементный состав микровключений пылеаэрозолей.

Все аналитические исследования проведены в аккредитованных лабораториях, с применением аттестованных методик и стандартных образцов

сравнения. Внутренний контроль качества измерений показал удовлетворительную сходимость результатов.

Достоверность защищаемых положений обеспечена применением отработанной методики отбора статистически значимого количества проб материала, зарекомендовавшего себя как чувствительный биомонитор; изучением содержания 31 химического элемента и форм нахождения некоторых из них с применением пяти современных высококачественных аналитических методов; использованием современного программного обеспечения; а также глубиной проработки полученного материала и литературы по теме исследований.

Статистическая обработка данных проводилась при уровне надежности 95 %. Для проверки гипотезы о нормальном распределении элементов в выборке применялись критерии Пирсона и Колмогорова-Смирнова. Для сравнения значимости различий между двумя выборками использовались критерий Стьюдента или U-критерий Манна-Уитни, различия принимались значимыми при p -уровне от 0,001 до 0,01.

Научная новизна

Установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорска, по комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах;

определены закономерности пространственного распределения химических элементов и тенденции изменения их концентраций относительно вероятных источников поступления на территории города;

выявлены закономерности изменения формы нахождения урана в листьях тополя черного от рассеянной к форме собственных микроминералов по мере приближения к источнику поступления;

разработан новый подход, позволяющий рассчитать уровни условного токсического воздействия промышленных предприятий на человека и экосистемы с использованием методик оценки жизненного цикла и биогеохимических исследований;

выявлены элементы, вносящие наибольший вклад в суммарный показатель токсической нагрузки на территории г. Усть-Каменогорска.

Практическая значимость

Составлены и представлены для широкого обсуждения комплекты геохимических карт на территории г. Усть-Каменогорска по результатам изучения элементного состава листьев тополя черного.

Выполнено районирование территории с выделением наиболее напряженных по экологической опасности участков и подтверждено с использованием методики оценки жизненного цикла.

Материалы диссертационной работы используются при подготовке лекций, методических указаний к выполнению лабораторных работ для подготовки бакалавров и магистров по направлению «Экология и природопользование» кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Томского политехнического университета в курсах «Экология»,

«Геохимия живого вещества», «Медицинская геология», а также для лекционных занятий по курсу «Оценка жизненного цикла» в Технологическом университете Труа (Франция).

Результаты проведенных исследований на территории г. Усть-Каменогорска могут быть использованы Министерством охраны окружающей среды Республики Казахстан, Департаментом экологии по Восточно-Казахстанской области Комитета экологического регулирования и контроля Министерства охраны окружающей среды Республики Казахстан, экологическими департаментами Республиканского государственного предприятия Казгидромет-Усть-Каменогорск. Методика учета региональных геохимических данных в оценке жизненного цикла, предложенная впервые, может заинтересовать как российских, так и зарубежных исследователей.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы, полученные автором, докладывались на 13 Международных и Всероссийском симпозиумах, конференциях, школах-семинарах: XV, XVI, XVII, XVIII Международных симпозиумах им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2011-2014), Международной научно-практической конференции «Сатпаевские чтения. Геология в XXI веке» (г. Алматы, Казахстан, 2011), XVI, XVII Международных экологических студенческих конференциях «Экология России и сопредельных территорий» (г. Новосибирск, 2011, 2012), XV Международной научной школе-конференции «Экология Южной Сибири и сопредельных территорий» (г. Абакан, 2011), VII Международной научно-практической конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (г. Семипалатинск, Казахстан, 2013), Международной молодежной школе-семинаре «Геохимия живого вещества» (г. Томск, 2013), конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (г. Иркутск, 2013), Международной конференции «European Geosciences Union» (г. Вена, Австрия, 2013), Международной конференции «SETAC» (г. Базель, Швейцария, 2014).

Публикации

Опубликовано 23 работы, из них 22 по материалам диссертации, в том числе 2 в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 5 за рубежом, из которых 1 в журнале, индексируемом в базе данных Scopus (ИФ=1,879), и 2 статьи, опубликованные на английском языке в материалах конференций.

Структура и объем работы

Диссертация включает введение, шесть глав, заключение и список литературы, изложенные на 172 страницах печатного текста, содержащих 57 рисунков и 21 таблицу. Список литературы насчитывает 478 источников, из них 256 – на иностранном языке.

В главе 1 приведен обзор современных методов и подходов к оценке техногенного воздействия на урбанизированной территории, а также анализ различий в зарубежных и российских методах, терминах, определениях.

В главе 2 представлена общая геоэкологическая характеристика территории г. Усть-Каменогорска, особое внимание уделено технологическим циклам предприятий.

Глава 3 содержит информацию о методиках пробоотбора, пробоподготовки и методах анализа исходного материала.

В главе 4 представлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорска, по результатам расчета комплекса биогеохимических показателей и приведены данные по сопоставлению с таковыми для других регионов. Отражены общие биогеохимические особенности элементного состава листьев тополя черного г. Усть-Каменогорска, а также обсуждаются возможные пути поступления химических элементов в растение посредством расчета коэффициентов биологического накопления и изучения форм нахождения химических элементов в пылеаэрозольных выпадениях, полученных из природного снегового покрова.

В главе 5 рассматриваются общие особенности пространственного распределения химических элементов на территории города и проявленность промышленных предприятий в биогеохимических полях, приведены тенденции изменения концентраций специфичных для территории химических элементов, а также форм нахождения урана в листьях тополя черного относительно расположения источников поступления.

Глава 6 содержит оценку степени воздействия промышленных предприятий на окружающую среду, рассчитанную через гипотетический вклад их выбросов в модель выращивания 1 кг пшеницы, а также расчет вклада химических элементов, содержащихся в выбросах промышленных предприятий, в общую экотоксичность и токсичность для человека на территории г. Усть-Каменогорска.

В заключении представлены основные выводы по диссертационной работе и подведены результаты исследования.

Личный вклад диссертанта в получении результатов, представленных в диссертации, заключается в непосредственном участии в отборе и подготовке к анализу проб листьев тополя черного, в статистической обработке данных, составлении комплекта геохимических карт для территории г. Усть-Каменогорска по результатам изучения элементного состава листьев тополя черного. Автором проводился расчет вклада выбросов промышленных предприятий в степень воздействия производства сельскохозяйственной продукции на окружающую среду, расчет общего уровня токсичности и построение карт токсичности (для человека и экосистемы). Анализ и обобщение результатов проводились под контролем руководителя и консультанта. Доля участия автора в совместных публикациях пропорциональна количеству соавторов.

Благодарности

Автор глубоко и искренне благодарен научному руководителю доценту, д.б.н. Н.В. Барановской и научному консультанту Ph.D. Дж. Киму, а также профессору, д.г.-м.н. Л.П. Рихванову за совместное обсуждение и обобщение

материалов, ценные советы, всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах выполнения работы.

Автор признателен исполнителям аналитических исследований: А.Ф. Судыко, Л.В. Богутской, С.С. Ильенку (г. Томск, Россия), И.Е. Васильевой (г. Иркутск, Россия) и Ф. Клемену (г. Труа, Франция).

За помощь и поддержку, ценные советы и рекомендации автор приносит благодарность д.г.-м.н.: Г.А. Леоновой, В.Д. Страховенко; д.б.н.: М.С. Панину, В.В. Ермакову, В.С. Безелю, Т.В. Жуйковой; к.г.-м.н. В.А. Боброву; к.б.н.: Е.Н. Черновой, Г.А. Белоголовой и сотрудникам кафедры ГЭГХ: д.г.-м.н.: Е.Г. Языкову, С.И. Арбузову; к.х.н. Н.А. Осиповой; к.г.н. Н.П. Соболевой; к.г.-м.н.: И.С. Соболеву, С.В. Азаровой, Т.А. Архангельской, Л.В. Жорняк, А.М. Межибор, А.В. Таловской, Т.В. Усмановой, Д.В. Наркович, Д.В. Юсупову; зав. лабораторией Г.А. Бабченко; аспирантам: Е.А. Филимоненко, Б.Р. Соктоеву, Т.А. Перминовой.

Автор благодарит за ценные советы по оценке жизненного цикла Б. Ларата (Ph.D., ТУТ), за помощь и поддержку сотрудников исследовательского центра по изучению окружающей среды и устойчивому развитию Технологического университета Труа (ТУТ), Франция: профессора Н. Трусие, к.г.н. Н. Сирину, Ph.D. Б. Гийома, инженеров: Ж. Гобер, Ф. Братек, М. Ови и аспирантов: Р. Аллэ, М. Жамбу, О. Брюэля, К. Вадуди, Я. Джин и Ж. Жубера.

Защищаемые положения

ПОЛОЖЕНИЕ 1. По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорск. Приоритетными элементами, из числа 31 изученного, концентрирующимися в листьях тополя являются: *Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La*.

Спецификой элементного состава листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска является широкая вариативность распределения большинства химических элементов со значительным разбросом между минимальными и максимальными их концентрациями (рис. 1). Так, неравномерное распределение на территории города, при коэффициенте вариации более 70 % установлено нами для концентраций Be, Na, Cr, As, Ag, Sb, Nd, Eu, Tb, Hf, Ta, Au, U. При этом крайне высокий коэффициент вариации (более 100%) характерен для Be, Ag, Nd, Tb, Ta, Au. Ознакомление с геоэкологической ситуацией на территории города и с особенностями технологических циклов основных промышленных предприятий позволяет утверждать, что ведущим фактором формирования такой специфики является техногенный.

Комплекс промышленных предприятий Северной промышленной зоны (СПЗ) г. Усть-Каменогорска оказывает существенное влияние на формирование специфичных геохимических ассоциаций, установленных с использованием ранговых корреляций. Сильно значимые корреляции между химическими

элементами, характерные для листьев тополя на изученной территории, приведены на рисунке 2.

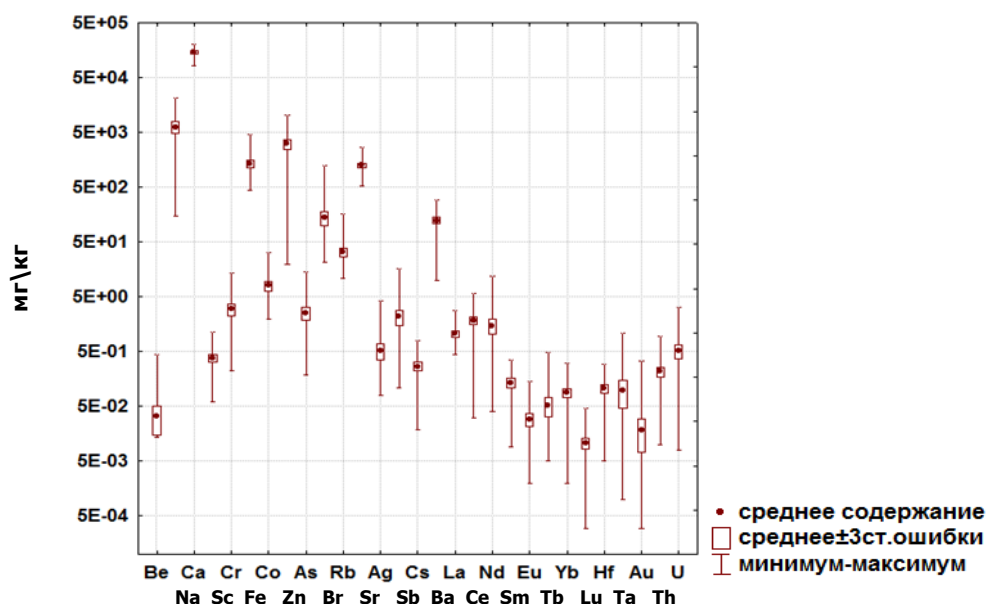


Рисунок 1 – Среднее содержание и диапазон концентраций химических элементов в сухом веществе листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) на территории г. Усть-Каменогорска (шкала логарифмическая)



Рисунок 2 – Значимые ранговые корреляции, характерные для золы листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска (связи считаются значимыми при значении p больше 0,19, $n=101$)

Эта специфика определяет «геохимическое лицо» города по сравнению с усредненным значением по 5 городам Казахстана: Актюбинск, Павлодар, Тараз, Усть-Каменогорск, Экибастуз (2011, 2013 года отбора, 259 проб) (рис. 3). Относительно изученных урбанизированных территорий Казахстана зола листьев тополя (*Populus nigra* L.) из г.Усть-Каменогорска характеризуется повышенным уровнем содержания Zn, As, Ag, Sb, Ta и Na ($p<0.001$).

Кроме того, на фоне 7 российских городов: Асино, Томск, Северск, Колпашево, Краснокаменск, Закаменск, Кызыл (2006-2013 года отбора, 46 проб) также отмечаются значимо более высокие концентрации Na, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, U ($p<0.05$) в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска.

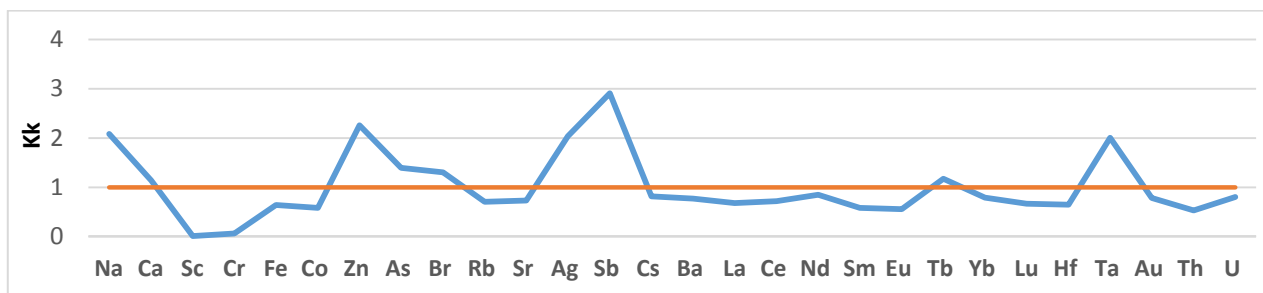


Рисунок 3 – Уровни концентрирования химических элементов в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска (Kk – значения коэффициентов концентрации, рассчитанные относительно усредненного значения по пяти городам Казахстана)

По сравнению с литературными данными, в частности со средним содержанием элементов в золе растений (по данным, обобщенным В.А. Алексеенко, 2000), также отмечается характерное для г. Усть-Каменогорска концентрирование следующих химических элементов: Sb_{43} – Sr_{42} – Hf_{22} – Ta_{20} – As_9 – Ca_5 – Sc_4 – Zn_3 (в нижнем индексе указаны значения коэффициентов концентрации, рассчитанные относительно среднего содержания химических элементов в золе растений (по В.А. Алексеенко, 2000)).

Сравнение с элементным составом «условного растения», рассчитанного Б. Маркертом (1992), позволило установить широкий спектр накапливающихся в листьях тополя (сух. масса) химических элементов: Be, Na, Ca, Sc, Co, Zn, As, Br, Sr, Cd, Sb, Ta, Au, Th, U – коэффициенты концентраций которых превышают единицу (рис. 4). Обращают на себя внимание 5 элементов (Cd, Be, Ta, Zn, U), превышение их содержания отмечается более чем в 8 раз, что также может быть объяснено спецификой промышленных циклов предприятий Северной промышленной зоны.

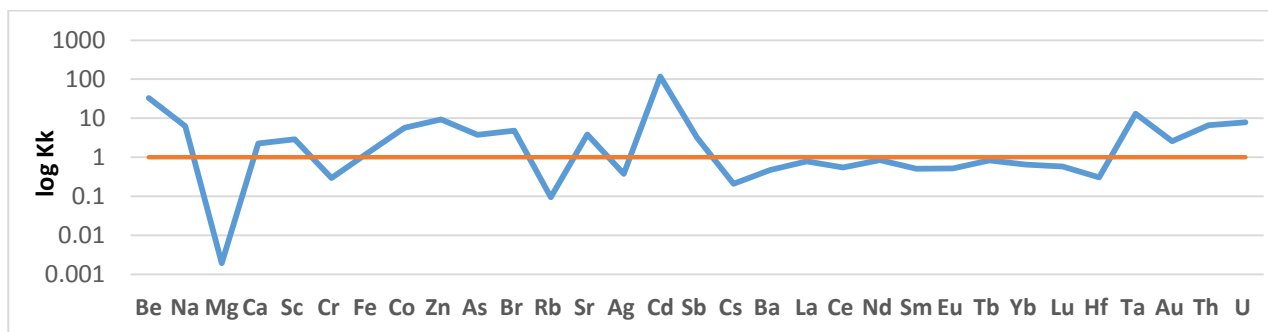


Рисунок 4 – Уровни концентрирования химических элементов в сухой массе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска (Kk – значения коэффициентов концентрации, рассчитанные относительно «условного растения», предложенного Б. Маркертом, 1992)

К комплексу параметров, использованных для выявления геохимических особенностей листьев тополя черного, мы добавили показатели, позволившие провести сопоставление с элементным составом почв и пылеаэрозолей на территории г. Усть-Каменогорска.

Для характеристики интенсивности биологического накопления химических элементов листьями тополя из подстилающих поверхностей на

территории г. Усть-Каменогорска были рассчитаны два типа коэффициентов биологического накопления и построены геохимические ряды:

Ax₁ (относительно содержания в верхней континентальной коре по Н.А. Григорьеву, 2009): Zn₄₁ - Br₁₂ - Sr=Ag=Au₅ - Ca=Sb₄;

Ax₂ (относительно среднего содержания в почвах г. Усть-Каменогорска): Br₂₄ - Ca₈ - Sr₆ - Zn₃.

Общими элементами для полученных геохимических рядов являются Br, Ca, Sr и Zn.

В пылеаэрозольных выпадениях, отобранных в зоне воздействия СПЗ, был обнаружен ряд специфических химических элементов: Zn, As, Ag, Sb, Hf, Ta, Au, U, для которых была установлена техногенная природа поступления (относительно содержания в верхней континентальной коре по Н.А. Григорьеву (2009) базовый элемент – Sc). Были выявлены частицы с примесью характерных элементов: Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sb, Bi, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th, U. В пробе, отобранной между промзоной и хвостохранилищем УМЗ, была обнаружена частица, в составе которой отмечается наличие оксидов урана, (рис. 5а) и Al-Si частица с содержанием лантаноидов (рис. 5б).

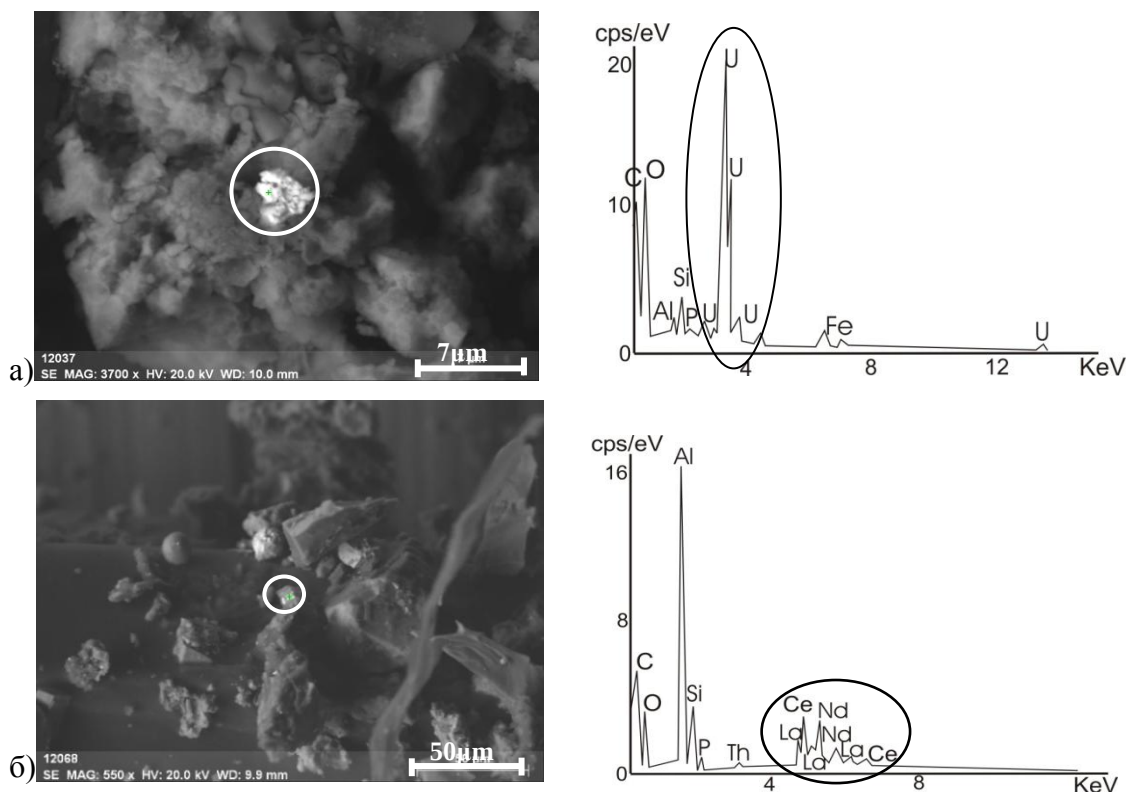


Рисунок 5 – Микроминеральные фазы в составе пылеаэрозолей:

- а) частица, в составе которой отмечается наличие оксидов урана (~37% U);
- б) Al-Si частица с содержанием лантаноидов (~10% Ce, ~5% La, ~5% Nd)

Сопоставление комплекса полученных показателей, включающих анализ специфики накопления химических элементов в листьях тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска, сравнение с геохимической спецификой почв и пылеаэрозолей, с биогеохимическими особенностями листьев тополей, произрастающих на территории городов России и Казахстана, позволило

выявить спектр химических элементов, характерных для изучаемой территории: Zn (6), Sb (5), Ag (5), Ta (5), U (4), As (4), Au (3), La (3), Be (2), в скобках указана частота встречаемости в показателях. Бериллий изучался только в двух показателях, но в обоих случаях был отмечен как специфичный элемент. Таким образом, можно утверждать, что данные элементы являются приоритетными для урбоэкосистемы г. Усть-Каменогорска.

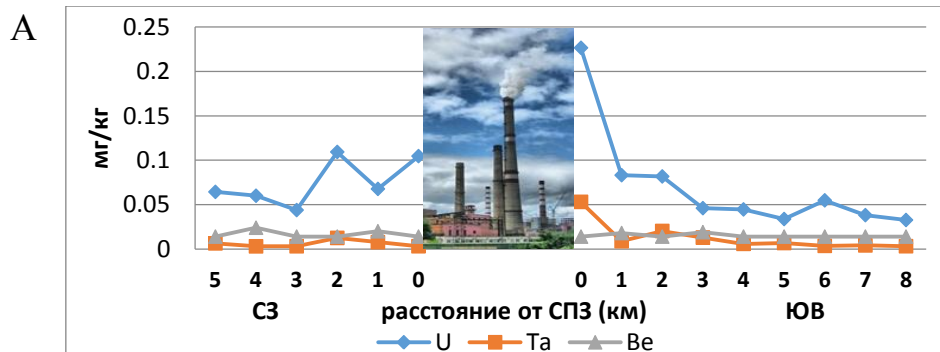
ПОЛОЖЕНИЕ 2. Особенности пространственной локализации химических элементов, выявленные через изменения трендов их накопления и форм нахождения, позволяют утверждать, что основными источником поступления Zn, Ag, Au, Sb является свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»; а для Be, Ta, U – Ульбинский металлургический завод.

Анализ общего пространственного распределения химических элементов показал, что наибольшая их концентрация наблюдается в Ульбинском районе, в особенности в непосредственной близости от предприятий Северной промышленной зоны (0,8-2 км).

С целью выявления вклада промышленных предприятий СПЗ в формирование биогеохимических полей были детально изучены особенности распределения химических элементов, являющихся частью готовой продукции и (или) содержащихся в исходных рудах: Be, Ta, U (входят в состав готовой продукции УМЗ); Zn, Au, Ag (производятся на СЦК), As и Sb (входят в состав руд, но также Sb входит в состав золошлаковых отходов УК ТЭЦ) (Такежанов, 2002; Комплексное..., 2005; Проект..., 2011; Ульбинский..., 2015; Усть-Каменогорский металлургический..., 2015).

Изучение поведения элементов вдоль условного профиля, проходящего через центр промышленной зоны с северо-запада на юго-восток (рис. 6), позволило сделать ряд выводов.

1) Содержание цинка и урана в листьях тополя черного уменьшается по мере удаления от промышленной зоны в обоих направлениях; 2) для тантала, мышьяка, серебра и сурьмы в направлении северо-запада уменьшение проявляется не явно или отсутствует; 3) в распределении бериллия и золота вдоль профиля закономерности не прослеживаются, что, вероятно, связано с крайней неравномерностью их распределения.



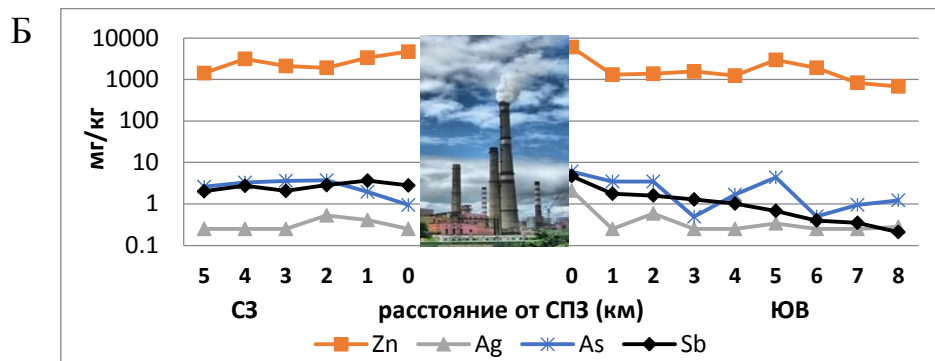


Рисунок 6 – Изменение содержания химических элементов в золе листьев тополя черного в зависимости от расстояния до источника эмиссии (Северной промышленной зоны): А – U, Ta, Be; Б – Zn, Ag, As и Sb

При построении моноэлементных карт распределения данных химических элементов четко выявились ореолы аномально высоких их содержаний, приуроченные к зонам воздействия промышленных объектов. На рисунке 7 приведены две наиболее специфичные карты распределения: урана (рис. 7а) и цинка (рис. 7б).

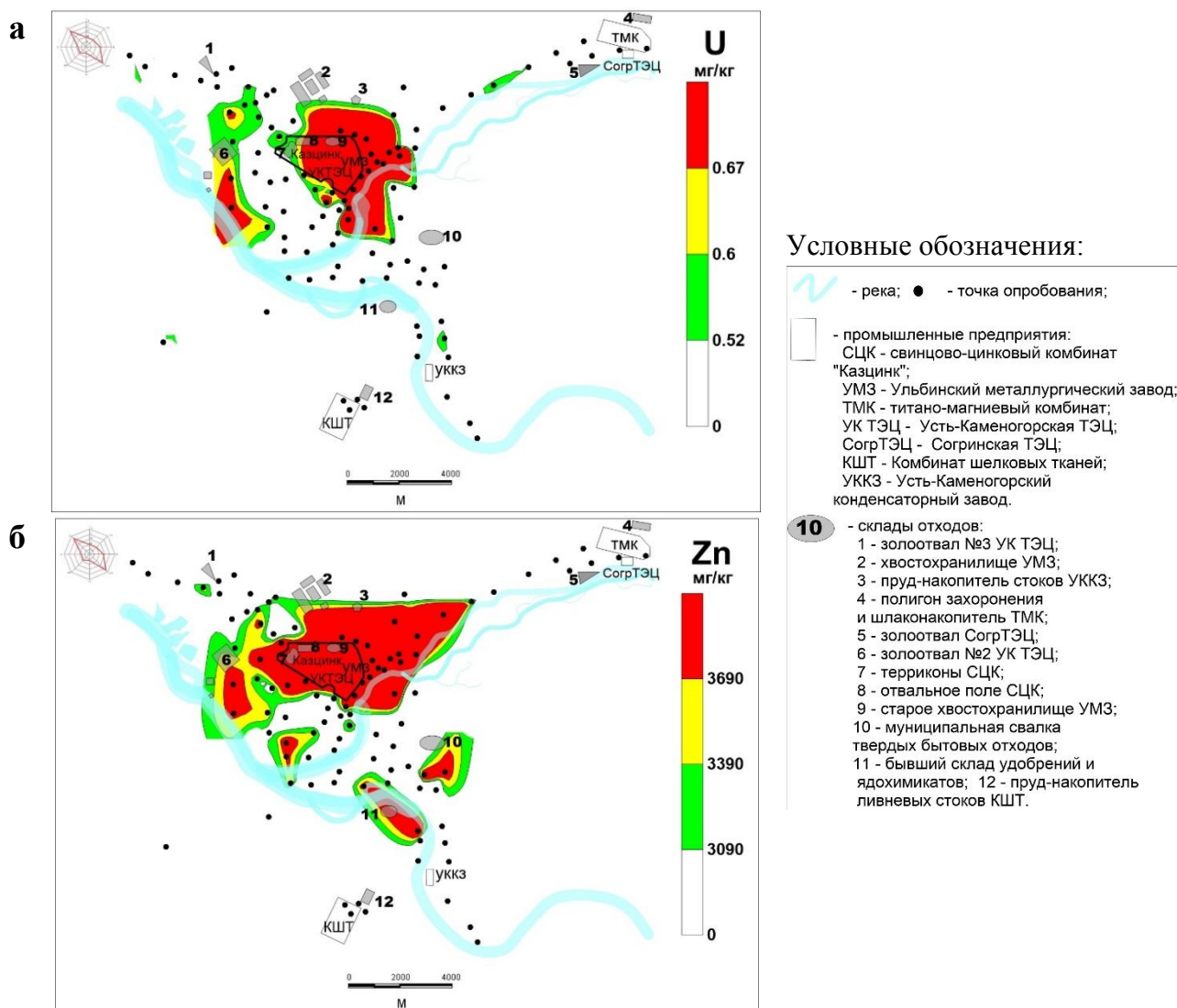


Рисунок 7 – Моноэлементные карты распределения элементов в золе листьев тополя черного на территории г. Усть-Каменогорска: а - уран, б –цинк

Для урана, а также тантала и бериллия (между всеми тремя элементами отмечаются значимые корреляционные связи) ореол аномальных содержаний приходится на восточную границу СПЗ, к которой ближе всего расположена промышленная площадка УМЗ.

Распределение цинка – основного из элементов готовой продукции СЦК – больше всего совпадает с распределением сурьмы. Для них характерно аномальное высокое содержание в Ульбинском районе, вокруг СПЗ. Распределения серебра и золота имеют более пятнистый характер, но в большей степени пространственно приурочены также к Ульбинскому району. Между Zn, Sb, Ag и Au были установлены значимые корреляционные связи.

По мере приближения к источнику поступления (Ульбинскому металлургическому заводу) изменяется не только концентрация элементов, но также форма нахождения урана в листьях тополя: происходит переход от рассеянной формы к форме собственных микроминералов (рис. 8), что было установлено по результатам проведения f-радиографии.

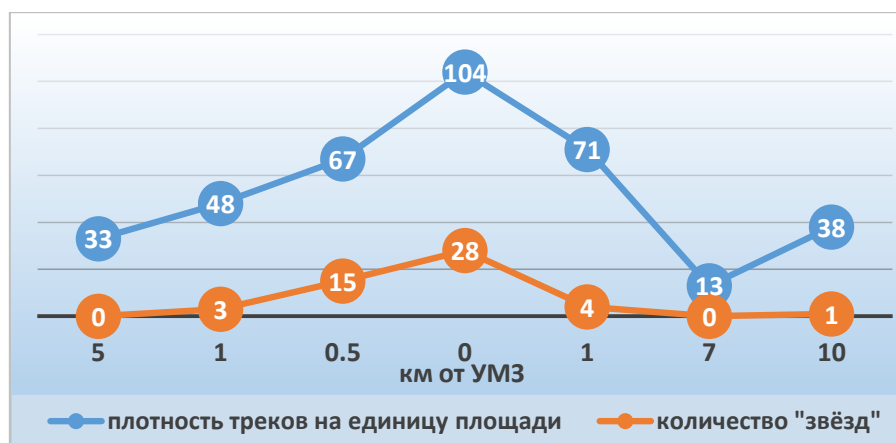


Рисунок 8 – Изменение формы нахождения урана (плотности треков, количества неоднородностей) по мере приближения к Ульбинскому металлургическому заводу

В листьях тополя черного, произрастающего на расстоянии 0,5 км от УМЗ, были зафиксированы «звезды» наибольшей плотности (рис. 9), хотя их количество в 2 раза меньше, чем в непосредственной близости от УМЗ. В обеих пробах в остальной части детектора в целом распределение относительно равномерное с высокой плотностью треков.

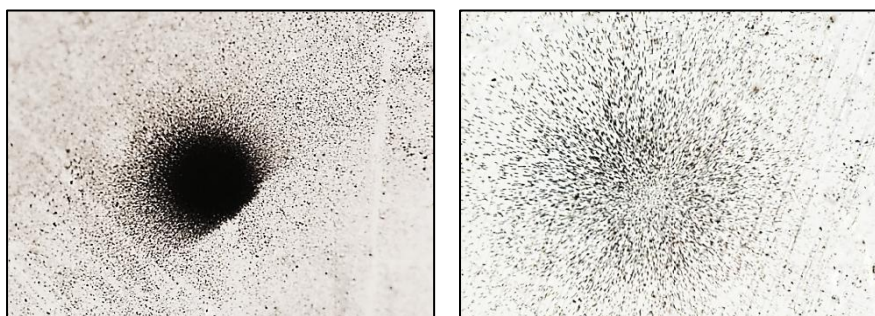


Рисунок 9 – «Звезды», образовавшиеся при индуцированном делении радионуклидов (U), в пробе, отобранной на расстоянии 0,5 км от Ульбинского металлургического завода, увел. 100

Таким образом, элементный состав листьев тополя черного г. Усть-Каменогорска отражает специфику производства основных промышленных предприятий города (Казцинк и Ульбинского металлургического завода).

ПОЛОЖЕНИЕ 3. Интегрированный метод оценки жизненного цикла, учитывающий результаты эколого-геохимического исследования, объективнее отражает специфику воздействия промышленных предприятий на окружающую среду. Наиболее высокий уровень общей токсичности отмечается на территории воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска, а наибольший вклад в индекс токсичности (95%) вносят выбросы цинка.

В случае, если вблизи сельскохозяйственных площадок функционируют промышленные предприятия, выбросы последних оказывают негативное влияние на выращиваемую продукцию, а также усугубляют влияние самого процесса выращивания на окружающую среду, которое может быть оценено методикой оценки жизненного цикла (ОЖЦ).

В общем случае в методике ОЖЦ предусмотрен учет только прямого воздействия производства данного продукта, но не рассчитывается косвенное влияние, заключающееся, например, в дополнительном воздействии на данную территорию региональных или локальных выпадений из атмосферы загрязняющих веществ, в частности от выбросов промышленных предприятий. Поэтому мы предлагаем методику, способствующую более полной оценке воздействия на окружающую среду при производстве сельскохозяйственной продукции.

Для данного исследования был выбран метод ReCiPe (Huijbregts and Van Zelm, 2009) и 3 его категории воздействия, непосредственно зависящие от концентрации химических элементов: потенциал токсичности для человека, потенциал экотоксичности (токсичности для экосистемы) наземной и пресноводной. Для проведения расчетов была выбрана иерархическая концепция и вариант условного расчета воздействия при концентрировании элементов в воздухе густонаселенных территорий.

В стандартную методику ReCiPe и стандартную формулу для расчета воздействий на промежуточной стадии был добавлен дополнительный показатель, отражающий загрязненность воздуха выбросами промышленных предприятий:

$$I_m = \sum_i Q_{mi} (m_i + m_{oi}), \quad (1)$$

где m_i - величина наличия i (в данном случае масса химического элемента, поступающего в окружающую среду от прямого воздействия выращивания 1 кг пшеницы), m_{oi} - величина привноса i из-за границы системы (масса данного элемента, содержащаяся в атмосферном воздухе независимо от процесса выращивания пшеницы, например, в силу деятельности близ расположенных промышленных предприятий), Q_{mi} - характеристический коэффициент (ХК), связывающий наличие i с категорией воздействия m на промежуточной стадии, и I_m - характеристический результат для категории воздействия m на промежуточной стадии.

Воздействие всех элементов выражается через эквивалент одного вещества для удобства сопоставления, в данном случае дихлорбензол (ДХБ) - органическое соединение с формулой $C_6H_4Cl_2$. Таким образом, единица измерения характеристического результата воздействия – кг 1,4-ДХБ экв./м² (Huijbregts and Van Zelm, 2009).

Для исследования были выделены 4 условные площадки на территории г. Усть-Каменогорска, площадью 1 км² каждая, на разном расстоянии от Северной промышленной зоны, как одного из основных источников загрязнения на территории города (площадка I расположена вблизи Северной промышленной зоны, с подветренной стороны, площадка IV на наибольшем от нее удалении).

С целью объективного сравнения при одинаковых условиях для всех 4 площадок данные инвентаризационного анализа жизненного цикла (входные и выходные потоки) были взяты из базы данных ecoinvent (Ecoinvent..., 2015) для условной модели выращивания 1 кг зерна пшеницы с влажностью 15%. Выбор данного вида продукции обусловлен важностью в рационе питания и частотой применения в расчетах оценки жизненного цикла сельскохозяйственной продукции.

Показатели, полученные по результатам биогеохимического исследования, приведены в мг/кг, но для использования их в методике ОЖЦ необходим перерасчет содержания на единицу площади. Зная вес листьев в сухом состоянии, их площадь, а также концентрации Ag, As, Ba, Cr, Sb и Zn в каждой изученной пробе, мы рассчитали соотношения концентраций химических элементов к предполагаемой площади, которую займет 1 кг листьев из этой пробы. Путем добавления полученных результатов в формулу 1, были рассчитаны ХК, и оценка жизненного цикла была проведена с учетом внешних выбросов и без них (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристические результаты воздействия модельного процесса производства 1 кг пшеницы без учета дополнительного воздействия выбросов промышленных предприятий (базовый уровень) и при его учете на площадках I-IV (кг 1,4-ДХБ экв./м²)

	Токсичность для человека	Токсичность для наземных экосистем	Токсичность для пресноводных экосистем
Базовый уровень	0,090	0,00510	0,00470
Площадка I	0,239	0,00597	0,00476
Площадка II	0,236	0,00605	0,00476
Площадка III	0,228	0,00599	0,00476
Площадка IV	0,115	0,00520	0,00471

Полученные результаты подтвердили, что показатель токсичности для человека значительно изменяется при учете информации о региональных выбросах: на I площадке превышение над базовым уровнем отмечается на 165%, на наиболее удаленной IV площадке - на 28%. Если говорить о токсичности для наземных экосистем, увеличение степени воздействия отмечалось от 2% (площадка IV) до 19% (площадка II). В случае с токсичностью для пресноводных экосистем разница была незначимой и составляла от 0,2% до

1,3%. Установлено, что выбросы Zn вносят наибольший вклад в изменение всех категорий воздействия.

На площадке IV, расположенной на наибольшем удалении от СПЗ, наблюдается наименьшая степень воздействия на окружающую среду при производстве 1 кг пшеницы. Но было зафиксировано значимое превышение по показателю токсичности для человека над базовым уровнем. Это указывает на то, что деятельность промышленных предприятий или имеющаяся загрязненность территории усугубляют влияние процесса производства сельскохозяйственной продукции на окружающую среду (Kim et al., 2015).

Следующим этапом оценки воздействия промышленных предприятий на окружающую среду стал расчет степени воздействия загрязнения без привязки к определенной продукции, а исходя из результатов изучения состояния окружающей среды города. Для этих целей была выбрана другая методика ОЖЦ – USEtoxTM (USEtox, 2015).

Учитывался вклад 8 химических элементов (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn), информация по которым имеется в базе данных Ecoinvent, в общую экотоксичность и общую токсичность для человека на всей территории города, на площадках размером 1 км². Для расчета суммарного воздействия нескольких компонентов применялась существующая формула:

$$IS = \sum_i \sum_x C_{x,i} * M_{x,i}, \quad (2)$$

где IS – степень воздействия, например, токсичность для человека (случаев), $C_{x,i}$ – ХК компонента x, выброшенного в среду i (случаев/кг), $M_{x,i}$ – выброс данного компонента x в среду i (кг).

Единицы измерения экотоксичности в общем случае – $PAF * m^3 * \text{день} / \text{кг}_{\text{выброс}}$ (PAF – потенциально затрагиваемая фракция); токсичности для человека – $\text{случаев} / \text{кг}_{\text{выброс}}$. Но для простоты и удобства сравнения результатов была введена Сравнительная токсическая единица (СТУчел./СТУэко) (Huijbregts et al, 2010; USEtox, 2015).

Из базы данных были выбраны характеристические коэффициенты, рассчитанные для случая содержания химических элементов в воздухе урбанизированной территории.

Суммарный показатель токсичности (для человека и экосистемы), учитывающий вклад 8 изученных элементов, представлен на рисунке 10. Данная карта-схема совпадает по сути с картой токсичности цинка, который вносит в показатель наибольший вклад (порядка 95%) в силу как высокой концентрации элемента, так и высокого характеристического коэффициента.

Таким образом, максимальные показатели токсичности наблюдаются вблизи СЦК «Казцинк» (1,44 случая токсичности для человека на кв. км и порядка 1 580 000 потенциально затрагиваемых фракций на куб. м в день на кв. км - для экосистемы). Максимальный уровень токсичности в Ульбинском районе находит отражение в высоком уровне заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания (рис. 11) и высокой частоте хромосомных aberrаций в этом районе (Комплексная..., 2005).

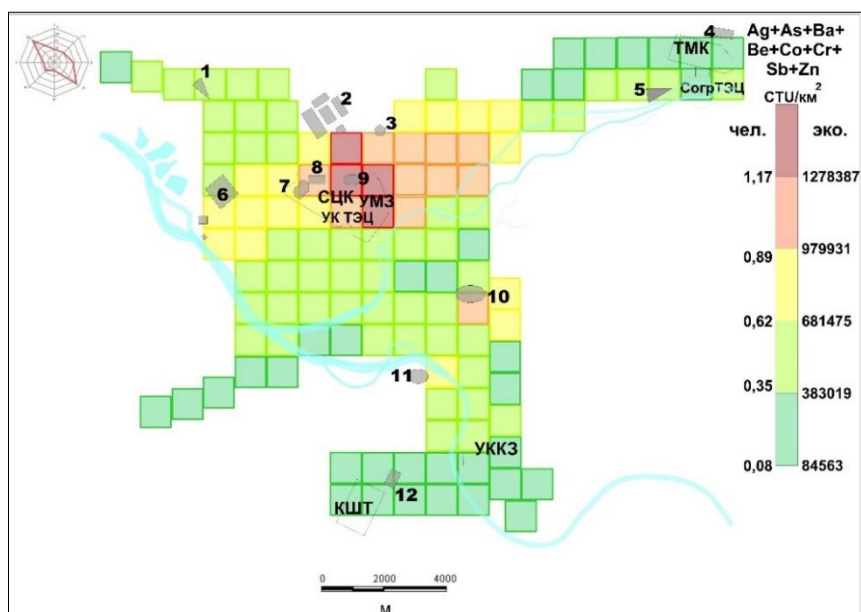


Рисунок 10 – Карта-схема суммарной токсичности (для человека и экосистемы), рассчитанная по сумме элементов (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) на территории г. Усть-Каменогорска (СТУ/км²: для человека - случаев токсичности на кв. км, для экосистемы - потенциально затрагиваемых фракций на куб. м в день на кв. км)
Примечание: условные обозначения см. рисунок 7.

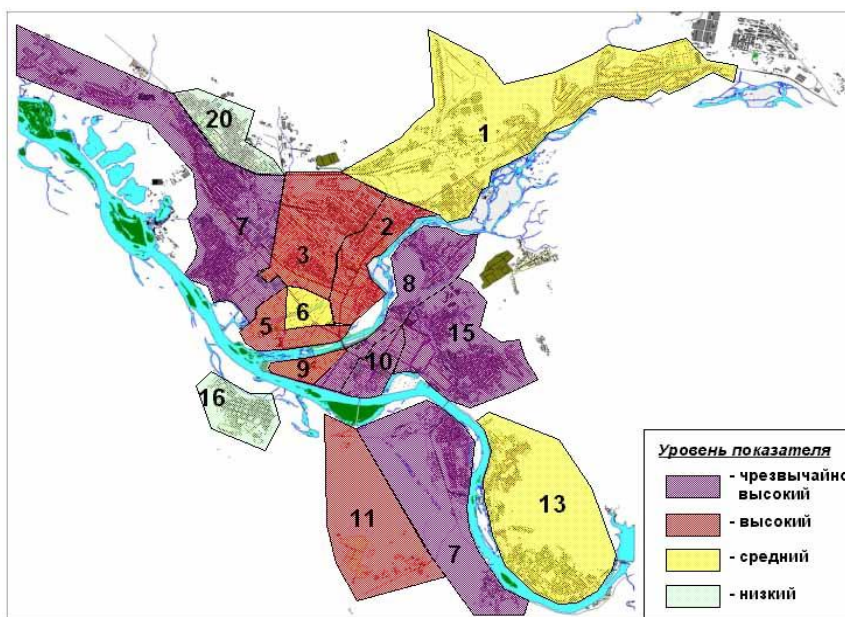


Рисунок 11 – Уровень заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания в г. Усть-Каменогорске по зонам обслуживания семейной врачебной амбулатории (цифрами обозначены номера зон) (Комплексная..., 2005)

Выводы

1. На территории г. Усть-Каменогорска было проведено системное опробование листьев тополя черного (*Populus nigra* L.).
2. По комплексу биогеохимических показателей и их сравнению с таковыми в других регионах была установлена геохимическая специфика листьев тополя черного (*Populus nigra* L.), произрастающего на территории города Усть-Каменогорск. Приоритетными элементами, из числа 31

изученного, концентрирующимися в листьях тополя являются: *Zn, As, Sb, Ag, Ta, U, Be, La*.

3. Изучение трендов накопления и пространственного распределения приоритетных химических элементов позволило установить, что основным источником поступления *Zn, Ag, Au, Sb* является свинцово-цинковый комбинат «Казцинк»; а для *Be, Ta, U* – Ульбинский металлургический завод.

4. Выявлены закономерности изменения формы нахождения урана в листьях тополя черного: от рассеянной к форме собственных микроминералов – по мере приближения к источнику поступления (Ульбинскому металлургическому заводу).

5. Разработан интегрированный метод оценки жизненного цикла, учитывающий результаты эколого-геохимического исследования, который объективнее отражает специфику воздействия промышленных предприятий на окружающую среду.

6. Наиболее высокий уровень общей токсичности (для человека и экосистемы) отмечается в Ульбинском районе на территории воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска.

7. Наибольший вклад в индекс токсичности (95%) вносят выбросы цинка.

8. Максимальный уровень токсичности, полученный для Ульбинского района, находит отражение в высоком уровне заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания и высокой частоте хромосомных aberrаций в этом районе.

Таким образом, объединение методик биогеохимии и оценки жизненного цикла может усовершенствовать и дополнить обе методики и использоваться как на территории России, так и за рубежом для проведения комплексного изучения окружающей среды, включающего как оценку состояния территории, так и оценку воздействия на нее деятельности промышленных предприятий, с выходом на составление прогноза влияния на здоровье человека и благополучие экосистемы в целом.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК

1) **Ялалтдинова, А. Р.** Влияние выбросов промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска на формирование элементного состава листьев тополя / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 2 (85). – С. 108-113.

2) Рихванов, Л. П. Элементный состав листьев 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.

Статьи в журналах, индексируемых базой данных Scopus

3) Kim, J. Integration of life cycle assessment and regional emission information in agricultural systems / J. Kim, **A. Yalaltdinova**, N. Sirina, N. Baranovskaya. – Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2015. – V. 95. – I. 12. – pp. 2544–2553.

Статьи, опубликованные за рубежом или на английском языке

4) **Ялалтдинова, А. Р.** Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Усть-Каменогорска по результатам изучения золы листьев тополя черного

(*Populus nigra* L.) / А.Р. Ялалтдинова, Л.П. Рихванов, Н.В.Барановская, Ж.Е. Абикеева. – Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – 2012. – №1 (18). – С. 94-99.

5) **Ялалтдинова, А. Р.** Проявленность промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска в геохимических полях по данным изучения золы листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Мат. VII Междунар. науч.-практич. конф., г. Семей, 4-8 октября 2012. – Семей, 2012. – С. 335-340.

6) **Yalaltdinova, A. R.** Geochemical peculiarities of black poplar leaves (*Populus nigra* L.) in the sites with heavy metals intensive fallouts / A. R. Yalaltdinova, N. V. Baranovskaya L. P. Rikhvanov, I. A. Matveenko // EGU General Assembly 2013: Abstracts, Viena, April 7-12, 2013. – Munich: EGU Press & Media, 2013 – p. 258 – flash-card [electronic resource].

7) **Yalaltdinova, A. R.** Leaves of *Populus nigra* L. as bioindicator of heavy metal pollution / A. R. Yalaltdinova // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XVII Междунар. симп. им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 1-6 апреля 2013 г.: в 2 т. – Т. II. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 861-862.

Публикации в иных изданиях (материалы конференций)

8) **Ялалтдинова, А. Р.** Геохимические особенности пылеаэрозолей в зоне воздействия Северной промышленной зоны г. Усть-Каменогорска (Республика Казахстан) / А. Р. Ялалтдинова // Экология России и сопредельных территорий: Мат. XVI Междунар. экол. студ. конф., Новосибирск, 28 - 31 октября 2011. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2011. – С. 167-168.

9) **Ялалтдинова, А. Р.** Отражение процесса техногенеза в элементном составе листьев тополей (*Populus nigra* L.) на примере г. Усть-Каменогорска / А. Р. Ялалтдинова // Экология России и сопредельных территорий: Мат. XVII Междунар. экол. студ. конф., Новосибирск, 26-29 октября, 2012 г.: в 2-х томах. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2012. – Том 2. – С. 154.

10) **Ялалтдинова, А. Р.** Элементный состав золы листьев тополя черного (*Populus nigra* L.) как индикатор экологического состояния территории города Усть-Каменогорска / А. Р. Ялалтдинова // Проблемы геологии и освоения недр: Тр. XVI Междунар. симп. им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 2-7 апреля 2012 г. : в 2 томах. –Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – Том I. – С. 637-639.

11) **Ялалтдинова, А. Р.** Концентрирование химических элементов растительными организмами урбанизированных территорий / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Л. П. Рихванов // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Мат. VIII Международ. биогеохимической школы, Гродно, 11-14 сентября 2013 г. – М. : ГЕОХИ РАН, 2013. – С. 187-190.

12) **Ялалтдинова, А. Р.** Элементы-индикаторы техногенеза в листьях древесных растений / А. Р. Ялалтдинова // Геохимия живого вещества: Мат. Междунар. молодеж. школы-семинара, Томск, 2-5 июня 2013 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 186-187.

13) **Ялалтдинова, А. Р.** Использование результатов биогеохимического исследования с целью оценки токсичности загрязнения для человека и экосистемы / А. Р. Ялалтдинова, Н. В. Барановская, Дж. Ким, Л. П. Рихванов // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии: Мат. IX Международ. биогеохимической школы, Барнаул, 24-28 августа, 2015 г.: в 2 т. – Т. II. – Барнаул: Пять плюс, 2015. – С. 53-56.

Albina YALALTDINOVA

**Doctorat : Ingénierie Sociotechnique des Connaissances, des Réseaux
et du Développement Durable**

Année 2015

Composition élémentaire de la végétation comme un indicateur de l'influence technogénique à Ust-Kamenogorsk

L'accroissement de l'urbanisation et le développement industriel modifient la composition des géosphères de la Terre, en augmentant le nombre de problèmes géoécologiques et en affectant négativement la santé humaine. Actuellement, plus d'attention est accordée à la surveillance de l'état des composants de l'environnement naturel urbain.

En Russie, les méthodes biogéochimiques (par ex., l'application de feuilles des arbres comme un récepteur naturel de la pollution) sont largement utilisées pour caractériser les problèmes géoécologiques des territoires dans des conditions d'intensité d'activités industrielles. Dans les pays occidentaux, les méthodes permettant d'estimer l'impact des facteurs ambiants sur la géosphère et la santé humaine sont répandues, parmi lesquelles l'évaluation des impacts du cycle de vie (ÉICV). Cependant, ces méthodes ne sont toujours pas appliquées en combinaison.

L'utilisation d'indicateurs efficaces reflétant l'intensité de l'impact anthropique sur les écosystèmes; d'une cartographie de la distribution des polluants, ainsi que l'utilisation a posteriori de ces résultats dans l'évaluation des impacts sur l'environnement et la prédiction de leurs effets négatifs des entreprises industrielles (toxicité humaine et l'écotoxicité) sont pertinents pour l'évaluation complète des écosystèmes urbains.

Cette méthode intégrée a été proposée et mise en œuvre sur le territoire d'Ust-Kamenogorsk, l'une des villes ayant subi des transformations technogéniques significatives au Kazakhstan avec un ensemble spécifique d'entreprises.

Mots clés : environnement, études d'impact - géochimie de l'environnement - éléments traces, analyse - analyse du cycle de vie – plantes indicatrices.

Elemental Composition of Vegetation as an Indicator of Technogenic Influence in Ust-Kamenogorsk City

With widespread urbanization and industrial development, the composition of the Earth's geosphere shells has changed, increasing the number of geoeological problems of territories and negatively affecting human health. Currently, more attention is being paid to monitoring the state of the components of urban natural environments.

In Russia, biogeochemical methods (e.g. applying tree leaves as a kind of natural receptor of pollution) are widely used to characterize the geoeological problems of the territories under the pressure of intensive industrial activities. In Western countries, methods allowing us to estimate the impact of ambient factors on ecosystems and human health have become widespread; life cycle impact assessment is among them. However, these methods still have not been applied in combination.

Therefore, the implementation of a comprehensive assessment of urban ecosystems using indicators reflecting the intensity of anthropogenic impact on ecosystems, following mapping of pollutant distributions, as well as the subsequent use of the results in the evaluation of the industrial enterprises' impact on the environment and in the prediction of the negative effects of pollution (human toxicity and ecotoxicity) are relevant.

Such integrated method combining two methodologies was suggested and implemented in the territory of Ust-Kamenogorsk city, one of the significantly technogenic transformed cities in Kazakhstan with a specific set of enterprises.

Keywords: environmental impact analysis - environmental geochemistry - trace elements, analysis - life cycle assessment – plant indicators.

Thèse réalisée en partenariat entre :

