

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 67, номер 2, 2022

---

---

Биологическая роль микроэлементов и вирусные патологии <i>В. В. Ермаков, Л. Н. Иванович</i>	101
Роль микроэлементов в адаптации метаболизма рыб к снижению загрязнения (на примере субарктического оз. Имандра) <i>Н. А. Гашкина, Т. И. Моисеенко, Л. А. Шуман, И. М. Королева</i>	119
Особенности биогенной миграции азота и фосфора в соленых пересыхающих озерах Крыма <i>И. И. Руднева, И. Н. Залевская, В. Г. Шайда, Г. Н. Меметлаева, А. В. Шерба</i>	136
Биогеохимические особенности голоценовых отложений верховых болот Барабинской лесостепи <i>Г. А. Леонова, А. Е. Мальцев, Ю. И. Прейс, Л. В. Мирошниченко, А. С. Шавекин, М. В. Рубанов</i>	150
Оценка химического состава шунгита Зажогинского месторождения для его использования в биотехнологии <i>А. П. Пономарев, С. Ф. Тютиков, И. В. Подколзин, Д. Б. Большаков</i>	171
Особенности накопления ртути в донных отложениях двух арктических озер Западной Сибири <i>Ю. Г. Тацкий, Д. Ю. Баранов</i>	182
Биогеохимическая миграция и аккумуляция химических элементов растениями в аквасистеме сбросного канала Кольской АЭС <i>И. Р. Елизарова, Д. С. Бернадская, Д. Б. Денисов, А. В. Разумовская</i>	191

---

---



## БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ВИРУСНЫЕ ПАТОЛОГИИ

© 2022 г. В. В. Ермаков<sup>а</sup>, \*, Л. Н. Иванович<sup>б</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии и. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>ALFA BK University, Palmira Toljatija, 3, Belgrad, 11070 Serbia

\*e-mail: vad-ermak@yandex.ru

\*\*e-mail: ecologica.drustvo@gmail.com

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 06.06.2021 г.

Обзор литературы посвящен новому направлению в биогеохимии и геохимической экологии — связи микромира (вирусов) с проявлениями патологий животных и человека. Рассмотрены некоторые аспекты биологического действия селена, цинка, меди и йода, их влияние на проявление и течение вирусных инфекций. Акцентировано внимание на антиоксидантных, мембранопротекторных, иммуностимулирующих, гормональных функциях микроэлементов, антибактериальных и противовирусных свойствах металлической меди и ее соединений. Существующие критерии оценки Se-статуса территорий сопоставлены с заболеваемостью населения РФ COVID-19 и ВИЧ. Показано, что в ряде случаев дефицит селена в среде связан с более высокой восприимчивостью к РНК-вирусным инфекциям. Подчеркнута необходимость совершенствования критериев оценки микроэлементного статуса территорий, развития исследований в области геохимической экологии вирусов и их роли в биосфере.

**Ключевые слова:** биологическая роль, вирусные инфекции, геохимическая экология, йод, медь, селен, цинк, COVID-19

**DOI:** 10.31857/S0016752522020042

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с открытием бактериофага как нового проявления живого вещества, В.И. Вернадский писал: “Работы над бактериофагами открывают новые проявления жизни в биосфере. Во-первых, они указывают, что могут существовать организмы, еще более мелкие, чем бактерии, обладающие еще большей геохимической энергией” (Вернадский, 1940). И далее: “Жизнь и здесь достигает своего возможного физического предела”. В данной работе В.И. Вернадский подчеркивает не только важность открытия новых ультрамикрорганизмов, но и их способность участвовать в био-генной миграции вещества.

Другими паразитирующими субстанциями внутри живого мира оказались вирусы. Они были открыты Д.И. Ивановским в 1892 г. при изучении патологии листьев табака — табачной мозаики. Ее причиной оказалась субстанция, проходящая через поры фильтра и обладающая инфекционностью. Дальнейшие исследования показали, что инфекционное начало отличалось от бактерий меньшими размерами (Ивановский, 1892). Это было новое болезнетворное начало, названное

впоследствии Мартином Бейеринком вирусом (Beijerinck, 1898).

По мнению В.М. Жданова, вирусы (царство *Virae*) являются облигатными внутриклеточными паразитами, широко распространенными среди позвоночных и беспозвоночных животных, растений, простейших, грибов, бактерий, архей. У вирусов нет обмена веществ, а поступление энергии происходит за счёт обмена веществ клетки хозяина. Несмотря на мелкий размер (20–400 нм), вирусы являются полноценными организмами, обладая наследственностью в процессе воспроизведения себе подобных, изменчивостью (генетической и фенотипической), и подвергаясь в ходе эволюции естественному отбору. Изменчивость достигается за счёт генных мутаций, в результате рекомбинации, генетической реассортации, под влиянием среды обитания и во взаимодействии с организмом хозяина, а также с другими вирусами (Жданов и др., 2012). Некоторые вирусы насекомых регулируют численность популяций и могут переходить в латентное состояние (Ермакова, Тарасевич, 1968).

Таким образом, микромир включает не только обычные микроорганизмы (бактерии, грибы, актиномицеты) и ультрамикробактерии (Archaea, Actinobacteria, Cyanophyta, Proteobacteria), но и царство *Virae*, широко представленное в биосфере. Численность ультрамикробактерий в почвах весьма велика и составляет десятки и сотни миллионов клеток в 1 г почвы (Лысак и др., 2010).

Несмотря на бурное развитие вирусологии, генетики и молекулярной биологии место вирусов в жизни организмов, экологии, эволюции биосферы и их геохимическая роль изучены недостаточно.

В настоящее время человечество все острее испытывает отрицательное воздействие последствий ускоренного техногенного развития. Результатом техногенеза явились многочисленные экологические проблемы: кислотные дожди, озоновые дыры, загрязнение природной среды вредными химическими элементами и токсичными соединениями, а также дефицит жизненно важных микроэлементов в биогеохимической пищевой цепи, что сопровождается проявлением пандемий и новых, неизвестных ранее вирусных патологий. К таким заболеваниям можно отнести синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД), вирусные гепатиты, болезни Эбола и Коксаки, “бешенство” крупного рогатого скота, а также синдромы и болезни, вызываемые вирусом птичьего гриппа (САРС-1), вирусом Корона (САРС-2) (COVID-19), а также синдром Кавасаки у детей (Jovanović, Ermakov, 2020).

Конкретные механизмы, связывающие глобальные изменения в биосфере с теми или иными болезнями, пока еще не раскрыты, и это значительно затрудняет принятие адекватных мер и синтеза новых эффективных лекарственных препаратов для лечения заболеваний. Вместе с тем, за последние 20 лет наметился определенный прогресс и в этой области.

Данная статья посвящена мало изученной области геохимической экологии - взаимосвязи проявления вирусных патологий и микроэлементозов.

## СЕЛЕН

### *Биологическая роль селена*

Многочисленные исследования показывают, что один из химических элементов, вернее его недостаток в питании человека играет критическую роль в развитии самых опасных болезней нашего времени. Этим микроэлементом является Se (Ермаков, Ковальский, 1974; Голубкина, Папазян, 2006; Combs, 2015).

История изучения биологической роли Se включает 3 периода. До 1957 г. Se и его соединения считали исключительно токсичными для организмов. Причина этого – массовые отравления

скота в некоторых районах Великой равнины США. Следующим этапом интереса к Se является открытие К. Шварца и С. Фольца в 1957 г. о предотвращении развития некроза печени крыс и экссудативного диатеза цыплят очень низкими дозами селенита натрия. Это послужило началом использования соединений Se в терапии беломышечной болезни животных и других заболеваний (Schwarz, Foltz, 1957).

Третий этап – открытие селенсодержащего фермента глутатионпероксидазы, регулирующего антиоксидантное состояние организма и выявление обширных территорий с недостатком Se в среде, кормах и продуктах питания (Ермаков, Jovanović, 2010; Голубкина и др., 2017). Тем не менее, биохимические функции Se у животных и человека не были известны до 1973 г. В 1973 г. почти одновременно Дж. Ротрак и соавторами (Rotruck et al., 1973), а также группа немецких ученых под руководством Л. Флэч (Flohe et al., 1973) продемонстрировали, что Se входит в состав молекулы ранее известного фермента глутатионпероксидазы (GPx), который, подобно каталазе, защищает мембраны эритроцитов от окисления, разрушая перекись водорода.

Дефицит Se в среде был установлен практически одновременно в 60-е гг. прошлого столетия в Новой Зеландии, Австралии, США и Восточном Забайкалье (Ermakov, Jovanovic, 2010a). С недостатком Se в среде и продуктах питания связывают более 30 патологий животных и человека, включая эндокринные, сердечно-сосудистые и опухолевые заболевания (Ермаков и др., 2018).

Современный интерес к биологическому значению Se не ослабевает, его физиологические и биохимические функции четко определены, но создание и внедрение новых эффективных и безопасных препаратов протекает медленно, несмотря на массу апробированных средств.

В настоящее время доказано наличие целого семейства селенсодержащих глутатионпероксидаз, которые могут действовать и против различных органических гидропероксидов в самых различных клетках животных. Обнаружено около 30 селенопротеинов, каждый из которых играет немаловажную роль в клеточной биохимии (Turner, Finch, 1991).

Селенопротеинами, помимо Se-глутатионпероксидаз, являются три деиодиназы, несколько тиоредоксинредуктаз, селенофосфатсинтетаза 2, селенопротеин P, W, T, M, R и ряд других биологически активных селенопротеинов, функция которых пока недостаточно изучена. Ряд Se-белков содержит селенидный лиганд к молибдоптериновому кофактору никотинатдегидрогеназы и скантиндегидрогеназы. Se также может включаться в состав модифицированных азотистых оснований в тРНК (в виде 2-селено-5-метиламинометил-

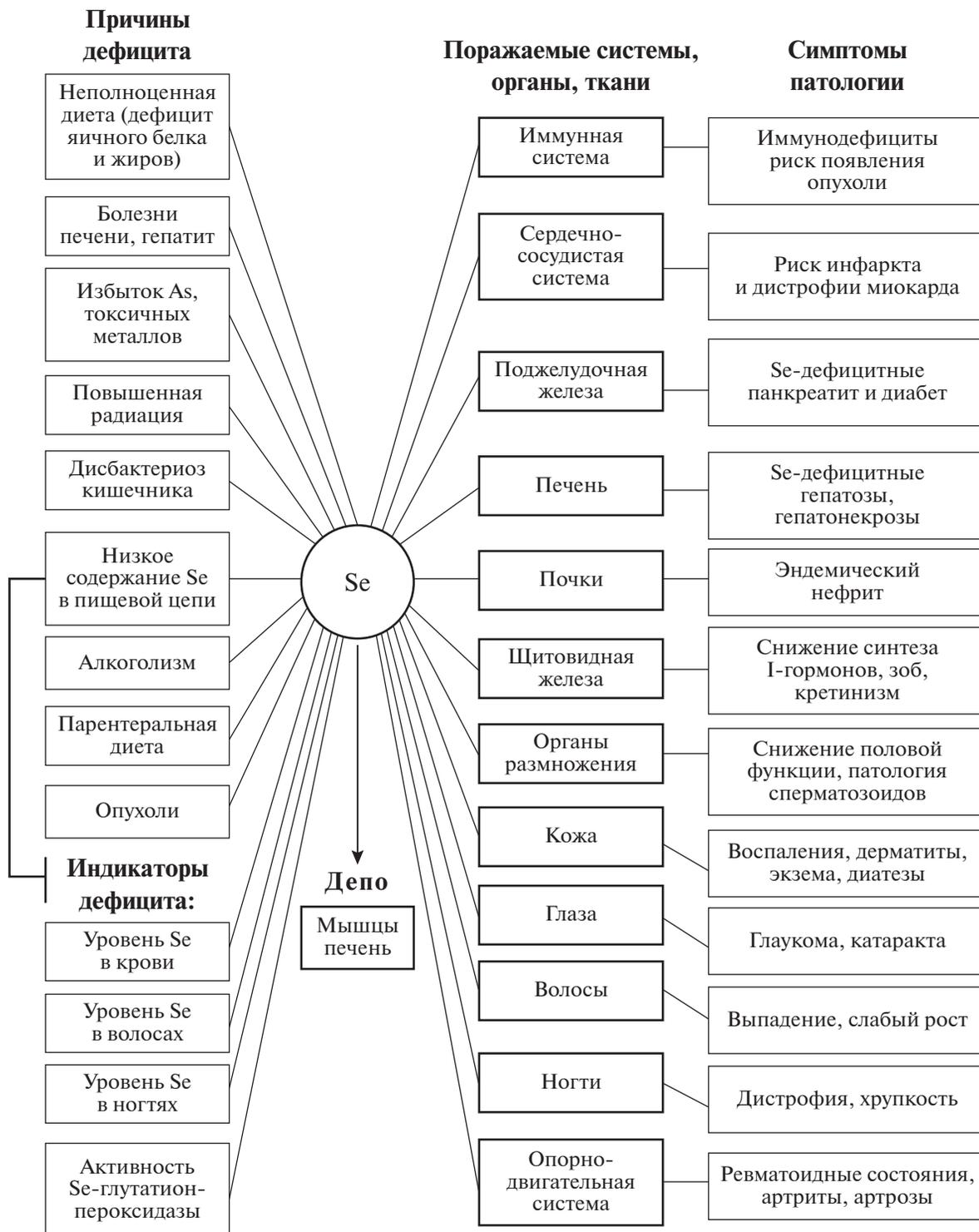


Рис. 1. Влияние дефицита Se на здоровье человека.

уридина) (Arthur, 2000; Patching, Gardiner, 1999; Behne, Reriakopoulos, 2001) (рис. 1).

Se необходим для роста клеток организма (Levander, Beck, 1999). Например, культуры иммунных и нервных клеток растут на бессыворо-

точных средах только при добавлении селена, инсулина и трансферрина. Наиболее существенными биологическими функциями соединений Se являются: антиоксидантная, мембранопротекторная, иммунорегулирующая, эндокринная и антимуtagenная.

*Значение селена в профилактике  
и лечении вирусных заболеваний*

Представляет интерес связь недостатка микроэлементов с этиологией вирусных заболеваний (Гусейнов, Сафаров, 2007). Так, установлена трансформация невирулентного РНК-ового вируса Коксаки типа В3 (CVB3/0) в вирулентный у мышей при содержании их на рационе с недостатком селена в результате необратимой мутации, связанной с видоизменением структуры генома (Beck et al., 1995; Levander, Beck, 1999). По-видимому, это имеет непосредственное отношение к миопатии – эндемической болезни Кешана, распространенной в районах КНР и РФ с недостатком селена в среде (Ermaikov, Jovanović, 2010a).

Установлены определенные микроэлементные взаимодействия хозяин-паразит, хозяин-микроорганизмы. Известно, что организм человека и животных аккумулирует необходимые микроэлементы, такие как Fe, Mn, Cu и Zn, с конкретными соединениями (включая белки) и используя в процессе борьбы с патогеном. Таким образом, пул микроэлементов отражается на устойчивости к инфекции. Статус Se также может влиять на взаимодействие хозяин-патоген, но патогены обладают механизмами противодействия этой защитной способности хозяина. Как микроорганизмы, так и паразиты (гельминты) весьма устойчивы к воздействию особо высоких и, следовательно, токсичных уровней ионов металлов (Gabrashanska et al., 2016). Вторичный защитный механизм обусловлен продуцированием иммунными клетками хозяина реактивного кислорода и азота, что может привести к повреждению клеток тканей и органов хозяина. Кроме того, газотрансммиттеры оксида азота (оксидант) и оксида углерода косвенно участвуют в других метаболических процессах, связанных с реализацией иммунного ответа.

Доказательства важной роли Se в возникновении и развитии СПИДа получены в ряде исследований. Вначале было замечено, что распространение СПИДа географически связано с областями низкого содержания Se в почвах. В Африке в селенодефицитных областях инфекция ВИЧ приобрела пандемический характер, и от СПИДа страдает свыше четверти населения (Гусейнов, Сафаров, 2007).

При пониженном уровне Se наблюдается повышенная смертность от СПИДа. Исследования, проведенные Э. Тэйлором, также показывают, что СПИД, саркома Карпоши и другие раковые образования более распространены в областях с селенодефицитными почвами, и что это справедливо, по-видимому, не только применительно к Африке, но и к распространению СПИДа во всем мире (Taylor, 1997; Taylor et al., 2000).

Дефицит Se в значительной мере влияет на выживание пациентов, зараженных ВИЧ. Об этом впервые сообщила группа исследователей, возглавляемая Марианной К. Баум из Университета Майами, США. Было обнаружено, что зараженные ВИЧ-1 пациенты с дефицитом Se, умирают от связанных с ВИЧ причин в 20 раз чаще, чем пациенты с адекватными уровнями селена. Из всех исследованных веществ Se имел наиболее сильно выраженный сдерживающий эффект на число смертельных исходов при заболевании СПИД. Авторы предположили, что взаимосвязь между дефицитом Se и смертностью при СПИД связана с ролью Se, как антиоксиданта и/или его воздействием на регуляцию активности генов в ответ на ВИЧ-инфекцию (Urban, Jarstrand, 1986; Turner, Finch, 1991; Taylor et al., 1997a; Zhao et al., 2000).

Е. Тэйлор предположил, что важную роль в регулировании проявления ВИЧ, должны играть селенопротеины, а именно, глутатионпероксидаза. Он предложил новый вирусный механизм, согласно которому ВИЧ вызывает снижение уровня Se в организме, ускоряя прогрессирование болезни: в то время как нормальный уровень Se, возможно, предотвращает размножение вируса, что отражается на ослаблении развития болезни (Taylor et al., 1997b). Впоследствии, чтобы доказать, что часть генома ВИЧ-1 действительно кодирует селеноэнзим глутатионпероксидазу млекопитающих, Е. Тэйлор и соавторы клонировали этот гипотетический ВИЧ-1 ген и инъецировали его в почечные клетки собаки и клетки МСР7 (Taylor, 1997; Taylor et al., 1997a). В обоих случаях в клетках, приобретших ген ВИЧ-1, сильно увеличился синтез селеноэнзима глутатионпероксидазы. Это убедительно доказывает, что ВИЧ-1 (и вероятно также ВИЧ-2, вирус Коксаки В, вирусы гепатитов В и С) способны производить глутатионпероксидазу для своих функций. В свете этих данных, казалось бы, логично ожидать, что инфекции от них будут минимальными в регионах с высоким содержанием Se. Однако в действительности появились многочисленные свидетельства обратного – высокое диетическое потребление Se приводит к большей устойчивости организма ко всем указанным вирусам (Clark et al., 1986; Combs, Gray, 1998).

Сравнивая данные по заболеваемости ВИЧ в РФ (Коронавирус, 2020), Se-статусу регионов России (Ermaikov, 2001) и среднему содержанию Se в зерне (Голубкина и др., 2017) и сыворотке крови жителей страны (Голубкина и др., 2017; Голубкина, Папазян, 2006), не было установлено существенной корреляции. Так, для 20 субъектов РФ коэффициент корреляции между заболеваемостью ВИЧ (% заболеваемости от всего населения субъектов РФ), балльной оценкой статуса Se и средней концентрацией Se в зерне оказалось слабой ( $r = -0.340$  и  $-0.288$ , соответственно). Связи

между заболеваемостью и средним содержанием Se в сыворотке крови не выявлено ( $r = -0.01$ ).

Для взрослых и детей, болеющих СПИДом, характерны как резкий недостаток Se в плазме крови, так и сниженное число Т-хелперов или CD4 клеток, а известно, что эти лимфоциты являются основной мишенью действия ВИЧ. Г. Фостер (Foster, 2002) утверждает, что падение уровня Se вызывает сокращение CD4 клеток, что, в свою очередь, вызывает снижение Se в сыворотке крови.

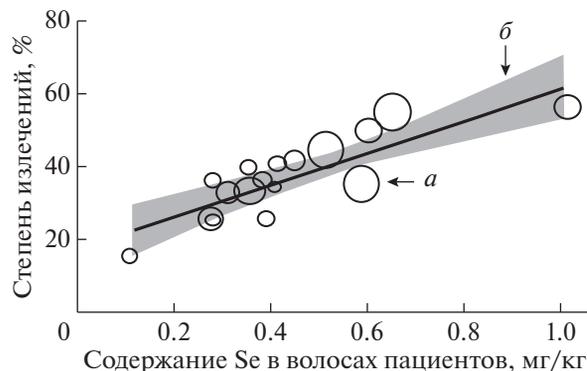
Г. Фостер (Foster, 2002) отмечает, что и некоторые другие вирусы, подобно ВИЧ, снижают содержание Se, причем их геном также содержит ген человеческого фермента глутатионпероксидазы, что позволяет вирусу неограниченно размножаться, истощая глутатион организма хозяина, который является ингибитором обратной транскриптазы – фермента, необходимого для репликации вируса. Эта группа вирусов включала ВИЧ-1 и ВИЧ-2, а также, вирус Коксаки В и вирусы гепатитов В и С (Beck et al., 1995; Taylor, 1997; Levander, Beck, 1999; Foster, 2002; Гусейнов, Сафиров, 2007).

Биологическая роль Se неоднократно подчеркивалась при изучении вирусных инфекций, обусловленных COVID-19 (Mehri, Marjan, 2013). Так, ученые университета Суррея (КНР) установили достоверную корреляцию между содержанием Se в рационе и процентом выздоровления или летальных исходов пациентов с болезнью COVID-19. В провинциях с высоким содержанием Se в почве наблюдалась меньшая смертность от коронавируса COVID-19 по сравнению с районами, где наблюдается дефицит этого микроэлемента (Zhang, Liu, 2020; Zhang et al., 2020) (рис. 2).

Недостаток Se в рационе больных COVID-19 способствует мутациям, репликации и вирулентности РНК-вирусов. Соединения Se полезны для восстановления антиоксидантной способности хозяина, снижения апоптоза и повреждения эндотелиальных клеток, а также агрегации тромбоцитов. Кроме того, по-видимому, низкий статус Se является распространенным явлением в условиях риска развития тяжелой формы COVID-19, особенно у пожилых людей (Hiffler, Rakotoambinina, 2020).

*Экологические причины дефицита селена*

Общепризнано, что наиболее сильно загрязняет воздух промышленное производство – сжигание углеводородов для нужд энергетики (образование золы), а также выхлопные выбросы различных двигателей, в том числе, автомобилей, самолетов, мотоциклов. Снижение уровня Se в сыворотке крови можно наблюдать у жителей крупных промышленных городов и работников



**Рис. 2.** Корреляция между частотой излечения COVID-19 в 17 городах за пределами Хубэя, Китай, 18 февраля 2020 г. и селеновым статусом городского населения (концентрация селена в волосах) анализировалась с использованием взвешенной линейной регрессии (среднее значение  $\pm$  SD =  $35.5 + 11.1$ ,  $R^2 = 0.72$ ,  $F$ -тест  $P < 0.0001$ ). Каждая точка данных представляет собой степень излечения, рассчитанную как число вылеченных пациентов, деленное на число подтвержденных случаев, выраженное в процентах. Размер маркера пропорционален количеству случаев. ■ 95% Ди; — подобранные значения; O – степень излечения (Zhang et al., 2020).

химической промышленности (Голубкина и др., 2017).

В целом, три главных фактора вносят вклад в дефицит Se в почве. Кислотные дожди, вызванные большими количествами серы и азота в воздухе изменяют способность почвы связывать биологически активные химические элементы. Изменение баланса pH увеличивает биодоступность одних химических элементов (в основном токсичных) и уменьшает биодоступность других – таких, как Se, Zn, Mg. Подкисление почв и природных вод понижает содержание Se и Zn в глобальной цепи питания, что, вероятно, может оказать влияние на рост числа раковых заболеваний, СПИДа и COVID-19.

В целом, уровень содержания Se в биогеохимической пищевой цепи связан с проявлением эндемических Se-дефицитных патологий. Существенная роль в снижении экологического статуса Se в биосфере принадлежит техногенной составляющей. В частности, в условиях интенсивного использования фосфорсодержащих удобрений и экстенсивного земледелия снижается усвоение микроэлемента растениями (Ермаков, 2012; Голубкина и др., 2017). Se-дефицитное состояние усугубляется избытком As и тяжелых металлов (антагонистов Se), поступающих в ландшафты в результате разработки многочисленных полиметаллических месторождений и других техногенных процессов (Ermakov, Jovanovic, 2010a; Бигалиев, 2018; Radosavljević et al., 2018). Повышение кислотности почвы влияет на качество почвы, что приводит к увеличению подвижности ионов тяжелых металлов и алюминия. Это увеличивает



Рис. 3. Технологии коррекции селенодефицита.

скорость выщелачивания ионов тяжелых металлов из почвы и их поглощения корневой системой растений. Интенсивность поглощения тяжелых металлов растениями зависит не только от содержания металлов в почве, но и от взаимодействия с ионами других металлов. В связи с повышением кислотности почвы происходит увеличение подвижности и миграция микроэлементов из почв и закисление природных вод (Моисеенко, 2009).

Таким образом, снижается питательная ценность сначала растительных культур, а затем и пищевых продуктов. Пищевые цепи содержат все меньше биологически важных химических элементов.

Полагают, что при ухудшении экологической обстановки, недостатке белка и витаминов в рационе питания человека, а также при дефиците необходимых макро- и микроэлементов в продуктах питания, происходит снижение Se статуса

населения на фоне общего ослабления иммунитета (Keen, Gershwin, 1990).

Роль пищевых добавок в предотвращении и лечении болезни очевидна. Люк Монтанье (Montagnier, 1999) утверждает, что СПИД характеризуется устойчивым окислительным дисбалансом и уменьшением уровня глутатиона в крови пациентов. Это усиливает окислительный стресс. Ученый полагает, что антиоксиданты полезны для подавления репликации вируса и апоптоза у пациентов со СПИДом.

С целью коррекции Se-дефицитных состояний и повышения иммунитета используют различные препараты Se в составе поливитаминов и биологически активных добавок (БАД) (рис. 3). При этом наиболее эффективным является селенит натрия, несмотря на его очевидную токсичность (Галочкин, Галочкина, 2011). Селенит натрия, но не селенат, может окислять SH-группы в дисульфидной изомеразе вирусного белка, что делает неспособным вирус проникать через здо-

ровую клеточную мембрану (Kieliszek, Lipinski, 2020). В терапии вирусных патологий используют и другие антиоксиданты (витамин Е, кверцетин, розмариновая кислота и лютеолин) в сочетании с противовирусными, антибактериальными и иммуномодулирующими средствами (Крылова, и др., 2016; Magagnoli et al., 2020; Zhang, Lie, 2020; Zhang et al., 2020; Yao et al., 2020).

### *COVID-19 в России и селеновый статус*

Для оценки связи вирусной пандемии и Se-статуса использовали информацию по заболеваемости ковидом-19 на территории России от 05.06.2020 г. (Коронавирус, 2020) и от 29.01.2021 г. (Коронавирус, 2021). Бальная оценка экологического статуса различных регионов РФ проводилась по разработанной ранее схеме (Ermakov, 2001), учитывая, содержание Se в травянистых растениях (укосы), в поверхностных и подземных водах, годовое количество осадков и распространение беломышечной болезни сельскохозяйственных животных. Число баллов по регионам изменялось от 9 до 40. Кроме того, заболеваемость COVID-19 сравнивалась со средней концентрацией Se в сыворотке крови жителей РФ по существующим данным (Голубкина и др., 2017; Голубкина, Папазян, 2006).

Ряды чисел включали 52 административные единицы. Результаты исследований по связи степени заболеваемости COVID-19 за 05.09.2020 г. с использованием программы Ms-Excel 2013, показали слабую отрицательную связь проявления патологии с Se-статусом территорий. Коэффициент корреляции между заболеваемостью ковидом-19 жителей России и статусом оказался равным — 0.362. При этом связи между заболеваемостью и содержанием Se в сыворотке крови не наблюдалось ( $r = +0.049$ ).

Сопоставление заболеваемости населения в 52 субъектах РФ по данным на 29.01.2021 г. (Коронавирус, 2021) с Se-статусом позволило выявить явную отрицательную корреляцию ( $r = -0.726$ ). Однако между заболеваемостью COVID-19 (число случаев на 1000 жителей РФ) и средним содержанием Se в сыворотке крови корреляция была слабой ( $r = -0.344$ ) (рис. 4). Она оказалась слабой и при сопоставлении заболеваемости со средним содержанием Se в зерне ( $r = -0.165$ ) (Голубкина и др., 2017).

Отсутствие связи между проявлением вирусной патологии и концентрацией Se в сыворотке крови, по-видимому, связано с тем, что содержание Se в крови человека и животных варьирует в зависимости от пищевого статуса микроэлемента. Se-статус, как интегральный параметр, отражающий уровень содержания Se в среде, более консервативен. Он соответствует более суще-

ственной части суточного потребления Se, зависящего от содержания микроэлемента в среде (местные сельскохозяйственные продукты, вода). В этом случае на Se-статус определенное влияние оказывает неконтролируемое потребление его в организм человека за счет продуктов, импортируемых из других регионов и государств. Тем не менее, Se-статус изменяется меньше, чем концентрация микроэлемента в крови.

Следует отметить, что Se статус в рамках административных единиц может быть весьма пестрым. В пределах относительно нормальных по уровню селена территорий могут встречаться участки с очень низким или даже повышенным содержанием селена в биогеохимических пищевых цепях. Подобная ситуация характерна для Красноярского края, Челябинской области, Хабаровского края, Карелии, Тувы (Ermakov, Ковальский, 1974; Ermakov, Jovanovic, 2010; Голубкина и др., 2017).

Различие полученных результатов оценки связи вирусной патологии с Se-статусом в 2020 и 2021 гг., по-видимому, связано с характером распространения пандемии и ростом заболеваемости в 2021 г.

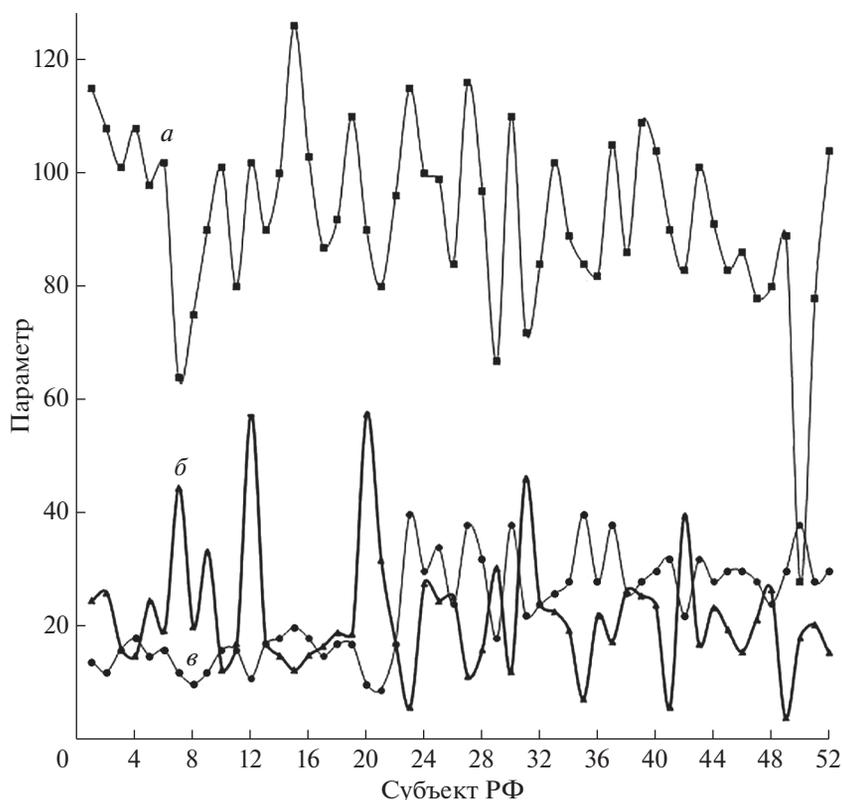
Следует заметить, что для оценки соотношения между заболеваемостью и Se-статусом более рационально использовать известный биогеохимический индикатор — содержание микроэлемента в волосяном покрове животных и волосах человека. Именно этим воспользовались китайские ученые (Zhang et al., 2020). При этом биоматериал был получен непосредственно у больных пациентов. Заметим, что при диагностике Se-микроэлементозов у сельскохозяйственных животных этот метод оказался успешным (Ermakov, Usenko, 2004). Однако применение данного маркера для диагностики недостаточности Se в организме человека сдерживается недостаточностью систематизированных данных.

## ЦИНК

### *Биологическая роль цинка*

Цинк — жизненно важный микроэлемент для всех организмов (Риш, 2003; Chasapsis et al., 2012; Ermakov и др., 2018). Он не только присутствует в растениях, животных и организме человека, но и участвует в реализации жизненно важных функций, отраженных на рис. 5. Млекопитающие умеренно поддерживают пул Zn за счет регуляции его всасывания в кишечнике, взаимодействия с глутатионом и металлопротеинами. Именно избыток Zn в клеточном цитозоле индуцирует синтез металлотионеинов, обеспечивая его относительный гомеостаз (Gibson, Ferguson, 1998).

Если токсическое действие избытка цинка в организме встречается крайне редко, то дефицит этого микроэлемента наблюдается часто. К пато-



**Рис. 4.** Соотношение числа жителей России, заболевших COVID-19 (*a*), средней концентрации селена в сыворотке крови человека (*б*) и бальной оценки селенового статуса Se субъектов РФ (*в*). 1 – Московская обл., 2 – Нижегородская обл., 3 – Свердловская обл., 4 – Ростовская обл., 5 – Воронежская обл., 6 – Красноярский край, 7 – Архангельская обл., 8 – Иркутская обл., 9 – Хабаровский край, 10 – Челябинская обл., 11 – Вологодская обл., 12 – Мурманская обл., 13 – Саратовская обл., 14 – Ставропольский край, 15 – Самарская обл., 16 – Пермский край, 17 – Алтайский край, 18 – Омская обл., 19 – Приморский край, 20 – Республика Карелия, 21 – Забайкальский край, 22 – Оренбургская область, 23 – Краснодарский край, 24 – Вологодская обл., 25 – Пензенская обл., 26 – Кировская обл., 27 – Новосибирская обл., 28 – Ленинградская обл., 29 – Республика Бурятия, 30 – Кемеровская обл., 31 – Псковская обл., 32 – Брянская обл., 33 – Тверская обл., 34 – Тульская обл., 35 – Тюменская обл., 36 – Ярославская обл., 37 – Белгородская обл., 38 – Ивановская обл., 39 – Калужская обл., 40 – Астраханская обл., 41 – Республика Башкортостан, 42 – Новгородская обл., 43 – Владимирская обл., 44 – Смоленская обл., 45 – Рязанская обл., 46 – Чувашская Республика, 47 – Кабардино-Балкарская Республика, 48 – Костромская обл., 49 – Республика Татарстан, 50 – Курганская обл., 51 – Республика Северная Осетия-Алания, 52 – Республика Марий Эл.

логиям, связанным с недостатком Zn в среде и продуктах питания относят ряд гормональных заболеваний, задержку роста, анорексию, патологии кожи, расстройства функций воспроизведения, пищеварения, алкоголизм, серповидноклеточную анемию, почечную недостаточность, ряд заболеваний печени, болезнь Крона и желудочно-кишечные расстройства.

Дефицит Zn может возникать в результате недостаточного употребления продуктов, содержащих микроэлемент, или недостаточного всасывания в кишечнике. Большинство продуктов, богатых Zn, имеют животное происхождение. Пищевая клетчатка и фитаты, входящие в состав таких продуктов питания, как злаки и бобовые, связываются с Zn и ухудшают его всасывание (Ruel et al., 1997). Дети с симптомами дефицита Zn подвержены повышенному риску задержки роста и раз-

витию диареи, а также таких респираторных заболеваний, как острые инфекции нижних дыхательных путей (Black, 2003). Результаты ряда исследований позволяют предположить, что назначение Zn может снижать число случаев и степень тяжести бронхолита и пневмонии у детей (Aggarwal et al., 2007).

Особую роль Zn играет в процессах, связанных с иммунитетом и блокированием бактериальных и вирусных патологий (Keen, Gershwin, 1990; Tang et al., 1996). Полагают, что Zn снижает восприимчивость к острым инфекциям нижних дыхательных путей, поскольку регулирует различные функции иммунной системы, включая защиту целостности клеток дыхательных путей при воспалении или повреждении легких (Бао, Knoell, 2006). Благоприятные последствия приема препаратов Zn были установлены в Южной Азии, где

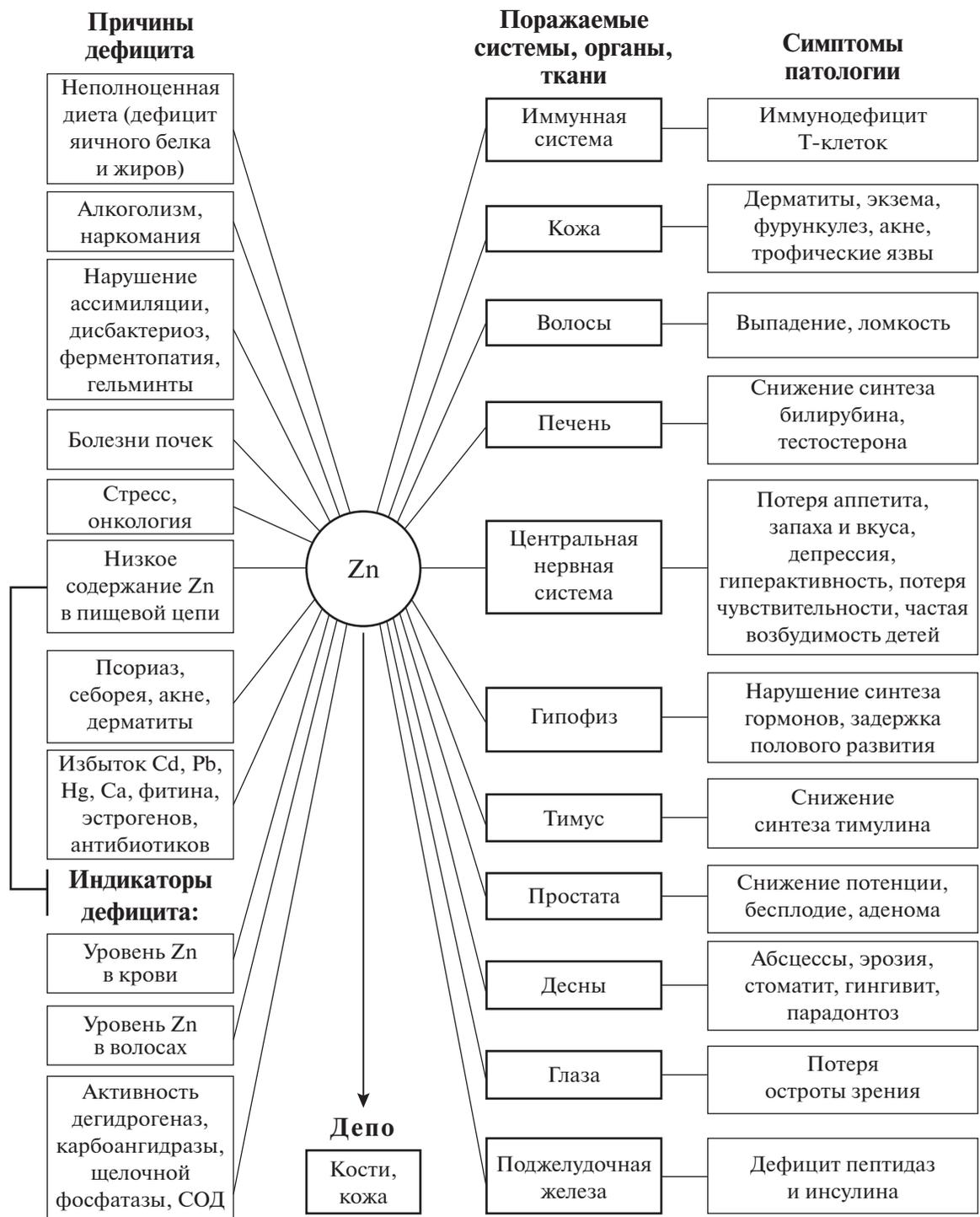


Рис. 5. Влияние дефицита Zn на здоровье человека.

детям назначали не менее 70 мг Zn в неделю. В ходе других экспериментов было показано, что назначение Zn снижает распространение пневмонии (Haider et al., 2006). Однако обобщение результатов опытов по применению препаратов Zn при лечении острых инфекций нижних дыхательных путей, включая пневмонию, показало неодно-

значность терапевтического эффекта (Turner et al., 2000; Takkuoche, 2002; Brooks et al., 2005).

Известно, что Zn участвует в передаче генетической информации практически на всех ее этапах. Он является незаменимым компонентом свыше 20 ДНК- и РНК-полимераз и может сам

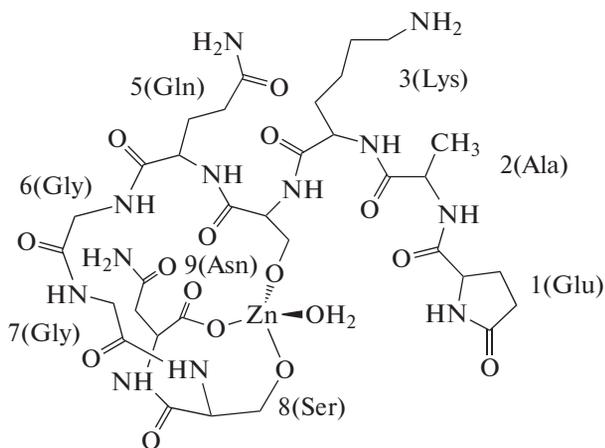


Рис. 6. Связывание  $Zn^{2+}$  в тимулине (активная форма тимулина) (Dardenne, Jean-Marie, 1994).

функционировать в качестве неэнзиматической полимеразы *in vitro*. Zn входит также в состав свыше 200 содержащих “цинковые пальцы” белков, регулирующих генетические процессы и выполняющих в большинстве случаев функцию факторов активации транскрипции. Эта функция заключается обычно в том, что Zn пальцы, узнавая определенные последовательности ДНК, обеспечивают связывание с ними специфических регуляторных белков. Zn является также компонентом аминоксил-тРНК-синтетаз и фактора трансляции EF-1 (Dardenne, Jean-Marie, 1994; Rink, Kirchner, 2000; Риш, 2003).

Необходимость Zn для иммунной системы была известна на протяжении десятилетий. Недостаток Zn часто сочетается с иммунодефицитом (Rink, Kirchner, 2000). Как правило, различают общее влияние Zn на клеточный цикл и пролиферацию и специфическое воздействие на клетки иммунной системы (Dardenne, Jean-Marie, 1994). Установлено снижение количества Т-клеток вследствие атрофии тимуса, вызванной снижением синтеза тимулина – гормона тимуса, который активен в его Zn-связанном состоянии (рис. 6).

Тимулин участвует в дифференциации Т-клеток. Влияние дефицита Zn на систему В-лимфоцитов является менее выраженным. Количество моноцитов/макрофагов и дендритных клетках увеличивается при дефиците Zn, поскольку дефицит Zn способствует дифференциации миелоидных клеток в моноцитах/макрофагах, а также в дендритных клетках созревания. При этом дифференциация нейтрофилов не зависит от Zn дефицита (Render et al., 2015).

Принципиальная клиническая особенность острого дефицита Zn у человека – задержка роста. Она также приводит к нарушению иммунной системы, к аллергии, потере запаха и вкуса, выпадению

волос, белым пятнам под ногтями, к болезням кожных покровов и нарушению сна (рис. 6). Последствия маргинального или слабого дефицита Zn менее очевидны и могут быть легко преодолены. Снижение темпов роста и ослабление устойчивости к инфекции часто являются единственными проявлениями слабого дефицита цинка у человека.

Симптомы токсичности возникают при повышенном потреблении Zn (4–8 г) и могут нанести вред иммунной системе. Кроме того, было показано, что длительное воздействие высоких доз потребления Zn приводит к нарушению обмена веществ и других микроэлементов. Как правило, при избытке Zn в организме может возникнуть дефицит Cu (Chan et al., 1998).

Взаимодействие Zn, вызванное высоким потреблением Fe, усиливается при увеличении потребления аскорбиновой кислоты. Отрицательное воздействие Zn на усвоение Fe наблюдается при соотношении Fe : Zn 2 : 1. Всасывание Fe снижается при недостатке витамина С и избытке фитата в рационе. Возможно, антагонизм зависит не от общего уровня Fe, а от доли Fe, присутствующего в окисленной или восстановленной форме (Sandstrom, 1985). При лечении сердечно-сосудистых заболеваний наблюдается синергизм Se и Zn (Gač et al., 2020). Однако, большие дозы Zn, назначаемые взрослым пациентам, приводили к гипокупремии (Prasad et al., 1978).

Необходимо отметить, что Zn и Fe присутствуют в организме млекопитающих практически в одних и тех же количествах. Кроме того, потребление Zn не должно превышать 100 мг/сут. Потребление Fe в больших количествах может привести к тошноте, диарее, головокружению, сонливости и галлюцинациям (Mehri, Marjan, 2013).

Основные источники Zn: красное мясо, птица, рыба, зерновые, орехи, яйца и семена. Зеленые листовые овощи и фрукты являются слабыми источниками Zn из-за высокого содержания воды (Ермаков и др., 2018).

Полагают, что канцерогенное действие тяжелых металлов, замещающих Zn в факторах транскрипции, объясняется генерированием свободных радикалов, повреждающих ДНК. В настоящее время ведется конструирование искусственных факторов транскрипции с Zn пальцами, распознающими известные последовательности ДНК (ТАТА-бокс и сайт связывания p53) или синтетических олигонуклеотидов длиной 18–27 нуклеотидных остатков. Создание искусственных факторов транскрипции, позволяющих адресно регулировать экспрессию определенных генов, открывает принципиально новые подходы в области молекулярно-генетических исследований и лечении широкого круга заболеваний, включая рак (Риш, 2003; Chasapis et al., 2012).

### Цинк и вирусы

Zn модулирует противовирусный и антибактериальный иммунитет и влияет на воспалительные реакции в организме человека и животных. Несмотря на отсутствие широких клинических исследований, существуют данные о том, что модуляция цинкового статуса может быть важной при COVID-19. Так, опыты *in vitro* показывают, что  $Zn^{2+}$  обладает противовирусной активностью за счет ингибирования РНК-полимеразы SARS-CoV-2. Этот эффект может лежать в основе терапевтической эффективности хлорохина, известного как ионофор Zn. Косвенные данные также указывают на то, что  $Zn^{2+}$  может снижать активность ангиотензин-превращающего фермента 2 (ACE2), являющегося рецептором для вируса SARS-CoV-2 (Пиш, 2003; Chasapis et al., 2012). Усиление противовирусных иммунных реакций, активируемых Zn, может происходить в результате повышения синтеза некоторых компонентов интерферона. При этом Zn, обладая противовоспалительной активностью, в ряде случаев способствует снижению развития бактериальной инфекции. Благодаря своим иммуностимулирующим свойствам, Zn входит в число БАД, используемых при ОРВИ.

В связи с возникшей пандемией, вызванной коронавирусом COVID-19, соединения Zn и Se в сочетании с другими препаратами (хлорохин, гидроксихлорохин) проходят испытания в ряде стран для снижения патологических проявлений заболевания. Ученые подчеркивают, что комбинация Zn и транспортной молекулы, содержащей Zn, облегчает проникновение его в клетки, эффективно подавляя репликацию РНК-вирусов (Te Velthuis et al., 2010). Представляет интерес комбинация соединений Zn с флавоноидами (квертицин). По-видимому, в данном случае усиливается антиоксидантное действие препаратов при развитии патологий, обусловленных как бактериями, так и вирусами. Однако существуют неоднозначные заключения (Magagnoli et al., 2020).

### МЕДЬ

#### Биологическая роль меди

Недостаток Cu, изменяя активность многих ферментов, вызывает значительные нарушения процессов обмена веществ, например, обмена липидов (снижение количества сфингомиелина и ацетальфосфатидов в белом веществе головного и спинного мозга, нарушение миелинизации центральной нервной системы), хромопротеидов (падение концентрации гемоглобина, частично в связи с задержкой созревания эритроцитов и уменьшения продолжительности их жизни), синтеза эластина и коллагена (повреждение соединительной ткани, разрыв аорты и сердечных сосу-

дов), пуринового обмена (возможно повышение активности ксантиноксидазы, образования мочевой кислоты, активности уратоксидазы), угнетение окисления большинства субстратов цикла трикарбоновых кислот (цитрата, малата,  $\alpha$ -кетоглутарата, пирувата и других (Kovalskii, 1977; Ермаков и др., 2018).

Снижение функции окислительных ферментов при недостатке Cu вызывает нарушение многих процессов обмена веществ. Организм животного вовлекается в порочный круг взаимосвязанных реакций, что приводит к возникновению эндемического заболевания атаксии, поражающей овец, особенно новорожденных ягнят, крупный рогатый скот, буйволов. При этом в головном и спинном мозге образуются полости за счет ослабления синтеза сфингомиелина и ацетальфосфатидов, а также благодаря понижению окислительных процессов, снижения окисления сульфгидрильных групп нейрокератина в дисульфидные, что открывает доступ к тканевым проеолитическим ферментам (табл. 1)

У новорожденных ягнят развиваются тяжелые, необратимые морфологические изменения в нервной системе: полушария напряжены, извилины сглажены, белое вещество головного мозга набухает, в нем обнаруживаются полости. Наблюдается повреждение сосудов мозга (нарушение проницаемости стенок, застой, дистония). На этой почве также могут образовываться полости и отек мозга, что нарушает тканевое дыхание. Отмечается комбинированное поражение двигательных и чувствительных путей. При гистологическом исследовании периферической нервной системы обнаружены дистрофические и некробиотические изменения спинальных ганглиев, периферических нервных стволов и их разветвлений в мышцах. Нарушение обмена меди и окислительных процессов в тканях центральной нервной системы, а также патолого-морфологические изменения в них отражают клинические симптомы эндемической атаксии: при стоянии ягнят неустойчивость задней части туловища, при ходьбе — некоординированность движений, судороги, параличи (Гиреев, 1968).

Гомеостаз Cu регулируется сложной системой транспортеров Cu и белков-шаперонов. Медная недостаточность — это преимущественное нарушение синтеза окислительных ферментов. Благодаря этому происходит вовлечение в патологический процесс многих обменных процессов, весь организм охватывается заболеванием. Эндемия поражает 1—27% (максимум 46%) всего поголовья овец, а смертность достигает 70—80% от числа заболевших. Введение в организм солей меди может предупредить развитие болезни (Anke et al., 1996).

**Таблица 1.** Физиолого-биохимическая характеристика меди

Открытие необходимости	Hart et al. (1928)
Биологическое значение	Цитохром-С-оксидаза, церулоплазмин, супероксиддисмутаза, тирозиназа, лизидоксидаза, моноаминоксидаза
Всасывание	>20% от поступаемого количества в желудке и тонком отделе кишечника
Выделение	С желчью и мочой, видовая специфичность
Антагонисты	S, Mo, Cd, Pb, Fe, P, Ca, Ag, витамин С, фруктоза
Минимальная потребность	Животные с однокамерным желудком – 4 мг/кг сухого корма; жвачные – 8 мг/кг сухого вещества; человек – <1 мг/день; рекомендация для взрослых – 1 мг/день
Симптомы недостаточности	Снижение потребления кормов, замедление роста, анемия, ранняя смертность эмбрионов, абортывание плода, отек, атаксия, изменения скелета, изменения сосудов, депигментация волос, нарушение синтеза кератина, нервные расстройства, нарушение синтеза миелина, нерегулярные продолжительные интервалы течки, диарея, ослабление иммунной системы
Индикаторные органы	Головной мозг, печень, сыворотка крови, волосы
Области недостаточности	Заболоченные участки, торфяные массивы, участки песчаного делювия, граниты
Избыток	Чрезвычайно чувствительны овцы: 15 мг/кг сухого рациона; крупный рогатый скот – 100 мг/кг сухого корма; свиньи – >250 мг/кг сухого рациона
Генетические дефекты	Синдром Menke (Cu-недостаточность), болезнь индийских детей, наследственная медная интоксикация (болезнь Willson)

С другой стороны, существуют патологии животных, связанные с избытком Cu в кормах и среде (Bath, 1979). Это различные формы “медной желтухи” (энзоотической желтухи). При избытке Cu происходит ее аккумуляция в печени с последующим внезапным разрушением эритроцитов и резким повышением концентрации билирубина. Заболевание является хроническим и характеризуется высоким внезапным летальным исходом, желтухой, анемией, гемоглобинией, гемоглобинурией, метгемоглобинией и глубокой пигментацией почек. При этом концентрация Cu у павших животных (овец) повышается до 700 мкг/г. С профилактической целью эффективны соли молибдена (Rish, 2001; Harr et al., 2002). Соединения Cu в высоких концентрациях токсичны также для некоторых гидробионтов, растений и микроорганизмов (Моисеенко, 2009).

Токсичность Cu при ее избытке в рационе связана с патогенезом нарушения функции печени, нейродегенеративных изменений и других патологических состояний. Она может возникать при нарушении гомеостаза Cu. Способность инициировать окислительное повреждение чаще всего относят к Cu-индуцированной клеточной токсичности. Полагают, что токсичность Cu сопровождается нарушением липидного обмена, экспрессией генов, агрегацией альфа-синуклеина, активацией кислой сфингомиелиназы и высвобождением церамида, изменением пространственного распределения Cu в гепатоцитах и белках нервной глии (Gaetke et al., 2014).

Cu оказывает существенное конкурирующее влияние на метаболизм Fe и Mo. Наряду с Zn, Cu включается в фермент супероксид-дисмутаза, участвуя таким образом в блокировании избытка высокотоксичных кислородных радикалов, образующихся в процессе метаболизма веществ. Супероксид-дисмутаза (СОД, КФ 1.15.1.1) относится к группе антиоксидантных ферментов, катализирует дисмутацию супероксида в кислород и пероксид водорода, а также препятствует окислению ряда биологически активных веществ (Ермаков et al., 2016). Определение активности СОД в крови животных и человека имеет важное диагностическое значение при развитии ряда патологий. При этом большую роль в активности СОД играет уровень Cu и Zn.

#### *Антимикробные и противовирусные свойства меди*

Антимикробные свойства Cu известны человечеству с глубокой древности. Медный купорос оказался эффективным фунгицидом, и он используется для пропитки древесины в строительстве. Оказалось, что бактерицидными свойствами обладает медная посуда. Медные чаши для питья использовали в древней Индии. И до сих пор в этой стране для воды принято использовать посуду из меди. В США большинство водопроводных труб сделаны из меди и медных сплавов. Наибольшее распространение в строительстве Cu получила во время первой промышленной революции в конце XIX века. Металл широко использовали в отделке помещений и для декорирования

ния интерьеров. Однако в XX веке на смену Cu пришли нержавеющая сталь и закаленное стекло, а затем — пластмассы.

В настоящее время установлено, что соединения Cu и наночастицы металла эффективны в борьбе с патогенными бактериями и вирусами. Так в экспериментах Филлис Дж. Кун в 1983 г. была доказана способность Cu к обеззараживанию поверхностей различных медьсодержащих предметов (Kuhn, 1983). Вместе с группой студентов она провела опыты по тампонированию ручек дверей и других предметов, изготовленных из различных материалов. После этого ватные тампоны помещали в чашки Петри и через несколько дней исследовали микрофлору. Оказалось, что медные поверхности были гораздо более чистыми, нежели стальные или пластиковые. Даже латунь, состоящая из 67% Cu и 33% Zn, убивала бактерии гораздо лучше, чем сталь или пластик. В результате экспериментов исследователи рекомендовали не избавляться от медных деталей интерьера, либо заменять их на аналогичные.

Эффективность Cu и медных сплавов в качестве противомикробных покрытий была оценена с использованием инвазии золотистым стафилококком *Staphylococcus aureus*. В этом случае на алюминиевые или стальные поверхности наносился микрослой наночастиц Cu посредством плазменного, электродугового и холодного напыления. После стерилизации на подготовленные пластины наносили суспензию, содержащую стафилококк от больных пациентов. Через 2 ч делали смывы с подложек и их аликвоты вносили на специальную среду в чашки Петри с последующим ростом колоний стафилококка (Champagne, Heifritsch, 2013). Установлено, что способ холодного напыления показал преимущественную противомикробную эффективность, вызванную высокой скоростью напыляемых частиц при ударе, что приводит к высокой плотности дислокации и высокой ионной диффузии (рис. 7).

В работе А.А. Рахметовой (2011) установлено, что антимикробное действие наночастиц Cu зависит от их содержания: в концентрациях от 1 до 10 мкг/мл наночастицы Cu образца № 1 оказывают бактерицидное действие в концентрации 0.5 мкг/мл — бактериостатическое, а при концентрации наночастиц 0.1 мкг/мл антимикробное действие не проявляется.

Спектр воздействия Cu на микроорганизмы весьма широк. Результаты независимых лабораторных исследований, проведенных по утвержденным ЕРА-протоколам (Агентство по охране окружающей среды, США), доказали, что на поверхности меди, латуни и бронзы в первые 2 часа контакта погибают более 99.9% таких бактерий, как:

- золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*),

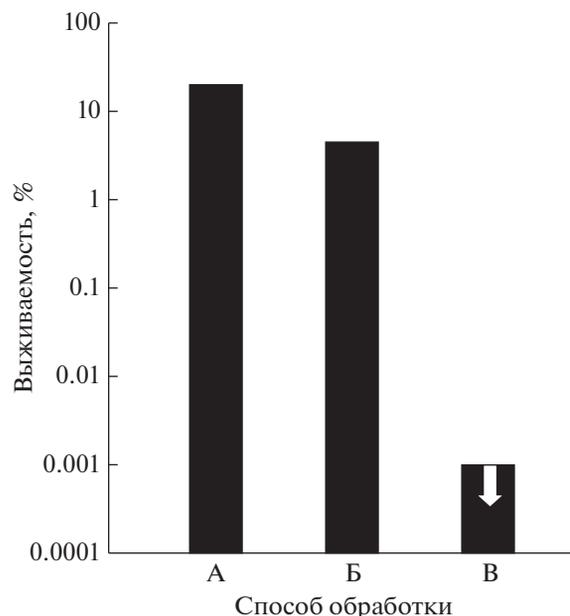


Рис. 7. Выживаемость золотистого стафилококка на Al-диске с Cu-распылением после двухчасового воздействия. Обработка: А — плазменное напыление. Б — электродуговое напыление, В — холодное напыление (Champagne, Heifritsch, 2013).

- аэробактер (*Enterobacter aerogenes*),
- кишечная палочка (*Escherichia coli*),
- синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*),
- листерия моноцитогенная (*Listeria monocytogenes*),
- энтерококк, устойчивый к ванкомицину (*Enterococcus faecalis* (VRE)),
- резистентный к ванкомицину и метициллин-резистентный золотистый стафилококк (meticillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA)),
- клостридиума диффициле (*Clostridium difficile*),
- сальмонелла (бацилла Гартнера — *Salmonella enteritidis*)
- туберкулезная бацилла (*Tubercle bacillus*),
- акинетобактерия Бауманна (*Acinetobacter baumannii*).

Кроме того, Cu продемонстрировала способность к уничтожению аденовируса, грибка кандиды (*Candida albicans*), чёрной плесени (*Aspergillus niger*), вируса гриппа типа А и полиовируса. Другие материалы, даже серебросодержащие покрытия, не обладают подобной эффективностью. По мнению других авторов наночастицы Cu оказывают более выраженное ингибирующее воздействие на рост клинических штаммов золотистого стафилококка, чем суспензия наночастиц Fe. Степень ингибирования зависит также от дозы ультрадисперсных порошков и времени инку-

бации (Бабушкина и др., 2010; Molteni et al., 2010; Lemire et al., 2013; Warnes, 2014)

При этом поверхности из противомикробной Cu, латуни и бронзы обеспечивали продолжительное антибактериальное действие, которое не ослабевало в течение двух часов, уничтожая подавляющее большинство бактерий даже после влажного и сухого протирания и повторного загрязнения.

Механизм, с помощью которого Cu уничтожает бактерии, сложен, но эффект его прост. Ученые предположили, что влияние медных поверхностей на бактерии происходит в два последовательных этапа. Сначала проявляется взаимодействие между поверхностью Cu и наружной мембраной микроорганизма, в результате чего мембрана патогена разрушается. А на втором этапе через возникшие в мембране отверстия клетка микроорганизма теряет влагу и питательные вещества. При этом определенную роль в инактивации микроорганизмов играет трансмембранный потенциал клетки (Wobus et al., 2006; Griffith, 2012).

Спустя десятилетия в связи с проявлением вирусных пандемий ученые детально оценили роль Cu в обезвреживании различных вирусов, включая предшественника COVID-19, коронавируса 229E и собственно вируса COVID-19 (Warnes et al., 2015). Так, группа ученых во главе с Уильямом Кивил (William Keevil) предложила использовать медь в борьбе с коронавирусом: медными элементами следует оснастить как можно больше общественных мест. Целесообразно сделать из этого металла дверные ручки, лестничные перила, а также поручни в автобусах и поездах. При этом COVID-19 на медных поверхностях обезвреживается уже через четыре часа посредством ионов Cu, которые атакуют липидную мембрану вируса и, проникая внутрь, разрушают его нуклеиновую кислоту (Warnes et al., 2015).

Кроме медных материалов, в настоящее время начинают использовать наномедь как противовирусный препарат (Фролов, 2020). Ученые Национального исследовательского технологического университета – “МИСиС” во главе с Г. Фроловым синтезировали новый препарат “спиртозоль” для обработки индивидуальных средств защиты и различных поверхностей на основе Cu. Препарат представляет собой суспензию наночастиц Cu размером от 1 до 3 нм в растворе антисептика цетилпиридиния хлорида в этиловом спирте. При дезинфекционной обработке при влажном воздухе Cu на поверхности материала превращается в положительно заряженный ион гидроксида Cu, что обеспечивает необходимую защиту обработанных предметов от вирусов и других патогенов. В этом случае ионы гидроксида Cu являются “мягким” электрофильным реагентом, который вступает в химическое взаимодей-

ствие с серосодержащими структурами вируса, а также меняет рН-среды в кислую сторону. Это приводит к разрушению оболочки любого микроорганизма, в том числе и вириона. Однако в высокой концентрации они опасны так же и для клеток организма хозяина, могут вызывать раздражение кожных покровов. Ученые предлагают использовать препараты на основе ионов Cu и ее соединений в качестве сильного внешнего дезинфектора совместно с антисептиком цетилпиридинием хлоридом (Фролов, 2020).

## ЙОД

### *Биологическое значение йода*

Поступая с пищей в желудочно-кишечный тракт, соединения йода восстанавливаются до йодидов и всасываются в основном в тонком кишечнике. Всосавшийся йод с кровью разносится по организму, задерживается тканями, избыток депонируется в липидах. Основная часть его (до 60%) поглощается щитовидной железой и используется для синтеза гормонов. В щитовидной железе из йодидов крови под действием фермента йодидазы освобождается металлоидный йод. Молекулярный йод связывается с аминокислотой тирозином, образуются моно- и дийодтирозин, из которых синтезируются гормоны щитовидной железы – трийодтиронин (Т<sub>3</sub>) и тетраiodтиронин (Т<sub>4</sub>). Эти гормоны поступают в кровь, где связываются с глобулинами и альбуминами плазмы. Йодсодержащие гормоны щитовидной железы стимулируют синтез и повышают активность многих ферментов и таким образом участвуют в регуляции обмена веществ, физиологических процессов и функций (Rish, 2001; Ермаков и др., 2018).

Йод участвует в развитии и дифференцировке тканей. Он усиливает поглощение кислорода тканями и увеличивает коэффициент его использования. Активизирует теплопродукцию, синтез белков в клетках, повышает активность и внутриклеточное содержание циклического 3,5-аденозинмонофосфата. Стимулирует трофические и иммунные процессы, эритропоэз, лейкопоэз, секреторную деятельность пищеварительных и молочных желез, синтез молочного жира, деятельность половых органов, развитие плода (Риш, 2003).

С недостатком йода в среде и организме млекопитающих связывают различные йод-дефицитные патологии. Одной из наиболее распространенных является эндемический зоб. Тем не менее, как отмечалось выше, эндокринная роль йода связана с селеном. Поэтому в метаболических и патофизиологических процессах оба микроэлемента взаимосвязаны. Патологии, связанные с избытком йода встречаются редко. Как правило, это в

основном аллергические реакции (покраснение кожи, одышка, и др.) (Андрюков и др., 2015).

В настоящее время известны случаи применения йода в профилактике и терапии при пандемии COVID-19. Об уникальных бактерицидных свойствах йода известно давно (Kelly, 1961). Во время азиатского гриппа в 1957 г. использование краски Мандла (третман) предотвращало развитие гриппа. В группе, не получавшей третман, гриппом заболело 14%, по сравнению с 2.8% в группе, получавшей препарат. Кроме того, при уже развившемся гриппе начало приема йода после трех дней болезни значительно снизило число случаев по сравнению с контрольной группой, причем эффект проявился через два дня после начала приема третмана (Menon, 1957).

Патофизиологические исследования показывают, что йод может поддерживать врожденную иммунную систему в борьбе с бактериальными и вирусными инфекциями (Fischer et al., 2011; Derscheid et al., 2014). В 2013 году на новорожденных ягнятах, инокулированных респираторно-синцициальным вирусом (RSV), было показано, что лечение йодом приводило к меньшему поражению легких и меньшей экспрессии антигена RSV в легких. Также на трехнедельных ягнятах было продемонстрировано, что добавление йода снижает тяжесть RSV-инфекции (Derscheid et al., 2014). Наконец, эпидемиологические данные показывают, что в условиях текущей пандемии COVID-19 у японцев, известных своим высоким потреблением йода, очень низкое количество летальных исходов от COVID-19 по сравнению с другими странами, несмотря на то, что в Японии проживает самое старое население в мире и политика изоляции до сих пор была достаточно мягкой (WHO, 2019).

Принимая во внимание вышеупомянутые патофизиологические, клинические и эпидемиологические данные исследователи предполагают, что йод является ключевым микроэлементом в оптимальном функционировании иммунной системы и может быть эффективен в борьбе с пандемией COVID-19 как в лечебных, так и в профилактических целях. Профилактика может быть легко достигнута благодаря очень ограниченному побочным эффектам и быстрому усвоению пероральных добавок. Кроме того, следует иметь в виду, что в настоящее время от йододефицита страдает треть населения мира (Verheesen, Traksel. 2020)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа отражает одну из стадий современного состояния биосферы — ее техногенное преобразование и нарастающие экологические проблемы. Несмотря на очевидные успехи в области генетики, молекулярной биоло-

гии и вирусологии, мы становимся свидетелями непредсказуемых заболеваний человека — тяжелых вирусных патологий.

С экологической точки зрения существующие проблемы еще раз подчеркивают единство и сложность взаимодействия отдельных групп организмов и жизненных кофакторов. Проявление вирусной пандемии COVID-19 рассматривается учеными как одна из стадий изменчивости РНК-содержащих вирусов в результате сочетания техногенной эволюции среды обитания, нарушения устойчивых связей между различными организмами. COVID-19 — яркий пример генных мутаций, обусловленных экологическими и социальными факторами. Вслед за экологической генетикой начинает формироваться экологическая вирусология, где центральное место занимает взаимодействие хозяин — вирус. Механизмы, лежащие в основе таких взаимодействий, являются сложными и недостаточно изученными. Но роль геохимических факторов, как и других особенностей среды обитания организмов, здесь особенно важна.

Связь вирусных инфекций с биогеохимическими факторами показывает справедливость одной из концепций геохимической экологии — законе минимума. С одной стороны, геохимический фактор (в данном случае статус необходимых микроэлементов) обостряет жизненные связи между организмами в состоянии дефицита. С другой стороны, это происходит и в отношении избытка микроэлементов в биогеохимической пищевой цепи. Так, дефицит Se отражается на более высокой восприимчивости к РНК-вирусным инфекциям человека и более тяжелым исходом заболевания. Но при избытке селена в среде в организме человека и животных развивается токсикоз и наблюдается ослабление иммунитета.

Этот пример характерен не только для Se, но для других жизненно важных микроэлементов (Zn, Cu, I, Co). При этом токсические свойства металлов используются в создании антибактериальных и противовирусных технологий, что показано при взаимодействии вирусов и бактерий с поверхностью медных изделий, наночастицами металла и его растворимыми формами.

Приведенные выше факты участия микроэлементов в укреплении иммунитета, а также в предотвращении развития рака и некоторых опасных вирусных заболеваний (гепатит, геморрагическая лихорадка Эбола, COVID-19) свидетельствуют о новых гранях биологической роли микроэлементов. Как Se, так и Zn, Cu и I способны профилактике сердечно-сосудистых заболеваний, участвуют в регулировании репродуктивных функций и работы щитовидной железы, предупреждении развития катаракты и других заболеваний. Это, несомненно, указывает на важ-

ность жизненно необходимых микроэлементов в поддержании здоровья населения.

Однако, несмотря на ряд фактов о связи дефицита микроэлементов с проявлениями вирусных инфекций необходимы дополнительные более глубокие вирусологические, биохимические и эпидемиологические исследования. На данном этапе положительный эффект добавок микроэлементных препаратов при лечении некоторых вирусных патологий можно рассматривать как терапевтический.

Кроме того, в современных сложных геохимических условиях необходимы новые критериальные интегрированные оценки статуса микроэлементов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андрюков Б.Г., Гвозденко Г.А., Демьяненко Н.Б. (2015) Избыток йода в организме – экологический фактор риска развития аутоиммунных заболеваний щитовидной железы. *Здоровье. Медицинская экология. Наука.* **2**(60), 6-16.
- Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В., Пучиньян Д.М. (2010) Изучение антибактериального действия нано-частиц меди и железа на клинические штаммы *Staphylococcus aureus*. *Саратовский научно-медицинский журнал.* **6**(1), 11-14
- Бигалиев А.Б. (2016) *Экологическая генетика*. Алматы: Эверо, 216 с.
- Вернадский В.И. (1940) Бактериофаг и скорость передачи жизни в биосфере // Вернадский В.И. *Биогеохимические очерки. 1922–1931*. М.-Л.: изд-во АН СССР, 118-125.
- Галочкин В.А., Галочкина В.П. (2011) Органические и минеральные формы селена, их метаболизм, биологическая доступность и роль в организме. *Сельскохозяйственная биология.* (4), 3-15.
- Гирев Г.И. (1968) Биологическая роль микроэлемента меди в метаболизме нуклеиновых кислот в организме животных. *Доклады РАСХН.* (8), 24-27.
- Голубкина, Н.А., Папазян. Т.Т. (2006) Селен в питании. Растения, животные, человек. М.: Печатный город. 254 с.
- Голубкина Н.А. Синдирева А.В., Зайцев В.Ф. (2017) Внутрирегиональная вариабильность селенового статуса населения. *Медицинская экология.* **12**(1), 107-127.
- Гусейнов В.Г., Сафаров Н.С. (2007) Селен и некоторые вирусные заболевания. *Биомедицина.* (2), 3-6.
- Ермаков В.В. (2012) *Эволюция биогеохимических провинций в России. Изменение природной среды в XX в. (ответ. ред. В.М. Котляков, Д.И. Люри)*. М.: Молнет, 307-321.
- Ермаков В.В., Ковальский В.В. (1974) *Биологическое значение селена* М.: Наука, 300 с.
- Ермаков В.В., Тютюков С.Ф., Сафонов В.А. (2018) Биогеохимическая индикация микроэлементозов. М.: издание РАН, 386 с.
- Ермакова Г.И., Тарасевич Л.М. (198) Применения метода флюоресцирующих антител для обнаружения полиэдренного агента в яйцах (грене) тутового шелкопряда. *Вопросы вирусологии.* (1) 89-93.
- Жданов В.М., Львов Д.К., Забережный А.Д. Место вирусов в биосфере (2012) *Вопросы вирусологии.* (1), 21-32.
- Ивановский Д.И. (1892) *О двух болезнях табака: Табачная пепелица. Мозаичная болезнь* // С.-П.: тип. В. Демакова, 19 с.
- Коронавирус в России – ситуация на 5 сентября 2020// <https://koronavirustoday.ru/news/russia/koronavirus-v-rossii-situacziya-na-29-yanvaryu-2021/>
- Обращение 05.09.2020 г.
- Коронавирус в России – ситуация на 29 января 2021// <https://koronavirustoday.ru/news/russia/koronavirus-v-rossii-situacziya-na-29-yanvaryu-2021/>
- Обращение 29.01.2021 г.
- Крылова Н.В., Попов А.М., Леонова Г.Н. (2016) Антиоксиданты как потенциальные противовирусные препараты при флавивирусных инфекциях *Антибиотики и Химиотерапия.* **61**(5-6), 26-31.
- Лысак Л.В., Лапыгина Е.В., Конова И.А., Звягинцев Д.Г. (2010) Численность и таксономический состав ультрамикробактерий в почвах. *Микробиология.* **79**(3), 428-432.
- Моисеенко Т.И. (2009) *Водная экотоксикология: теоретические и прикладные аспекты*. М.: Наука, 399 с.
- Рахметова А.А. (2011) Изучение биологической активности наночастиц меди, различающихся по дисперсности и фазовому составу. Автореф. ... канд. биологических наук. М., 24 с
- Риш, М.А. (2003) Наследственные микроэлементозы. *Труды Биогеохим. лаб.* **24**, 301.
- Фролов Г. (2020) Сообщение о препарате МИСиС спиртозоле. Университет науки и технологий: <https://mis.ru/university/news/misc/2020-04/6622/> Обращение 05.09.2020 г.
- Aggarwal R., Sentz J., Miller M.A. (2007) Role of zinc administration in prevention of childhood diarrhea and respiratory illnesses: a meta-analysis. *Pediatrics.* **119**(6), 1120-1130.
- Anke M., Gleit M., Muller M. et al. (1996) Trace and ultra trace elements in human and animal physiology. In *Thyroid and Trace Elements, 6<sup>th</sup> Thyroid-Symposium*. Berlin-Wien: Blackwell Wissenschaft, 1-12.
- Arthur Y.R. (2000) The Glutathione peroxidase. *Cell Mol. Life.* **556**, 1825-1835.
- Bao S., Knoell D.L. (2006) Zinc modulates airway epithelium susceptibility to death receptor-mediated apoptosis. *American J. Physiology – Lung Cellular and Molecular Physiology* **290**, L433-L441.
- Bath G.F. (1979) Enzootic icterus – a form of chronic copper poisoning. *J. South African Veterinary.* **50**(1), 3-14.
- Beck M.A., Shi Q., Morris V.C., Levander O.A. (1995) Rapid genomic evolution of a non-virulent coxsackievirus B3 in selenium-deficient mice results in selection of identical virulent isolates. *Nat. Med.* **1**(5), 433-436.
- Behne D. Kyriakopoulos A. (2001) Mammalian selenium-containing proteins. *Annu Rev Nutr.* **2**, 453-473.
- Beijerinck M.W. (1898) Über ein Contagium vivum fluidum als Ursache der Fleckenkrankheit der Tabaksblättertüe *Verhandelingen der Koninklyke akademie van Wetenschapen te Amsterdam.* **65**, 1-22.

- Black R.E. (2003). Zinc deficiency, infectious disease and mortality in the developing world. *J. Nutrition*. **133**, 1485S-1489S.
- Brooks W.A., Santosham M., Naheed A. et al. (2005) Effect of weekly zinc supplements on incidence of pneumonia and diarrhoea in children younger than 2 years in an urban, low-income population in Bangladesh: randomized controlled trial. *The Lancet*. **366**, 999-1004.
- Brown K.H., Rivera J.A., Bhutta Z. et al. (2004) International Zinc Nutrition Consultative Group (IZiNCG) Technical Document no. 1. Assessment of the risk of zinc deficiency in populations and options for its control. *Food and Nutrition Bulletin*. **25**, S94-S203.
- Champagne V.K., Helfrich D. (2013) A demonstration of the antimicrobial effectiveness of various copper surfaces. *J. Biological Engineering*. **7**(1), 8.
- Chan S., Gerson B., Subramania S. (1998) The role of copper, molybdenum, selenium, and zinc in nutrition and health. *Clin. Lab. Med.* **18**(4), 673-685.
- Chasapis C.T., Loutsidou A.C., Spiliopoulou A.C., Stefanidou M.E. (2012) Zinc and human health: an update. *Archives of Toxicology*. **86**(4), 521-534.
- Clark L.C., Combs G.F., Turnbull B.M. (1986) Effects of Selenium Supplementation for Cancer Prevention in Patients with Carcinoma of the Skin. A Randomized Controlled Trial. Nutritional Prevention of Cancer Study Group. *J. American Medical Association*. **276**, 1957-1963.
- Combs G.F. (2015) Biomarker of selenium status. *Nutrients*. **7**, 2209-2236.
- Combs G.F., Gray W.P. (1998) Chemopreventive agents: Selenium. *Pharmacol Ther.* **79**, 179-192.
- Dardenne M., Jean-Marie P. (1994) Interactions between zinc and thymulin. *Metal-Based Drugs*. **1**(2-3), 233-239.
- Derscheid R.J., Van Geelen A., Berkebile A.R. et al. (2014) Increased concentration of iodide in airway secretions is associated with reduced respiratory syncytial virus disease severity. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.* **143**(12), 1244-1256.
- Ermakov V.V. (2001) Problems of extremal geochemical ecology and biogeochemical study of the biosphere In *Biogeochemistry and Geochemical Ecology* (Ed. V.V. Ermakov). M.: Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 98-144.
- Ermakov V., Jovanovic L. (2010) Selenium deficiency as a consequence of human activity and its correction. *J. Geochem. Exploration*. **107**(2), 193-199.
- Ermakov V., Jovanovic L. (2010a) Characteristics of selenium migration in soil-plant system of East Meshchera and Transbaikalia. *J. Geochem. Exploration*. **107**(2), 200-205.
- Ermakov V.V., Safonov V.A., Yakimenko V.N. (2016) Express method for determining the activity of superoxide dismutase in blood. In *Reports of the Moscow Society of Nature Tester* (Responsible editors A. p. Sadchikov, S. A. Ostroumov). **62**. M.: Publ. house of LLC "Max-Press", 10-15.
- Ermakov V.V., Usenko S.I. (2004) Method of diagnostics of chronic microelementoses in farm animals. *Bull. of Integrated Field Science Center of Tohoku University (Sendai, Japan)*. **1**(3), 59-64.
- Fischer A.J., Lennemann N.J., Krishnamurthy S. et al. (2011). Enhancement of respiratory mucosal antiviral defenses by the oxidation of iodide. *Am J Respir Cell Mol Biol*. **45**, 874-881
- Flohe L.W., Gunzler W.A., Schock H.H. (1973) Glutathion peroxidase: a selenoenzyme. *FEBS Letters*. **32**, 132-134.
- Foster H.D. (2002) *What really causes AIDS*. Victoria: Trafford Publishing, 198 p.
- Gabrashanska M., Tsocheva-Gaytandzhieva N., Nanev V. (2016). Selected trace elements in experimental fasciolosis with diethylnitrosamine treatment// *Ecologica (Belgrad)*, **23**(83), 525-528.
- Gač P., Czerwińska K., Macek P., Jaremków A., Mazur G., Pawlas K., Poręba R. (2020) The importance of selenium and zinc deficiency in cardiovascular disorders. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **82**(10), 103553
- Gaetke L.M., Chow-Johnson H.S., Chow C.K. (2014) Copper: Toxicological relevance and mechanisms. *Arch Toxicol.* **88**(11), 1929-1938.
- Gibson R.S., Ferguson E.L. (1998). Assessment of dietary zinc in a population. *Am. J. Clin. Nutr.* **68**, 430S-434S.
- Griffiths P.D. (2012) Norovirus: tribulation and possible trial. *Rev Med Virol*. **2**, 67-68.
- Haider B.A., Saeed M.A., Bhutta Z. et al. (2006) Zinc supplementation for the prevention of pneumonia in children aged 2 months to 59 months. *Cochrane Database Sys. Rev.* (2) Art. № CD005978.
- Hart E.B., Waddell J., Elvehjem C.A. (2002) Iron in Nutrition. VII. Copper as supplement to iron for hemoglobin in the rat.1928. *J. Biol. Chem.* **277**(34), 797-812.
- Hiffler L., Rakotoambinina B. (2020) Selenium and RNA virus interactions: Potential implications for SARS-CoV-2 infection (COVID-19). *Frontiers in Nutrition*. **7**, 1-9.
- Jovanović L.N., Ermakov V.V. (2020) The importance of selenium and zinc in the prevention and treatment of viral diseases. *Ecologica*. **27**(99), 357-365.
- Keen C.L., Gershwin M.E. (1990) Zinc Deficiency and Immune Function. *Annu Rev Nutr*. **10**, 415-431.
- Kelly F.C. (1961) Iodine in medicine and pharmacy since its discovery – 1811–1961. *J R Soc. Med.* Обращение 5.01.2021 г. <https://doi.org/10.1177/003591576105401001>
- Kieliszek M., Lipinski B. (2020) Selenium supplementation in the prevention of coronavirus infections (COVID-19). *Med. Hypotheses*. **143**(5). <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109878>
- Kovalskij V.V. (1977). *Geochemische Ökologie. Biogeochemie*. Berlin, VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, 352 s.
- Kuhn Ph. (1983) Doorknobs: A source of Nosocomial Infection. *Diagnostic Medicine*. **1**(1), 2.
- Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J. (2013) Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications. *Nat Rev Microbiol*. **11**, 371-384.
- Levander O.A., Beck M.A. (1999) Selenium and viral virulence. *Brit. Med. Bull.* **66**(3), 528-533.
- Magagnoli J., Narendran S., Pereira D. (2020) Outcomes of hydroxychloroquine usage in United States veterans hospitalized with Covid-19. *Med.*–2020. Mode of access: <https://doi.org/10.1101/2020.04.16.20065920>. Date of access 11<sup>th</sup> June, 2020.
- Mehri A., Marjan R.F. (2013) Trace Elements in Human Nutrition: A Review. *Int. J. Med. Invest.* **2**(3), 115-128.
- Menon I.G.K. (1959). The 1957 pandemic of influenza in India. *Bull World Health Organ*: **20**, 199-224.

- Molteni C., Abicht H.K., Solioz M. (2010) Killing of bacteria by copper surfaces involves dissolved copper. *Appl. Environ. Microbiol.* **76**, 4099-4101.
- Montagnier L. (1999) *Virus: the Co-Discoverer of HIV Tracks its Rampage and Charts the Future*. N.Y.: WW Norton, 256 p.
- Patching S.G., Gardiner P.H.E. (1999) Recent developments in selenium metabolism and chemical speciation: a review. *J. Trace Elements Med. Biol.* **13**, 193-214.
- Prasad A.S., Brewer G.I., Schoomaker E.B., Rabbani P. (1978) Hypocupremia induced by zinc therapy in adults. *J. American Medical Association.* **240**(20), 2166-2168.
- Radosavljevic Z., Jovanovic L., Ermakov V. et al. (2018) Challenges of green economy. International Monograph. Belgrad: University Union-Nikola Tesla, 236 p.
- Rehder D., Black R.E., Bomhorst J. (2015) Metals in Host-Microbe Interaction. The Host Perspective. In *Trace Metals and Infectious Diseases* (Eds. Nriagu J.O., Skaar E.P.) Massachusetts: The MIT Press, 199-221.
- Rink L., Kirchner H. (2000) Zinc-altered immune function and cytokine production. *J. Nutr.* **130**, 1407S-1411S.
- Rish M.A. (2001) Genetic disorders of trace element metabolism in man and animals. In *Biogeochemistry and Geochemical Ecology* (Ed. V.V. Ermakov). M.: Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 198-234.
- Rotruck J., Pope A., Ganther H. et al. (1973) Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. *Science.* **179**(73), 588-590.
- Ruel M.T., Rivra T.A., Santizo V.C. et al. (1997) Impact of zinc supplementation on morbidity from diarrhea and respiratory infections among rural Guatemalan children. *Pediatrics.* **99**(6), 808-813.
- Safonov V.A. (2018). Biological Role of Selenium and Correlation Effects of Its Content in the Organism of Animals // *Geochem. Int.* **56**(1), 1046-1050.
- Sandstrom B. (1985) Effects of inorganic iron on the absorption of zinc from a test solution and a composite meal. In *Trace elements in man and animals-TEMA.5* (Eds. Mills C.D., Brenner L., Chester J.K.). Farnham Royal, CAB International, 414-416.
- Schwarz K., Foltz C. (1957) Selenium as an integral part of factor 3 against necrotic dietary liver degeneration. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3292-3293.
- Takkouche B., Regueira-Méndez C., García-Closas R. et al. (2002) Intake of Vitamin C and Zinc and Risk of Common Cold: A Cohort Study. *Epidemiology.* **13**(1), P. 38-44.
- Tang A.M., Graham N.M., Saah A.J. (1996) Effects of micronutrient intake on survival in human immunodeficiency virus type 1 infection. *Am J. Epidemiol.* **143**(12), 1244-56.
- Taylor E.W. (1997) Selenium and viral diseases: facts and hypotheses. *J. Orthomolecular Medicine.* **12**(4), 227-239.
- Taylor E.W., Bhat A., Nadimpalli R.G. et al. (1997) HIV-1 encodes a sequence overlapping env gp41 with highly significant similarity to selenium dependent glutathione peroxidases. *AIDS Res. Hum. Retrovir.* **15**(5), 393-394.
- Taylor E.W., Nadimpalli R.G., Ram C.S. (1997) Genomic structures of viral agents in relation to the biosynthesis of selenoproteins. *Biol Trace Elem Res.* **56**(1), 63-91
- Turner R.B., Cetnarowski W.E. (2000) Effect of Treatment With Zinc Gluconate or Zinc Acetate on Experimental and Natural Colds. *Clin Infect Dis.* **31**(5), 1202-1208.
- Turner R.J., Finch J.M. (1991) Selenium and the immune response. *Proc. Nutr. Soc.* **50**, 275-285.
- Te Velthuis A.J.W., Van den Worm S.H.T., Sims A.C., Baric R.S., Snijder E.J., van Hemert M.J. (2010) Zn(2+) Inhibits Coronavirus and Arterivirus RNA Polymerase Activity in Vitro and Zinc Ionophores Block the Replication of These Viruses in Cell Culture. *PLoS Pathogens* **6**(11), e1001176.
- Urban T., Jarstrand C. (1986) Selenium effects on human neutrophilic granulocyte function *in vitro*. *Immunopharmacol.* **12**, 167-172.
- Verheesen R.H., Traksel R.A.M. (2020) Iodine, a preventive and curative agent in the COVID-19 pandemic? *Med Hypotheses* **144**, :109860. <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109860>. Epub 2020 May 23. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32540604/>. Обращение 01 февраля 2021 г.
- Warnes S.L. (2014) Laboratory studies to investigate the efficacy and mechanism of action of copper alloys to kill a range of bacterial pathogens and inactivate norovirus. Thesis of DF. University of Southampton. Faculty for natural and environmental sciences. Centre for Biological Sciences. Southampton, 157 p.
- Warnes S.L., Little Z.R., Keevil C.W. (2015) Human Coronavirus 229E Remains Infectious on Common Touch Surface Materials. *mBio.* **6**(6), 1697-1715.
- WHO. Coronavirus disease 2019. (2020). Обращение 10.01. 2021 г. <https://doi.org/10.1001/jama.2020.2633>
- Wobus C.E., Thackray L.B., Virgin H.W. (2006) Murine norovirus: a model system to study norovirus biology and pathogenesis. *J. Virol.* **80**, 5104-5112.
- Yao X., Ye F., Zhang M. (2020) *In Vitro* Antiviral Activity and Projection of Optimized Dosing Design of Hydroxychloroquine for the Treatment of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2). *Clin. Infect. Dis.* **71**(15), 732-739.
- Zhang L., Liu Y. (2020) Potential interventions for novel coronavirus in China: A systematic review. *J. Med. Virol.* **92**, 479-490. <https://doi.org/10.1016/j.mehy.2020.109878> <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32540604/>. Обращение 01 февраля 2021 г.
- Zhao L., Cox A.G., Ruzicka J.A. et al. (2000) Molecular modeling and in vitro activity of an HIV-1-encoded glutathione peroxidase. *Proc Natl Acad Sci USA.* **97**(12), 6356-6361.
- Zhang J., Taylor E., Bennett K. et al. (2020) Association between regional selenium status and reported outcome of COVID-19 cases in China. *The American Journal of Clinical Nutrition.* **111**(6), 1297-1299.

## РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В АДАПТАЦИИ МЕТАБОЛИЗМА РЫБ К СНИЖЕНИЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ СУБАРКТИЧЕСКОГО оз. ИМАНДРА)

© 2022 г. Н. А. Гашкина<sup>а</sup>, \*, Т. И. Моисеенко<sup>а</sup>, Л. А. Шуман<sup>б</sup>, И. М. Королева<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Тюменский Государственный Университет, ул. Ленина, д. 25, г. Тюмень, 625000 Россия

<sup>с</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Академгородок, 14а, Апатиты, 184209 Россия

\*e-mail: ngashkina@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 20.06.2021 г.

Изучены механизмы адаптации рыб к выживанию в исторически загрязненном озере Имандра, которые позволили установить роль микроэлементов в защитных функциях организма и их значение в процессах ре-адаптации организмов к улучшению среды обитания. В качестве объекта исследования был выбран озерный сиг (*Coregonus lavaretus* L.), который не совершает больших миграций. Изучены показатели красной крови, как индикатора гомеостаза рыб, а также роль клеток белой крови в активации иммунной системы. Даны объяснения причин возникновения гистопатологий органов и тканей. Приведены данные об аккумуляции микроэлементов в организме рыб из данного водоема. Принципиальным отличием в биоаккумуляции элементов является интенсивный метаболизм Se. Повышенное отношение S к Se указывает на высокий антиоксидантный статус рыб из исторически загрязненной части озера, тогда как повышенная аккумуляция Fe, Cu и Se может служить маркером патологий печени, Zn и Co – патологий почек.

**Ключевые слова:** элементы, биоаккумуляция, гематологические и иммунологические отклики, патологии органов

DOI: 10.31857/S0016752522020054

Загрязнение окружающей среды приобрело глобальные масштабы к середине прошлого века. Было выполнено много исследований о негативных последствиях влияния загрязняющих веществ, включая токсичные элементы, на здоровье животных и человека, которые дали понимание физиологическим нарушениями и развитию патологий. Например, избыточное накопление микроэлементов в организме вызывало заболевания, специфичные для микроэлементов: известно, что ртуть влияет на нервную систему, свинец, как известно, вызывает определенные виды рака, кадмий вызывает гипертонию и влияет на сердечно-сосудистую систему, никель является канцерогенным и оказывает токсическое действие на репродуктивную систему (Handbook on the Toxicology of Metals, 2007; Sakamoto et al., 2013; Moiseenko et al., 2018). В исследованиях А.П. Виноградова (1963), В.В. Ковальского (1963, 1974) и В.В. Ермакова (1995) был дан анализ биогеохимических провинций и обозначены основные патологии животных и

человека, связанные с избыточным содержанием или недостатком тех или иных микроэлементов.

Водная среда является конечным аккумулятором загрязнений. Содержание элементов в воде отражает распространение элементов, поступающих в составе стоков, диффузных потоков, а также переносимых воздушным путем. Жизнь в водоемах, в отличие от обитания на суше, характеризуется более сильной связью между водными организмами и факторами окружающей среды из-за высокой роли метаболизма в водных экосистемах и подвижности загрязняющих веществ в воде. Многочисленные публикации подтверждают, что рыба (*in situ*) является хорошим индикатором состояния водной среды, биодоступности элементов и нарушений метаболизма животных, связанных с избытком микроэлементов, механизмов адаптации в условиях высоких доз микроэлементов (Whitfield, Elliott, 2002; Yeom, Adams, 2007).

Данные о физиологических механизмах адаптации животных в исторически загрязненных водоемах к снижению доз загрязнения крайне ред-

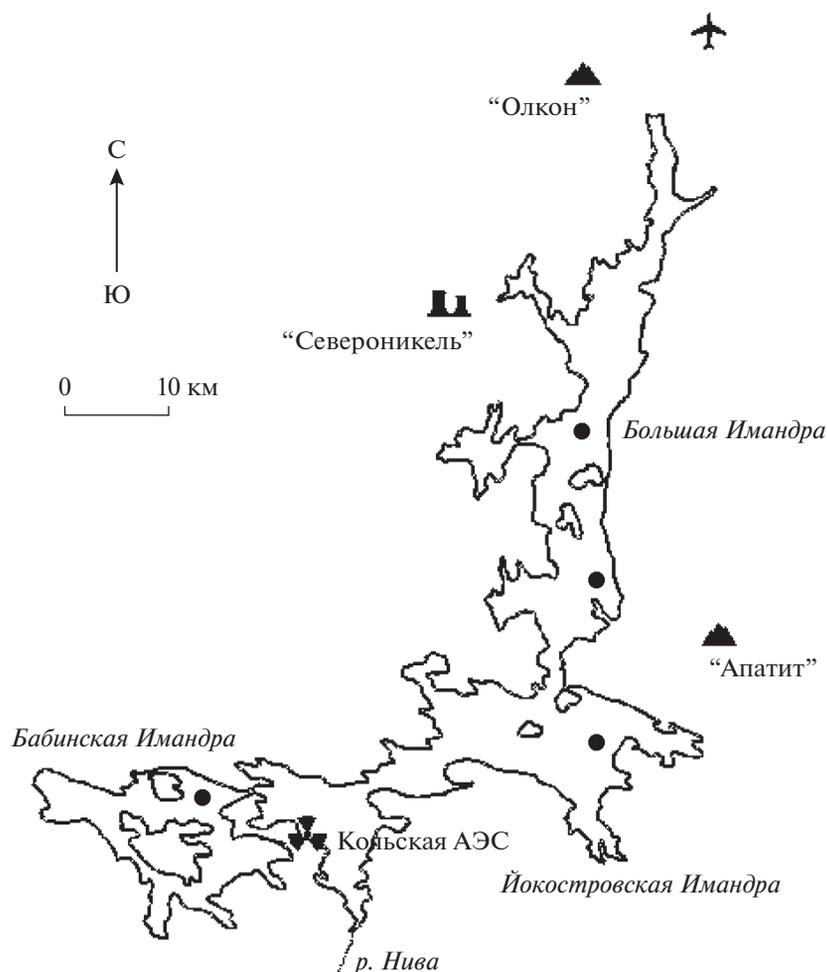


Рис. 1. Карта-схема со станциями отбора проб воды и обследования рыб в оз. Имандра.

ки. Таким примером является озеро Имандра. Это большое (площадью 880 км<sup>2</sup>) субарктическое озеро в Мурманской области (рис. 1). Северная часть озера (Большая Имандра) испытывала многолетнее загрязнение вследствие деятельности горно-металлургических предприятий. Интенсивное загрязнение оз. Имандры началось в 1940-х гг., а с 1990-х гг. наметилась тенденция значительного снижения антропогенной нагрузки на водоем, как результат реконструкции и спада производства ООО «Североникель» (Moiseenko, Sharov, 2019). В период интенсивного загрязнения озера наряду с патологиями массового характера (липоидная дегенерация и цирроз печени, фиброэластоз почек) у сига появилось специфическое заболевание — нефрокальцитоз, связанное с аккумуляцией никеля в почке рыб (Moiseenko, Kudryavtseva, 2001; Моисеенко и др., 2009). В период снижения токсичной нагрузки на водоем наблюдалось улучшение физиологического состояния сига: с 1996 г. по 2003 г. снижается их заболеваемость и в 2003 г. не были встречены особи с нефрокальцитозом, сколио-

зом, миопатией (Моисеенко и др., 2009). В 2006–2007 гг. сига из загрязненной части озера показали более низкие содержания металлов в органах и тканях и лучшее физиологическое состояние по сравнению с сигами из незагрязненных частей озера (Gashkina et al., 2020).

Целью исследования было:

- выявить физиологические механизмы реакций рыб, как биоиндикаторов восприимчивости, в зависимости от содержаний и особенностей метаболизма элементов в различных органах;
- определить гематологические и гистопатологические ответные реакции организма в условиях загрязнения вод металлами;
- объяснить адаптацию иммунных функций организма на примере реакции сига из исторически загрязненной Большой Имандры.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу работы легли данные, полученные в 2018 г., обследования сига в исследуемых райо-

нах оз. Имандра (рис. 1). В данном исследовании в рассмотрение вошли 15 особей (5 из зоны влияния ООО “Североникель” (плавильный комплекс по переработке сульфидных медно-никелевых руд) и 4 из зоны влияния ООО “Апатит” (добыча и переработка апатит-нефелиновых руд) Большой Имандры, а также 3 из незагрязненных Йокостровской и 3 из Бабинской Имандры), у которых оценивалось физиологическое состояние, определялось содержание элементов в органах и тканях, гематологические параметры, а также гистопатология органов.

Пробы воды, взятые из озера Имандра в местах отлова рыб, отбирались в полиэтиленовые бутылки фирмы Nalgene®, которые сразу же помещались в темные контейнеры, охлаждались до приблизительно 4°C и транспортировались в лабораторию. Аналитическая программа работ включала определение pH, электропроводности, основных ионов минерализации, биогенных элементов, а также микроэлементов. Содержание органического вещества определяли по перманганатной окисляемости.

Отлов рыб на обследование сопровождался с одновременным отбором проб воды в местах отлова. Обработку материала проводили по общепринятым в ихтиологии методикам (Правдин, 1966). Следует отметить, что озерный обыкновенный сиг (*Coregonus lavaretus* L.) бентофаг не мигрирует на большие расстояния и может использоваться как хороший локальный биоиндикатор водной среды (Moiseenko, Kudryavtseva, 2001; Moiseenko et al., 2018). Чтобы минимизировать сезонные и возрастные вариации обследование рыб проводилось в преднерестовый период (август-сентябрь) и выборка рыб была того же возрастного состава (4+–6+). Биологические образцы высушивали до постоянного веса при 105°C, определяли влажность образца на основе влажного и сухого веса. На анализ содержания элементов отбирались жабры, печень, почка, мышцы и скелет. Подготовка проб осуществлялась методом мокрого разложения в концентрированной азотной кислоте с добавлением перекиси водорода.

Определение концентраций элементов в пробах воды и биологических образцах проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (X-7, Thermo Scientific, США). Контроль качества определения элементов в биологических пробах велся с помощью сертифицированных образцов DORM-3 и DORM-4 (Fish protein certified reference material for trace metals, National Research Council Canada, Canada).

Соотношения сера : селен (S : Se) рассчитывали на основе концентраций серы и селена в органах и их молекулярных масс. Считается, что меньшие соотношения показывают увеличение содержания селенометионина (SeMet) и дозо-за-

висимую замену серы селеном в метионине, тогда как большие соотношения показывают увеличение содержания незаменимого селеноцистеина (SeCys) (Gashkina, Moiseenko, 2020).

Гематологический анализ проводили сразу после отлова только на живой рыбе по методике (Крылов, 1980). Кровь брали из хвостовой артерии. Концентрацию гемоглобина в крови определяли портативным гемометром гемиглобинцианидным методом. Часть крови объемом 20 мкл разбавляли в 4 мл физиологического раствора для подсчета эритроцитов в камере Горяева. Каплю крови использовали для приготовления мазка крови. После сушки мазки крови фиксировали в этиловом спирте и окрашивали по Романовскому-Гимза. Было подсчитано не менее 500 клеток крови и рассчитаны проценты отдельно по формам красной и белой крови.

На гистологический анализ пробы целевых органов (жабры, печень и туловищной почки) фиксировали в смеси Буэна. Кусочки органов проводили через спирты и хлороформ, заливали в парафиновые блоки. Тонкие (5 мкм толщиной) срезы органов приготавливали при помощи микротомы и монтировали на предметные стекла. Срезы депарафинировали в спиртах, окрашивались азано по Гейденгайну. После окраски препараты заключались в проводящую среду и под покровное стекло. Срезы анализировали при помощи светового микроскопа (Axio A1). Гистологические изменения и некоторые морфометрические параметры измеряли, по меньшей мере, на 5 слайдах каждого органа каждой рыбы с использованием программного обеспечения микроскопа AxioVision. На пяти участках филламентов жабр у каждой рыбы измеряли ширину вторичных ламелл в проксимальных, медиальных и дистальных областях и оценивали выборочное среднее. Также рассчитывали количество слоев вставочного эпителия и слизистых клеток на 1 мм<sup>2</sup>.

Гистапатологический индекс органа оценивали с использованием адаптированного метода, предложенного Bernet et al. (1999). Точная измеренная площадь каждого изменения была использована вместо бальной оценки (0–6) в зависимости от процента ткани демонстрирующей это изменение. Таким образом, индекс патологии органа рассчитывался как:

$$I_{\text{орг}} = \sum((S_{\text{пати}}/S_{\text{орг}})w_i),$$

где  $S_{\text{пати}}$  – площадь патологии,  $S_{\text{орг}}$  – площадь исследованной зоны ткани,  $w_i$  – фактор значимости. Идентификация гистопатологических изменений и их факторов важности была основана на Bernet et al. (1999) и Agamy (2012). Коэффициент значимости (1–3) присваивали каждой патологии в зависимости от ее опасности для здоровья рыбы (3 – дегенеративные изменения (некроз); 2 – большинство пролиферативных и структурных

изменений, а также серьезные циркуляционные нарушения; 1 – воспалительные, циркуляционные, цитоплазматические изменения, связанные в основном с измененным метаболическим статусом рыб).

Статистическая обработка данных выполнена с использованием программ Statistica и SPSS. Из-за ограниченного количества выборок групповые различия были проверены с использованием непараметрического U-критерия Манна–Уитни.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Условия среды обитания*

Для понимания изменений условий среды обитания в последние десятилетия проанализируем изменения основных гидрохимических параметров. В 2018 г. величины pH, содержание органических веществ и электропроводности воды были в пределах 7.2–7.3, 3.1–3.7 мгС/л и 107–128 мкСм/см соответственно для Большой Имандры и 7.1–7.3, 2.8–4.5 мгС/л и 54–110 мкСм/см соответственно для Йокостровской и Бабинской Имандры. За исключением Си, концентрации всех элементов (табл. 1, 2) не превышали их установленные токсикологические пороги для водоемов рыбохозяйственного назначения (Нормативы..., 2011). Параметры среды обитания, а также концентрации основных загрязнителей (Ni и Си) остаются прежними, как и в 2006–2007 гг. (Gashkina et al., 2020), тогда как в период интенсивного загрязнения (1986–1992 гг.) концентрации могли достигать 290 и 28 мкг/л для Ni и Си соответственно (Моисеенко и др., 2002). Помимо Ni и Си, концентрации Al, В, Тl, W, V, Zr и лантаноидов, а также Na, Mg, S были больше в воде Большой Имандры в отличие от таковых Йокостровской и Бабинской Имандры (табл. 1, 2).

### *Содержание микроэлементов и их физиологическая роль в метаболизме*

Микроэлементный состав организма отражает эволюционно-выработанные механизмы регуляции обменных процессов в организме. Концентрации элементов у сига из исторически загрязненной и незагрязненной частей озера не сильно различались, за исключением Se, который аккумулировался меньше во всех органах, а также Na, концентрации которого были больше в жабрах, но меньше в печени и почке сига из Большой Имандры (табл. 1). Большая концентрация Rb наблюдалась в жабрах, но меньшие концентрации Cd, Sb, Pr и Sm были в печени, а Mg, Al и Се в почке сига из Большой Имандры в отличие от таковых Йокостровской и Бабинской Имандры (табл. 1, 2).

Принципиальным отличием в содержании элементов является интенсивный метаболизм Na и Se у сига из Большой Имандры. Повышенные концентрации Na в жабрах и пониженные в печени и почке, а также пониженные концентрации Se и повышенные молярные соотношения S : Se во всех органах и тканях наблюдались у сига, подверженных тепловому загрязнению, вследствие высокой дыхательной активности и интенсивного метаболизма (Гашкина, Моисеенко, 2020). Транспорт  $\text{Na}^+$  связан с транспортом  $\text{H}^+$ . Следующие транспортные системы находятся на апикальной мембране ионоцитов:  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ -обменник (NHE) транспортирует  $\text{H}^+$  через апикальную мембрану в обмен на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ -АТФаза (VHA) транспортирует  $\text{H}^+$  через апикальную мембрану, создавая электрохимический градиент для  $\text{Na}^+$ , чтобы диффундировать сквозь апикальную мембрану через  $\text{Na}^+$ -канал, тогда как вдоль базолатеральной мембраны находятся VHA,  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -АТФаза (NKA),  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ -котранспортер (NBC) помогает поддерживать очень низкую концентрацию Na в цитозоле, а также удаляет  $\text{HCO}_3^-$  из клеток (Griffith, 2017). Частота дыхания создает предпосылки для большего поступления  $\text{Na}^+$  в обмен на  $\text{H}^+$ , а также необходимости выводить излишки Na, что отразилось на концентрациях в жабрах и почке (табл. 1).

Металлы с переменной валентностью инициируют образование свободных радикалов за счет электрона, тогда как тяжелые металлы способны образовывать ковалентные связи с белками и ингибировать активность ферментов, в том числе антиоксидантных, что может вызывать окислительный стресс при снижении содержания глутатиона (Fish Physiology..., 2012; Wang et al., 2004). В отличие от большинства основных микроэлементов, Se не образует координационных связей с белками, а ковалентно включается в виде остатка SeCys; группы селеноферментов представляют собой помимо йодтиронин дейодиназы и селенофосфатсинтетазы, антиоксидантные ферменты: глутатионпероксидазы (которые выполняют функцию восстановления гидропероксидов до соответствующих спиртов за счет глутатиона), тиоредоксинредуктазы (которые поддерживают окислительно-восстановительный статус клеток за счет снижения уровня цистеина) (Fish Physiology..., 2012). Пониженная аккумуляция Se во всех органах наблюдалась у сига из Большой Имандры по сравнению с токовой у сига из Йокостровской и Бабинской Имандры (табл. 1). Притом молярные соотношения S : Se во всех органах были больше у сига из Большой Имандры (рис. 2). Можно предположить, что Se в большей мере включен в незаменимые SeCys у сига из Большой Имандры, тогда как запасной пул SeMet формируется у

**Таблица 1.** Средние значения и стандартные ошибки концентраций эссенциальных и условно-эссенциальных элементов в воде и органах сигов, выловленных из Большой Имандры (числитель) и из Йокостровской и Бабинской Имандры (знаменатель)

Элемент	ПДК	Вода	Жабры	Печень	Почка
	мкг/л	мкг/л	мкг/г сухого веса		
Ca	—	<u>4083 ± 68</u>	<u>46072 ± 17162</u>	<u>564 ± 256</u>	<u>744 ± 100</u>
		4098 ± 96	32353 ± 1767	537 ± 150	1549 ± 491
Mg	—	<b>1085 ± 15</b>	<u>1162 ± 196</u>	<u>727 ± 30</u>	<b>693 ± 31</b>
		<b>1020 ± 13</b>	1080 ± 52	820 ± 60	<b>1074 ± 177</b>
Na	—	<b>17740 ± 464</b>	<u>7291 ± 471</u>	<u>3435 ± 240</u>	<u>7392 ± 505</u>
		<b>13094 ± 1195</b>	<b>6052 ± 255</b>	<b>5006 ± 522</b>	9168 ± 602
K	—	<u>2481 ± 113</u>	<u>9598 ± 571</u>	<u>12220 ± 605</u>	<u>10362 ± 611</u>
		2343 ± 175	9000 ± 706	12340 ± 1036	11164 ± 946
S	—	<b>7835 ± 148</b>	<u>10356 ± 382</u>	<u>11365 ± 507</u>	<u>9908 ± 529</u>
		<b>5872 ± 523</b>	10019 ± 418	11627 ± 439	10515 ± 607
P	—	<u>0.36 ± 0.06</u>	<u>32882 ± 8834</u>	<u>15601 ± 599</u>	<u>13055 ± 601</u>
		0.33 ± 0.07	25659 ± 897	16833 ± 1108	14864 ± 1065
Fe	100	<u>19.1 ± 3.5</u>	<u>195 ± 37</u>	<u>142 ± 12</u>	<u>314 ± 22</u>
		13.4 ± 2.1	237 ± 71	170 ± 25	294 ± 34
Zn	10	<u>1.35 ± 0.23</u>	<u>541 ± 141</u>	<u>284 ± 32</u>	<u>204 ± 23</u>
		1.82 ± 1.08	522 ± 87	344 ± 85	207 ± 21
Cu	1	<b>4.81 ± 0.41</b>	<u>2.92 ± 0.42</u>	<u>57.3 ± 12.2</u>	<u>8.19 ± 0.96</u>
		<b>3.17 ± 0.31</b>	2.47 ± 0.21	170 ± 89	10.5 ± 2.2
Mn	10	<u>10.8 ± 1.3</u>	<u>22.7 ± 3.5</u>	<u>7.85 ± 0.51</u>	<u>2.50 ± 0.24</u>
		6.9 ± 1.4	17.7 ± 2.5	7.63 ± 0.47	3.34 ± 0.40
Co	10	<0.1	<u>0.11 ± 0.03</u>	<u>0.13 ± 0.02</u>	<u>1.12 ± 0.22</u>
		<0.1	0.05 ± 0.02	0.13 ± 0.02	0.61 ± 0.14
Se	2	<0.3	<b>3.59 ± 0.30</b>	<u>7.96 ± 0.49</u>	<b>7.02 ± 0.55</b>
		<0.3	<b>5.18 ± 0.57</b>	<b>12.05 ± 1.14</b>	<b>9.71 ± 0.82</b>
Mo	1	<u>2.63 ± 0.17</u>	<u>0.12 ± 0.02</u>	<u>0.59 ± 0.03</u>	<u>0.43 ± 0.05</u>
		2.23 ± 0.26	0.11 ± 0.03	0.60 ± 0.06	0.64 ± 0.16
B	500	<b>40.5 ± 1.4</b>	<u>1.13 ± 0.57</u>	<u>0.32 ± 0.28</u>	<u>0.69 ± 0.29</u>
		<b>25.8 ± 3.1</b>	0.92 ± 0.41	0.93 ± 0.46	1.12 ± 0.56
Br	1350	<8	<u>80.9 ± 28.5</u>	<u>49.5 ± 9.7</u>	<u>58.1 ± 12.4</u>
		<8	48.6 ± 4.7	40.7 ± 9.8	75.9 ± 21.1
Cr	20	<0.5	<u>0.19 ± 0.08</u>	<0.3	<0.3
		<0.5	0.48 ± 0.17	<0.3	<0.3
Ni	10	<b>7.50 ± 0.59</b>	<u>1.99 ± 0.55</u>	<u>0.44 ± 0.10</u>	<u>5.10 ± 0.99</u>
		<b>3.30 ± 0.36</b>	1.21 ± 0.31	0.78 ± 0.24	5.83 ± 1.28
Si	—	<u>0.34 ± 0.02</u>	<u>92.7 ± 34.8</u>	<u>15.3 ± 2.0</u>	<u>34.2 ± 4.7</u>
		0.39 ± 0.16	142 ± 59	11.6 ± 1.5	54.2 ± 7.1
Li	80	<u>0.50 ± 0.01</u>	<u>0.026 ± 0.007</u>	<u>0.016 ± 0.006</u>	<u>0.006 ± 0.002</u>
		0.52 ± 0.04	0.047 ± 0.017	<0.003(0.009)	0.010 ± 0.002

Примечания. Предельно допустимые концентрации (ПДК) основаны на (Нормативы..., 2011), прочерк — токсикологический порог не установлен. Максимальные значения указаны в скобках. Жирным шрифтом выделены достоверные групповые различия (U-критерий с уровнем значимости  $p < 0.05$ ).

**Таблица 2.** Средние значения и стандартные ошибки концентраций элементов (установленной и неизвестной токсичности) в воде и органах сига, выловленных из Большой Иmandры (числитель) и из Йокостровской и Бабинской Иmandры (знаменатель)

Элемент	ПДК	Вода	Жабры	Печень	Почка
	мкг/л	мкг/л	мкг/г сухого веса		
Hg	0.01	<u>&lt;0.01</u>	<u>0.060 ± 0.009</u>	<u>0.163 ± 0.035</u>	<u>0.184 ± 0.036</u>
		<u>&lt;0.01</u>	<u>0.070 ± 0.010</u>	<u>0.152 ± 0.029</u>	<u>0.192 ± 0.025</u>
Tl	—	<b>0.003 ± 0.000</b>	<u>0.033 ± 0.008</u>	<u>0.417 ± 0.094</u>	<u>0.074 ± 0.015</u>
		<b>0.002 ± 0.000</b>	<u>0.029 ± 0.005</u>	<u>0.317 ± 0.068</u>	<u>0.087 ± 0.023</u>
Cd	5	<u>&lt;0.004</u>	<u>0.07 ± 0.02</u>	<b>0.11 ± 0.02</b>	<u>2.25 ± 0.55</u>
		<u>&lt;0.004 (0.010)</u>	<u>0.07 ± 0.02</u>	<b>0.24 ± 0.02</b>	<u>2.70 ± 0.52</u>
Pb	6	<u>0.58 ± 0.32</u>	<u>0.73 ± 0.25</u>	<u>0.04 ± 0.00</u>	<u>0.07 ± 0.02</u>
		<u>0.94 ± 0.33</u>	<u>0.20 ± 0.06</u>	<u>0.05 ± 0.01</u>	<u>0.06 ± 0.01</u>
Ag	—	<u>&lt;0.005</u>	<u>0.007 ± 0.002</u>	<u>0.147 ± 0.066</u>	<u>0.008 ± 0.005</u>
		<u>&lt;0.005</u>	<u>0.003 ± 0.002</u>	<u>0.314 ± 0.166</u>	<u>0.006 ± 0.002</u>
W	0.8	<b>0.24 ± 0.03</b>	<u>0.069 ± 0.029</u>	<u>0.003 ± 0.001</u>	<u>0.041 ± 0.016</u>
		<b>0.13 ± 0.02</b>	<u>0.052 ± 0.032</u>	<u>0.009 ± 0.006</u>	<u>0.200 ± 0.149</u>
V	1	<b>0.41 ± 0.03</b>	<u>0.15 ± 0.10</u>	<u>0.09 ± 0.10</u>	<u>0.27 ± 0.14</u>
		<b>0.24 ± 0.04</b>	<u>0.29 ± 0.21</u>	<u>0.09 ± 0.09</u>	<u>0.59 ± 0.22</u>
Sb	—	<u>0.094 ± 0.004</u>	<u>0.003 ± 0.001</u>	<b>&lt;0.002 (0.009)</b>	<u>0.002 ± 0.001</u>
		<u>0.083 ± 0.008</u>	<u>0.006 ± 0.002</u>	<b>0.003 ± 0.001</b>	<u>0.005 ± 0.001</u>
As	50	<u>0.14 ± 0.02</u>	<u>0.59 ± 0.16</u>	<u>0.14 ± 0.08</u>	<u>0.58 ± 0.25</u>
		<u>0.10 ± 0.02</u>	<u>0.25 ± 0.25</u>	<u>0.12 ± 0.12</u>	<u>0.25 ± 0.25</u>
Sr	400	<u>54.3 ± 2.0</u>	<u>394 ± 212</u>	<u>4.54 ± 2.49</u>	<u>6.10 ± 1.18</u>
		<u>50.2 ± 2.3</u>	<u>168 ± 6.5</u>	<u>2.85 ± 0.59</u>	<u>8.65 ± 2.34</u>
Al	40	<b>36.6 ± 8.0</b>	<u>32.9 ± 15.6</u>	<u>9.43 ± 4.14</u>	<b>7.80 ± 1.27</b>
		<b>16.5 ± 1.5</b>	<u>92.5 ± 45.4</u>	<u>14.1 ± 3.3</u>	<b>18.7 ± 3.1</b>
Rb	100	<u>3.99 ± 0.19</u>	<b>25.8 ± 1.7</b>	<u>38.3 ± 3.5</u>	<u>28.3 ± 2.4</u>
		<u>3.59 ± 0.33</u>	<b>18.3 ± 2.4</b>	<u>28.7 ± 4.8</u>	<u>22.7 ± 3.1</u>
Y	—	<b>0.042 ± 0.010</b>	<u>0.031 ± 0.015</u>	<u>0.006 ± 0.004</u>	<u>0.007 ± 0.002</u>
		<b>0.017 ± 0.002</b>	<u>0.060 ± 0.030</u>	<u>0.004 ± 0.001</u>	<u>0.012 ± 0.002</u>
Zr	—	<u>0.039 ± 0.014</u>	<u>0.15 ± 0.06</u>	<u>0.05 ± 0.02</u>	<u>0.07 ± 0.01</u>
		<b>0.010 ± 0.002</b>	<u>0.07 ± 0.01</u>	<u>0.02 ± 0.01</u>	<u>0.09 ± 0.01</u>
Cs	1000	<u>0.049 ± 0.016</u>	<u>0.137 ± 0.019</u>	<u>0.097 ± 0.015</u>	<u>0.152 ± 0.023</u>
		<u>0.033 ± 0.007</u>	<u>0.130 ± 0.035</u>	<u>0.107 ± 0.038</u>	<u>0.283 ± 0.122</u>
U	—	<b>0.057 ± 0.006</b>	<u>0.024 ± 0.004</u>	<u>0.005 ± 0.001</u>	<u>0.017 ± 0.002</u>
		<b>0.034 ± 0.002</b>	<u>0.028 ± 0.006</u>	<u>0.007 ± 0.002</u>	<u>0.026 ± 0.007</u>
Th	—	<u>0.002 ± 0.001</u>	<u>0.006 ± 0.003</u>	<u>&lt;0.001</u>	<b>0.002 ± 0.001</b>
		<u>0.002 ± 0.000</u>	<u>0.004 ± 0.002</u>	<u>0.001 ± 0.000</u>	<b>0.003 ± 0.000</b>
La	—	<b>0.160 ± 0.046</b>	<u>0.137 ± 0.056</u>	<u>0.047 ± 0.012</u>	<u>0.031 ± 0.007</u>
		<b>0.047 ± 0.006</b>	<u>0.053 ± 0.011</u>	<u>0.078 ± 0.014</u>	<u>0.046 ± 0.012</u>
Ce	—	<b>0.224 ± 0.071</b>	<u>0.214 ± 0.096</u>	<u>0.037 ± 0.008</u>	<b>0.043 ± 0.011</b>
		<b>0.057 ± 0.009</b>	<u>0.081 ± 0.025</u>	<u>0.069 ± 0.013</u>	<b>0.080 ± 0.012</b>
Pr	—	<b>0.027 ± 0.007</b>	<u>0.025 ± 0.010</u>	<b>0.004 ± 0.001</b>	<u>0.006 ± 0.001</u>
		<b>0.009 ± 0.001</b>	<u>0.011 ± 0.003</u>	<b>0.008 ± 0.001</b>	<u>0.008 ± 0.001</u>
Nd	—	<b>0.094 ± 0.026</b>	<u>0.096 ± 0.038</u>	<u>0.023 ± 0.006</u>	<u>0.021 ± 0.006</u>
		<b>0.032 ± 0.004</b>	<u>0.050 ± 0.013</u>	<u>0.028 ± 0.005</u>	<u>0.032 ± 0.005</u>
Sm	—	<b>0.013 ± 0.004</b>	<u>0.015 ± 0.006</u>	<b>0.002 ± 0.000</b>	<u>0.004 ± 0.001</u>
		<b>0.004 ± 0.000</b>	<u>0.011 ± 0.004</u>	<b>0.003 ± 0.000</b>	<u>0.005 ± 0.001</u>

Примечания. Предельно допустимые концентрации (ПДК) основаны на (Нормативы..., 2011), прочерк – токсикологический порог не установлен. Максимальные значения указаны в скобках. Жирным шрифтом выделены достоверные групповые различия (U-критерий с уровнем значимости  $p < 0.05$ ).

сигов из Йокостровской и Бабинской Имандры. Активный метаболизм Se может указывать на стимуляцию антиоксидантных ферментов у сигов из исторически загрязненной части озера. Например, активность глутатион-S-трансферазы повышалась в жабрах рыб, подвергшихся хроническому воздействию Se (один из самых распространенных редкоземельных металлов, обладающий редокс свойствами) при концентрациях повышенного регионального уровня (Correia et al., 2019).

В период высокой токсичности, по-видимому, одной из главных эволюционных задач было сохранять эффективность работы антиоксидантных систем организма.

#### Адаптация кровеносной системы

Гематологические характеристики, включая клеточные компоненты крови, являются эффективными и чувствительными показателями физиологических изменений, состояния здоровья, приспособляемости рыб к окружающей среде и токсикологических симптомов, в том числе иммунных реакций, связанных с патологическими процессами (da Silva et al., 2011).

**Красная кровь.** Хотя количество клеток красной крови при сходных соотношениях зрелых и незрелых форм достоверно не отличалось, концентрация гемоглобина в крови (Hb) была низкая у многих рыб (табл. 3). Hb у сигов в условиях экологического оптимума находится в пределах 80–130 г/л (Моисеенко и др., 2002). Гомеостаз рыб, во многом, определяется Hb. Эритропоэз жестко регулируется гормоном эритропоэтином (EPO), а также цитокинами, факторами транскрипции, и микроэлементами (Fe, Cu, Co); гипоксия – главный регулятор уровня EPO; тогда как цитокины также же могут взаимодействовать с EPO, чтобы стимулировать более незрелые предшественники эритроидов (Nogueira-Pedro et al., 2016).

Сложная модуляция стимулов, регулирующих эритропоэз, отражается на гематологических параметрах, которые чутко реагируют на внутренние и внешние факторы, и даже, по-видимому, предопределяют возможности метаболических и физиологических реакций рыб. Гематологические отклики зависят от остроты и продолжительности воздействия неблагоприятных факторов. Могут наблюдаться как активация эритропоэза (Elahee, Bhagwant, 2007), так и кратковременная (Clark et al., 2018) и более продолжительная супрессия (Talukdar et al., 2017). Несмотря на значительные вариации в физиологическом состоянии, если сопоставить средние величины, то среднее количество гемоглобина в эритроците было больше при меньшем количестве эритроцитов у сигов из Большой Имандры в сравнении с таковыми из Йокостровской и Ба-

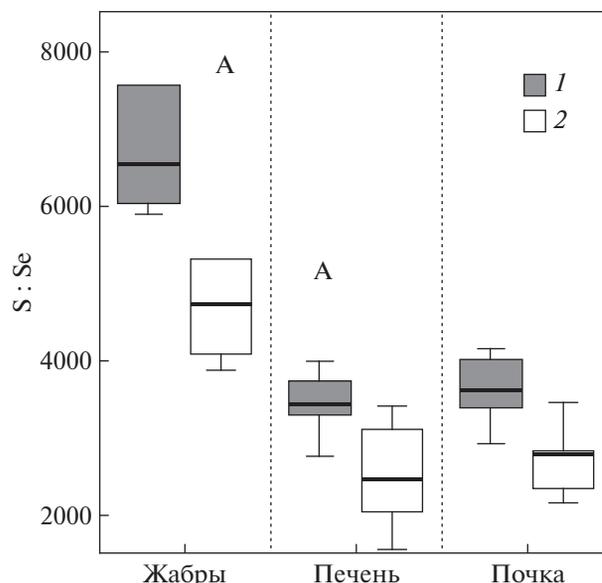


Рис. 2. Молярные отношения серы к селену (S : Se) в органах и тканях сигов из Большой Имандры (1) и Йокостровской и Бабинской Имандры (2).

бинской Имандры (табл. 3). Например, вопреки значительно увеличенной активности дегидратазы d-аминолевулиновой кислоты (участвующей в синтезе гемоглобина и других порфириновых соединений, таких как цитохромы и пероксидазы) в эритроцитах у рыб в загрязненных участках по сравнению с контрольными, среднее количество гемоглобина в эритроците или было повышено или понижено у разных видов рыб при различной активности эритропоэза (Elahee, Bhagwant, 2007). В период интенсивного загрязнения (1978–1997) средние значения Hb были 80 и 107 г/л, количество эритроцитов –  $0.80$  и  $1.02 \times 10^6$  клеток/мм<sup>3</sup> и среднее количество гемоглобина в эритроците – 101 и 105 пг у сигов из загрязненных и реферативных частей озера соответственно (Моисеенко и др., 2002). Синтез гема, по-видимому, был смещен в сторону увеличения гемоглобина от синтеза менее востребованных других ферментов, использующих гемовое железо, что может быть наиболее вероятным объяснением повышения среднего количества гемоглобина в эритроците у сигов из Большой Имандры. Таким образом, спад токсичности выявил активацию адаптационных механизмов, которые были направлены на повышение эффективности эритропоэза путем увеличения количества гемоглобина в созревающих эритроцитах.

**Белая кровь.** Хотя общее количество лейкоцитов достоверно не различалось у сигов из загрязненных и незагрязненных частях озера (табл. 3), оно было в диапазон  $6–12 \times 10^3$  клеток/мм<sup>3</sup> у сигов из Большой Имандры (за исключением одной особи с экстремально большим количеством лей-

**Таблица 3.** Средние значения и стандартные ошибки физиологического состояния и гематологических показателей рыб

Параметры физиологического состояния и гематологические показатели	Размерность	Большая Имандра	Йокостровская и Бабинская Имандра
Вес рыбы	г	618 ± 51	512 ± 52
Промысловая длина	см	33.5 ± 0.9	31.3 ± 0.9
Концентрация гемоглобина (Hb)	г/л	81 ± 9	75 ± 13
Среднее количество гемоглобина в эритроците (МСН)	пг	155 ± 23	113 ± 23
Эритроциты	10 <sup>6</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.56 ± 0.07	0.73 ± 0.11
Зрелые эритроциты	10 <sup>6</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.52 ± 0.07	0.70 ± 0.11
	%	94.8 ± 1.4	96.1 ± 0.8
Незрелые эритроциты	10 <sup>6</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.028 ± 0.008	0.029 ± 0.006
	%	5.2 ± 1.4	4.0 ± 0.8
Включая:			
Базофильные эритробласты	10 <sup>6</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.010 ± 0.005	0.012 ± 0.003
	%	2.0 ± 1.0	1.7 ± 0.3
Полихроматофильные эритробласты	10 <sup>6</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.018 ± 0.006	0.017 ± 0.005
	%	3.3 ± 1.0	2.3 ± 0.6
Лейкоциты	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	10.6 ± 2.1	16.4 ± 3.5
Лимфоциты	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	<b>7.1 ± 1.3</b>	<b>14.6 ± 3.2</b>
	%	<b>67.9 ± 3.4</b>	<b>85.8 ± 4.2</b>
Моноциты	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	<b>1.18 ± 0.27</b>	<b>0.41 ± 0.16</b>
	%	<b>11.2 ± 1.6</b>	<b>3.5 ± 1.3</b>
Макрофаги	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.54 ± 0.19	0.28 ± 0.17
	%	5.5 ± 1.9	2.1 ± 1.0
Бласты	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.23 ± 0.09	0.33 ± 0.13
	%	3.0 ± 1.2	3.1 ± 1.2
Нейтрофилы	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	1.51 ± 0.60	0.76 ± 0.20
	%	<b>12.5 ± 3.0</b>	<b>5.6 ± 1.3</b>
Включая:			
Палочкоядерные нейтрофилы	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.77 ± 0.37	0.47 ± 0.17
	%	6.0 ± 1.9	3.1 ± 1.0
Сегментоядерные нейтрофилы	10 <sup>3</sup> клеток/мм <sup>3</sup>	0.74 ± 0.25	0.29 ± 0.09
	%	<b>6.5 ± 1.7</b>	<b>2.5 ± 0.8</b>

Примечания. Жирным шрифтом выделены достоверные групповые различия (U-критерий с уровнем значимости  $p < 0.05$ ). Прочерк означает безразмерный параметр.

коцитов) и диапазон  $12-24 \times 10^3$  клеток/мм<sup>3</sup> у сигов из Йокостровской и Бабинской Имандры (за исключением одной особи с экстремально малым количеством клеток) (рис. 3). Основная роль иммунной системы – это первая линия защиты хозяина в противодействии патогенным организмам и борьба с любыми чужеродными материалами (Whyte, 2007). В период интенсивного загрязнения (1978–1997) средние количество лей-

коцитов было 27 и  $20 \times 10^3$  клеток/мм<sup>3</sup> у сигов из загрязненных и реферативных частей озера соответственно (Моисеенко и др., 2002). В 2018 г. если общее количество лейкоцитов сохранялось на прежнем уровне у большинства сигов из Йокостровской и Бабинской Имандры как и в прошлом, то оно значительно понизилось у большинства сигов из Большой Имандры. Пониженный уровень лейкоцитов у сигов из исторически загряз-

ненной части озера может означать не столько супрессию иммунной системы, сколько измененный путь иммунного ответа, чему может способствовать гибкость и чрезмерная избыточность иммунной системы.

Среди лимфоцитов семейство В-клеток отвечает за выработку иммуноглобулина, а семейство Т-клеток помогает обеспечивать стимул, естественные киллеры (NK) составляют лишь около 10% популяции лимфоцитов; лимфоцитоз связан с инфекцией или стрессом в большинстве случаев (Hematology..., 2018). Превалирующее относительное и общее количество лимфоцитов наблюдалось у сигов из незагрязненной части озера (табл. 3), и развитие специфического иммунного ответа было характерно для них.

С другой стороны, лимфопения и нейтрофилия являются классической универсальной реакцией иммунной системы на токсичное (Заботкина и др., 2009) или инфекционное воздействие (Palikova et al., 2017). Лимфопения и нейтрофилия также присуща сигам из Большой Имандры (табл. 3), тогда как нейтрофильный лейкоцитоз был типичен в период интенсивного загрязнения (Моисеенко и др., 2002). Однако в современный период защитные реакции сигов из исторически загрязненной части озера осуществляются больше через активацию и мгновенным откликом системы врожденного иммунитета.

Нейтрофилы были единственными положительными на миелопероксидазу (образование супероксидных радикалов и реактивных галогеновых соединений) и металлопротеиназы 2 и 9 ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ -зависимых протеиназ, участвующих в деградации компонентов внеклеточного матрикса) (da Silva et al., 2011). Pijanowski и др. (2020) продемонстрировали, что хемокин CXCL1 индуцирует в нейтрофилах карпа образование внеклеточных ловушек нейтрофилов, происходящих из туловищной почки, и требует активности НАДФН-оксидазы в отличие от CXCR. Например, увеличение уровня респираторного взрыва фагоцитов наблюдали как при токсичном воздействии (Kaya et al., 2016), так и на протяжении пика инфекции (Palikova et al., 2017). Следует заметить, что сдвиг в сторону преобладания более зрелых сегментоядерных нейтрофилов выражен у сигов из Большой Имандры, тогда как палочкоядерные нейтрофилы, относящиеся к незрелым циркулирующим клеткам, преобладают у сигов из незагрязненной части озера (табл. 3). Таким образом, нейтрофилы обладают повышенной способностью выделять активные формы кислорода у сигов из Большой Имандры. Например, в случае дефицита глутатионредуктазы респираторный взрыв прекращается преждевременно из-за токсического воздействия накопления перекиси водорода на НАДФН-оксидазу; при дефиците глутатионсинтетазы респи-

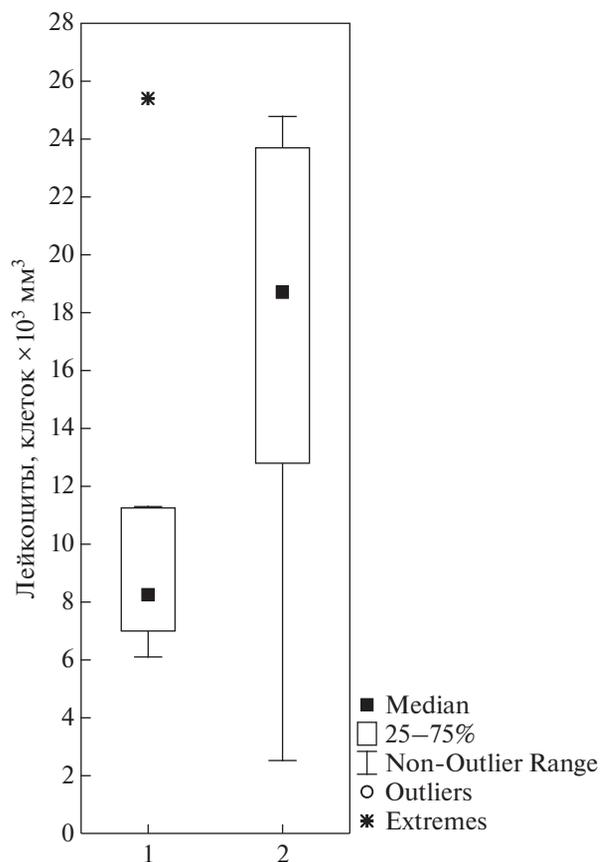


Рис. 3. Количество лейкоцитов в крови сигов из Большой Имандры (1) и Йокостровской и Бабинской Имандры (2).

раторный взрыв протекает нормально, но перебегающая нейтропения (возможно, вызванная метаболическим ацидозом), а также гемолиз, вызванный оксидантами, также характерны, как и в первом случае (Hematology..., 2018). Смещение отношения S : Se в сторону увеличения у сигов из Большой Имандры (рис. 2) указывает на преобладание SeCys над SeMet и активацию селеноферментов в том числе антиоксидантных, что имеет решающее значение в защите как миелоидных и эритроидных клеток, так и других клеток и тканей. Существует значительная избыточность в антимикробном механизме фагоцитов, что позволяет одной системе компенсировать дефект в другой, поскольку используются как окислительные, так и неокислительные системы (Hematology..., 2018). Таким образом, защитный механизм сигов из исторически загрязненной части озера активно использует окислительные системы неспецифического иммунитета, тогда как этот выбор у сигов из незагрязненной части озера реализуется в пользу неокислительного пути, используя адаптивный специфический иммунитет.

*Гистопатология органов*

Гистопатологический анализ является эффективным и чувствительным инструментом для оценки здоровья рыб и загрязнения окружающей среды в естественных водоемах (Stentiford et al., 2003; van der Oost et al., 2003). Более того гистопатология — это ответ более высокого уровня, отражающий предшествующее изменение физиологической и биохимической функций, они представляют собой совокупность физиологических и химических изменений (Hinton et al., 2017).

**Жабры.** Деликатный эпителий жабр постоянно находится в тесном контакте с окружающей средой, токсинами, твердыми частицами и организмами (паразиты, вирусы и бактерий), а также неинфекционными организмами (некоторые виды фитопланктон и зоопланктона), что определяет комплексную многофакторную этиологию заболевания жабр (Nergero et al., 2018). Гистопатология жабр сигов была представлена множественными деформациями жаберного эпителия и достигала наибольших значений индекса патологичности в отличие от других органов (табл. 4).

Цитолиз, плазмолиз и гиперплазию можно рассматривать как первые реакции на внешние факторы. Цитоплазматические изменения сопровождались увеличением влажности жабр (табл. 5), чему могут способствовать гипотонические пресные воды. Главное, ширина вторичных ламелл коррелировала со степенью развития этих реакций ( $r = 0.766, p < 0.001$ ). Nero и др. (2006) показали, что морфометрические данные жабр могут дать доказательства возможных респираторных нарушений: увеличение ширины вторичных ламелл значительно сокращает межламеллярное расстояние, и как результат, доля вторичных ламелл, доступных для газообмена, также значительно сокращается. Плохое поглощение кислорода компенсировалась усилением эритропоеза и высвобождением как зрелых, так и незрелых эритроцитов в общую циркуляцию крови (табл. 5). Следует заметить, что эти реакции были более характерны для сигов из незагрязненной части озера, демонстрирующие также увеличение лейкоцитов при росте числа лимфоцитов и снижении моноцитов, нейтрофилов и особенно более зрелых сегментоядерных нейтрофилов (табл. 3, 5).

Жабры рыб являются регулятором “осмореспираторного компромисса”: большая функциональная площадь поверхности респираторного эпителия и небольшое расстояние способствуют абсорбции  $O_2$ , тогда как функциональная небольшая площадь поверхности и диффузия на большие расстояния способствуют осмо/ионной регуляции; механизмы регулирования включают перераспределение кровотока и/или обратимое ремоделирование структуры (Wood, Eom, 2021). Проллиферативное увеличение клеточной массы

эпителия не только во вторичных ламеллах, но и в межламеллярном пространстве (увеличивая число слоев вставочного эпителия) наблюдалось у сигов из незагрязненной части озера (табл. 4). Морфометрические изменения жабр шук (разрастание эпителия ламелл и образование многослойного эпителия филаментов) наблюдались как адаптивные реакции на обще-рассеянное загрязнение низовой р. Волги (Клишин, 2014). Прогрессирующее увеличение пролиферации филаментного эпителия может соответствовать хронической реакцией на стрессовые условия (Monteiro et al., 2008), может выполнять защитные функции от загрязнителей, активных форм  $O_2$ , паразитов, а также обеспечивать структурную поддержку (Wood, Eom, 2021).

Серьезные циркуляционные нарушения (аневризма) наблюдались только у сигов из исторически загрязненной части озера (табл. 4). Аневризма может быть вызвана прямым действием токсичных веществ, что было продемонстрировано в случаях острой токсичности металлов (Ahmed et al., 2013; Correia et al., 2020), в том числе Cu (Monteiro et al., 2008). Острая токсичность Cu связана с нарушением осморегуляции (Fish Physiology..., 2012), ингибирование НКА в жабрах и потеря  $Na^+$  и  $Cl^-$  в плазме наблюдались в экспериментах (Monteiro et al., 2005), что приводит к гипертонической сердечно-сосудистой недостаточности (уменьшение объема плазмы и набухание клеток крови повышает гематокрит, вязкость крови и сопротивление сосудов) (Fish Physiology..., 2012), отеки и аневризмы были быстро развивающимися поражениями (Monteiro et al., 2008). Острая токсичность Cu была в прошлом, и сейчас Cu находится под гомеостатическим контролем. Например, у рыб из исторически загрязненного Cu участка ручья ключевую роль в регуляции накопления проявили жабры в реакции увеличения экспрессии генов металлотронеина (MT) и мембранных белков транспортеров ATP7A и CTR1 (Abril et al., 2018).

Формирование аневризмы связано с повреждением столбчатых клеток и нарушением целостности сосудов с выделением большого количества крови, которая выталкивает ламеллярный эпителий наружу (Ahmed et al., 2013; Martinez et al., 2004). Обнаруженная взаимосвязь увеличения числа макрофагов в крови с развитием аневризмы в респираторных ламеллах (табл. 5) может указывать на прогрессирующие воспалительные реакции. Заметное влияние соединения 48/80 (мощный высвобождающий гистамин агент) на резистентность перфузируемого жаберного сосудистого русла радужной форели указывает на то, что вещества, высвобождаемые при дегрануляции гранулоцитов, могут вызывать вазомоторные реакции (Reite, Evensen, 2006). Иммуногистохимические методы идентифицировали присутствие химических меди-

**Таблица 4.** Средние значения и стандартные ошибки патологий жабр, печени и почек рыб, а также некоторые морфометрические параметры жабр

Гистологические и морфологические параметры	Большая Имандра	Йокостровская и Бабинская Имандра
<b>Жабры</b>		
Влажность жабр (%)	79.6 ± 0.5	83.2 ± 1.4
Ширина вторичных ламелл	<b>32.7 ± 1.2</b>	<b>44.5 ± 3.5</b>
Число слоев вставочного эпителия	<b>4.3 ± 0.3</b>	<b>5.1 ± 0.1</b>
Количество слизистых клеток 1 мм <sup>2</sup>	324 ± 31	252 ± 91
Патологии жабр (%):		
Цитолиз, плазмолиз, гиперплазия (w = 1)	16.0 ± 3.1	28.2 ± 9.7
Утолщение на концах ламелл (w = 1)	1.39 ± 0.88	0.28 ± 0.20
Аневризма (w = 2)	<b>0.97 ± 0.57</b>	0
Слияние ламелл (w = 2)	4.79 ± 1.37	1.35 ± 0.76
Десквамация ламелл (w = 3)	2.68 ± 1.33	4.32 ± 2.02
Разрушение ламелл (w = 3)	<b>3.11 ± 1.48</b>	0
Сумма патологий (%)	29.0 ± 3.8	34.2 ± 11.0
Гистапологический индекс жабр ( <i>I</i> <sub>жабры</sub> )	0.46 ± 0.08	0.44 ± 0.14
<b>Печень</b>		
Влажность печени (%)	<b>74.3 ± 0.4</b>	<b>77.8 ± 1.4</b>
Патологии печени(%):		
Фиброз кровеносных сосудов (w = 2)	<b>0.09 ± 0.05</b>	<b>0.38 ± 0.12</b>
Фиброз желчных протоков (w = 2)	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.03
Некроз (w = 3)	<b>0.45 ± 0.12</b>	<b>2.32 ± 0.89</b>
Сумма патологий (%)	<b>0.58 ± 0.13</b>	<b>2.77 ± 1.01</b>
Гистапологический индекс печени ( <i>I</i> <sub>печень</sub> )	<b>0.016 ± 0.004</b>	<b>0.078 ± 0.029</b>
<b>Почка</b>		
Влажность почек (%)	78.6 ± 0.6	80.3 ± 0.8
Патологии почек (%):		
Мелано-макрофагальные центры (ММЦ) (w = 1)	0.82 ± 0.24	1.66 ± 0.64
Нефрокальцитоз (w = 2)	2.2 × 10 <sup>-6</sup> ± 1.4 × 10 <sup>-6</sup>	2.6 × 10 <sup>-6</sup> ± 2.4 × 10 <sup>-6</sup>
Фиброэластоз извилистых канальцев (w = 2)	1.00 ± 0.61	0.23 ± 0.18
Фиброэластоз кровеносных сосудов (w = 2)	0.16 ± 0.08	0.11 ± 0.03
Кровотечения (w = 2)	0.44 ± 0.19	0.30 ± 0.13
Некроз (w = 3)	2.52 ± 1.92	1.41 ± 0.38
Сумма патологий (%)	4.92 ± 2.14	3.71 ± 0.92
Гистапологический индекс почек ( <i>I</i> <sub>почка</sub> )	0.120 ± 0.060	0.075 ± 0.016

Примечания. Жирным шрифтом выделены достоверные групповые различия (U-критерий с уровнем значимости *p* < 0.05).

аторов, таких как триптаза (вовлеченная в репарации эпителия, деградации тканей, привлечении гранулоцитов) и химаза (вазоактивный пептид, участвующий в ремоделировании тканей, разрушающий белки внеклеточного матрикса) в цитоплазматических гранулах тучных клеток *Centropomus parallelus* (da Silva et al., 2017). С другой стороны, истончение стенок сосудов также могло вызывать миграцию фагоцитарных клеток в ор-

ган. Так или иначе, повышенная фагоцитарная активность, по-видимому, могла быть провоцирующим стимулом развития аневризмы у сигов из Большой Имандры.

Слизистые клетки жабр обеспечивают жизненно важную защиту тонкой структуры и эпителия жабр и действуют как первичная ловушка для экзогенных веществ (Costa et al., 2009). Тучные клетки рыб участвуют в индукции воспалитель-

**Таблица 5.** Коэффициенты корреляции морфометрических параметров и гистопатологических изменений жабр в зависимости от гематологических параметров и физиологического состояния, а также биоаккумуляции элементов в жабрах сигов

Параметры	Ширина вторичных ламелл	Количество слизистых клеток	Цитолиз, плазмолиз, гиперплазия	Аневризма	Структурные нарушения	$I_{\text{жабры}}$
Влажность жабр	0.753***	—	0.669**	—	—	—
Зрелые эритроциты	0.748***	−0.711**	0.608*	—	—	0.715**
Незрелые эритроциты	0.783***	−0.707**	0.669**	—	—	—
Базофильные эритробласты	0.947***	−0.616*	—	—	0.748**	0.785***
Полихроматофильные эритробласты	0.627*	−0.770***	0.786***	—	—	—
Лейкоциты	0.812***	−0.803***	—	—	0.682**	0.866***
Лимфоциты	0.787***	−0.779***	—	—	—	—
Моноциты	−0.622*	—	—	—	0.792***	—
Макрофаги	—	—	—	0.816***	—	—
Нейтрофилы	−0.620*	—	—	—	0.833***	—
Сегментоядерные нейтрофилы	−0.684**	—	—	—	0.782***	—
Zn	—	—	—	0.604*	—	—
Co	—	0.698**	—	—	—	—
Se	0.674**	—	—	—	—	—
B	—	—	—	0.745***	—	0.596*
Ni	—	0.665**	—	—	—	—
Hg	0.636**	—	—	—	0.617*	0.671**
Cd	—	—	—	0.598*	—	—
Ag	—	—	—	0.695**	—	—
La	—	0.642**	—	—	0.782***	—
Ce	—	0.619*	—	—	0.685**	—
Pr	—	—	—	—	0.645**	—

Примечания. Уровень значимости обозначается следующим образом: \* —  $p < 0.01$ , \*\* —  $p < 0.005$ , \*\*\* —  $p < 0.001$ . Прочерк означает, что достоверных связей не обнаружено.

ных реакций не только через пролиферацию и рекрутирование лейкоцитов, увеличение проницаемости сосудов, но и производство слизи бокаловидными клетками (Galindo-Villegas et al., 2016). Количество слизистых клеток в жабрах сигов из Большой Имандры было несколько больше, хотя достоверных отличий не было обнаружено, что может быть связано и с их большими серьезными структурными повреждениями (табл. 4). Регрессия слизистых клеток жабр, связанная со структурными повреждениями, такими как слияние и деформация ламелл, наблюдалась у ювенильных особей *Solea senegalensis*, подвергшихся воздействию загрязненных отложений (Costa et al., 2009). Структурные повреждения жабр провоцировали рост незрелых базофильных эритробластов, лейкоцитов, в особенности фагоцитов (моноцитов и нейтрофилов), а также способствовали проникновению и аккумуляции Hg и лантаноидов (табл. 5).

Таким образом, если защитные реакции сигов из незагрязненной части озера связаны с пролиферативными изменениями, обеспечивая структурную поддержку, но ухудшая газообмен, то адаптивная стратегия сигов из исторически загрязненной части озера направлена на снижение компенсаторной пролиферации тем самым улучшая газообмен, даже если это чревато их структурными повреждениями.

*Печень* участвует в метаболизме загрязняющих веществ, что делает ее и мишенью, и органом, который защищает себя (Hinton et al., 2017). Если гистопатологические отклонения печени сигов из незагрязненной части озера были более значительны, то они были ничтожны у сигов из исторически загрязненной части озера (табл. 4). Наиболее частыми поражениями ткани печени были фиброз и некроз. Эти поражения, а также общий показатель гистопатологии печени ( $I_{\text{печень}}$ ) корре-

**Таблица 6.** Коэффициенты корреляции гистопатологических изменений печени и почки в зависимости от гематологических параметров, а также биоаккумуляции элементов в органах сигов

Параметры	Печень			Почка				
	фиброз кровеносных сосудов	некроз	$I_{\text{печень}}$	ММЦ	кровотечения	фиброэластоз	некроз	$I_{\text{почка}}$
Незрелые эритроциты	—	—	—	—	—	0.590*	—	0.607*
Базофильные эритробласты	—	—	—	—	—	0.613*	—	—
Полихроматофильные эритробласты	—	—	—	—	-0.602*	—	0.752***	0.679**
Нейтрофилы	—	—	—	—	0.675**	—	—	—
Палочкоядерные нейтрофилы	—	—	—	—	0.646**	—	—	—
Сегментоядерные нейтрофилы	—	—	—	—	0.619*	—	—	—
Ca	—	—	—	0.771***	—	—	—	—
Fe	0.751**	0.633**	0.649**	—	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	0.719**	0.707**	0.686**
Cu	0.726**	0.639**	0.654**	0.759***	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	—	0.626*	0.781***	0.716**
Se	—	0.697**	0.692**	—	—	—	—	—
Ni	0.638**	0.741**	0.742**	—	—	—	—	—
Ag	0.602*	—	—	—	0.688**	—	—	—
W	0.664**	0.739**	0.744**	0.828***	—	—	—	—
Sb	—	—	—	0.637**	—	—	—	—
Bi	—	—	—	—	0.701**	—	—	—
Sr	—	—	—	0.650**	—	—	—	—

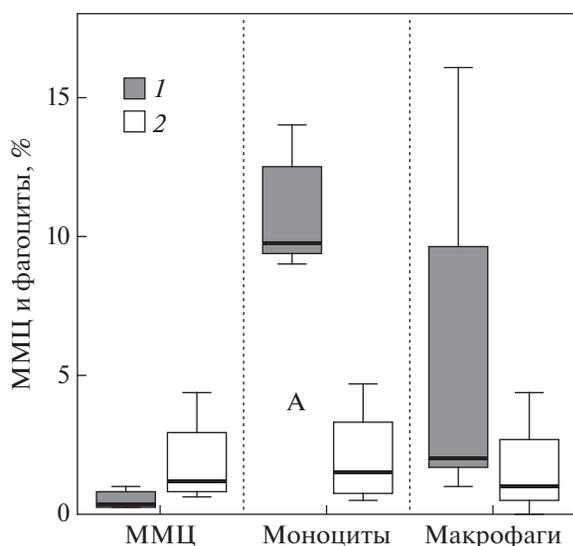
Примечания. Уровень значимости обозначается следующим образом: \*  $-p < 0.01$ , \*\*  $-p < 0.005$ , \*\*\*  $-p < 0.001$ . Прочерк означает, что достоверных связей не обнаружено.

лируют с биоаккумуляцией Fe, Cu, Se, Ni, и W (табл. 6).

Готовность к эндоцитозу и фагоцитозу поддерживается антиоксидантным статусом рыб (взаимосвязь нейтрофилов ( $r = 0.627$ ,  $p < 0.01$ ), сегментоядерных нейтрофилов ( $r = 0.654$ ,  $p < 0.005$ ) и моноцитов в крови ( $r = 0.699$ ,  $p < 0.001$ ) с отношением S : Se в печени рыб). Следует заметить, что биоаккумуляция Ni и W наблюдается, наоборот, с понижением антиоксидантного статуса ( $r = -0.649$ ,  $p < 0.005$  и  $r = -0.613$ ,  $p < 0.01$  соответственно), и их биоаккумуляция напрямую связана с поражениями печени. Парадоксально, что токсичное воздействие Ni проявилось в нетипичном органе, а именно в печени, тогда как в период интенсивного загрязнения его токсичное воздействие было связано с значительными патологиями почек (нефрокальцитоз, фиброэластоз) (Moiseenko, Kudryavtseva, 2001).

Следует также учитывать что, фагоцитарная активность приносит не только разрушение и воспалительные реакции, но и положительные эффекты, запускающие репаративные реакции. Например, стимуляция фагоцитов карпа *in vitro* и *in vivo* увеличивала экспрессию гена металлопротеиназы 9 (ММР-9), более того двухфазный профиль экспрессии мРНК ММР-9 указывал на участие во время начальной фазы воспаления и во время более поздней фазы ремоделирования ткани (Chadzinska et al., 2008).

Метаболизм и хранение таких эссенциальных металлов как Fe, Cu и Se в основном осуществляется в печени. Если они активно используются у сигов из исторически загрязненной части озера, то они, по-видимому, запасаются и захораниваются в ферритине и гемосидерине для Fe, церулоплазмине и МТ для Cu и SeMet для Se, что может составлять как запасной пул, так и вероятную



**Рис. 4.** Процентное количество мелано-макрофагальных центров (ММЦ) в почках, фагоцитов (моноцитов и макрофагов) в периферической крови у сига с уровнем лейкоцитов  $<12 \times 10^3$  клеток/мм<sup>3</sup> из Большой Имандры (1) и сига с уровнем лейкоцитов  $>12 \times 10^3$  клеток/мм<sup>3</sup> из Йокостровской и Бабинской Имандры (2).

причину токсичности у сига из незагрязненной части озера. Таким образом, тонкая грань между эссенциальностью и токсичностью Fe, Cu и Se проявилась у сига из исторически загрязненной и незагрязненной частей озера.

**Почки.** Значительная часть зажаберной крови проходит через почки рыб и, следовательно, поражения почек могут являться индикатором интоксикации организма (Mishra, Mohanty, 2008; Ortiz et al., 2003). С другой стороны общая интоксикация, по-видимому, может налагать дополнительную нагрузку на почки в выведении не только токсичных веществ, но и эндогенных отходов. Хотя достоверных отличий в патологиях почек не было обнаружено (табл. 4), но механизмы, вовлеченные в процессы детоксикации и утилизации, могут сильно различаться (рис. 4).

Аутофагия – важный эволюционный механизм для поддержания гомеостаза и достижения клеточного обновления, а также важный регуляторный механизм адаптации к внутренней и внешней среде (Xia et al., 2019). Мононуклеарные фагоциты (моноциты и макрофаги) влияют на эффективность процессов эндоцитоза и деградации (Whyte, 2007). С другой стороны, функции мелано-макрофагальных центров (ММЦ) – иммунные; хранение, разрушение и детоксикация экзогенных и эндогенных веществ; рециркуляция Fe (Заботкина, 2017). Большое количество моноцитов, циркулирующих в периферической крови у сига из Большой Имандры (табл. 4), предполагает и большее количество резидентных

клеток, включая макрофагов. Помимо нейтрофилов другие фагоциты (макрофаги), заселяют в большей степени почку рыб среди всех иммунных органов в условиях загрязнения (Лапинова, Заботкина, 2010). Если увеличение числа и площади ММЦ при снижении моноцитов и макрофагов наблюдалось у сига из незагрязненной части озера, то наоборот снижение ММЦ при увеличении моноцитов и макрофагов было у сига из исторически загрязненной части озера (рис. 4). Увеличение ММЦ, по-видимому, является следствием того, что мононуклеарные фагоциты не справляются с утилизацией экзогенных и эндогенных веществ. Различия у сига из исторически загрязненной и незагрязненной частей озера могут быть следствием долгосрочных проявлений в реакциях активации и потенциала эндо- и фагоцитоза. Более значительная эффективность эндо- и фагоцитоза была по прошествии 10 лет спада токсичной нагрузки (2006–2007 гг.), когда накопление Cu, Al, Sr, Cr, Pb и Hg в почках было вдвое меньше, а Cd – в 10 раз меньше у сига из загрязненной части озера (Gashkina et al., 2020). ММЦ могут накапливать в гранулах меланина большой спектр металлов (Заботкина, 2017), наблюдается большая аккумуляция Ca, Cu, W, Sb и Sr (табл. 6).

Циркуляционные нарушения, такие как кровотечение, наблюдались у сига из всех плесов озера (табл. 4), и были связаны с воспалительными процессами и увеличением нейтрофилов в крови, а также с биоаккумуляцией Ag и Bi (табл. 6).

Фиброэластоз и некроз, а также гистопатологический индекс почки ( $I_{\text{почка}}$ ) ассоциированы с биоаккумуляцией Zn и Co (табл. 6). Цинк действует как межклеточное, так и внутриклеточное сигнальное вещество как вторичный мессенджер (через активацию фактора транскрипции металлов (MTF-1)); цитозольная концентрация Zn должна поддерживаться на очень низком уровне из-за его способности влиять на активность большого числа молекул в клетках (регуляция пролиферации клеток, инсулино-миметические воздействия, продукция цитокинов в моноцитах, дегрануляция тучных клеток, апоптоз лимфоцитов и др.); в цитозоле Zn связывается МТ и глутатионом с последующей транслокацией в глубокие места хранения (Fish Physiology..., 2012). Ratn et al. (2018) показали, что Zn накапливается в почке рыб больше, чем в печени, и нарушения равновесной динамики нормального окислительного метаболизма (когда запущенная активация антиоксидантной системы превышает потенциал нейтрализации антиоксидантов (снижение содержания глутатиона)) приводят к последующим повреждениям ДНК и белков и вызывает дегенеративные изменения клубочков. Кобальт при любых экзогенных и эндогенных условиях перераспределяется в почку рыб (Гашкина, 2017). Если Co, как хорошо известно, является ключевым компонентом ко-

баламина (витамина В<sub>12</sub>) и также кофактором различных ферментов, то недавно было показано, что он является имитатором гипоксии и сигналом накопления поврежденных реактивными видами кислорода протеинов в почке рыб (Kubrak et al., 2011). Таким образом, повышенная аккумуляция Zn и Co в почке рыб может служить маркером переизбытка накопления клеточного мусора и признаком того, что фагоцитарная система не справляется с их утилизацией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Озеро Имандра, в прошлом интенсивно загрязняемый водоем тяжелыми металлами, является уникальной моделью для исследования физиологических ре-адаптаций рыб к улучшению условий после снижения поступления металлов. Адаптация рыб на примере сигов из исторически загрязненного озера Имандра позволила выявить направленность защитных реакций и особенности метаболизма микроэлементов в период снижения загрязнения. Продолжительное воздействие металлов в период высокой токсичности на популяцию обитающих здесь сигов сформировало у них механизмы контроля гомеостаза металлов в организме, а также компенсаторные реакции на нарушенные функции, позволяя рыбам выжить и выдерживать воздействия высоких концентраций. Доказано повышение эффективности работы антиоксидантной системы организма, как основного эволюционного механизма защиты организма. Смещение отношения S : Se в сторону увеличения у сигов из Большой Имандры указывает на преобладание селеноцистеина над селенометионином и активацию селеноферментов в том числе антиоксидантных, что имеет решающее значение в защите как миелоидных и эритроидных клеток, так и других клеток и тканей. Притом защитный механизм сигов из исторически загрязненной части озера активно использует окислительные системы неспецифического иммунитета, тогда как этот выбор у сигов из незагрязненной части озера реализуется в пользу неокислительного пути, используя адаптивный специфический иммунитет. Выявлена роль микроэлементов в развитии патологических процессов: повышенная аккумуляция Fe, Cu и Se в печени рыб может служить маркером патологических отклонений печени, тогда как повышенная аккумуляция Zn и Co в почке указывает на то, что фагоцитарная система не справляется с утилизацией экзогенных и эндогенных веществ, способствуя дегенеративным изменениям почки.

*Исследования выполнены в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0008.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А.П. (1963) Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции. *Геохимия*. (3), 199-242.
- Гашкина Н.А. (2017) Эссенциальные элементы в органах и тканях рыб в зависимости от токсичности среды обитания и физиологического состояния. *Геохимия*. 55(10), 934-941.
- Gashkina N.A. (2017) Essential elements in the organs and tissues of fish depending on the freshwater toxicity and physiological state. *Geochem. Int.* 55(10), 927-934.
- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И. (2020) Адаптация метаболизма рыб к тепловому загрязнению АЭС субарктического оз. Имандра. *Геохимия*. 65(10), 969-983.
- Gashkina N.A., Moiseenko T.I. (2020) Adaptation of Fish Metabolism to Thermal Pollution of Subarctic Lake Imandra. *Geochem. Int.* 58(10), 1110-1122.
- Ермаков В.В. (1995) *Биогеохимические провинции: концепция, классификация и экологическая оценка. Основные направления геохимии. К 100-летию со дня рождения академика А.П. Виноградова*. М.: Наука, 183-196.
- Заботкина Е.А. (2017) Влияние токсикантов органической и неорганической природы на структуру меланомакрофагальных центров у костистых рыб (обзор). *Труды ИБВВ РАН*. 77(80), 20-32.
- Заботкина Е.А., Лапирова Т.Б., Назарова Е.А. (2009) Влияние ионов кадмия на морфофункциональные и иммунофизиологические показатели сеголеток речного окуня *Perca Fluviatilis (Perciformes, Percidae)*. *Вопросы ихтиологии*. 49(1), 117-124.
- Клишин А.Ю. (2014) Морфофункциональные изменения ламелл и филламентов жабр щуки (*Esox lucius*). *Общество и цивилизация в XXI в.: тенденции и перспективы развития*. Воронеж: Научно-исследовательские публикации, 25-29.
- Ковальский В.В. (1963). Возникновение и эволюция биосферы. *Успехи совр. биолог.* 55(1), 45-67.
- Ковальский В.В. (1974) *Геохимическая экология*. М.: Наука, 299 с.
- Крылов О.Н. (1980) *Пособие по профилактике и диагностике отравлений рыб вредными веществами*. М., 80с.
- Лапирова Т.Б., Заботкина Е.А. (2010) Сравнительный анализ показателей иммунофизиологического состояния леща *Abramis Brama* (L.) из различных по степени загрязнения участков Рыбинского водохранилища. *Биология внутренних вод*. 3(2), 86-91.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Шаров А.Н., Вандыш О.И., Кудрявцева Л.П. (2009) Антропогенная трансформация арктической экосистемы озера Имандра: тенденции к восстановлению после длительного периода загрязнения. *Водные ресурсы*. 36 (3), 312-325.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Л.И., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.Н. (2002) *Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра*. М.: Наука, 476 с.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах вод-*

- ных объектов рыбохозяйственного значения. (2011) М.: ВНИРО, 257 с.
- Правдин И.Ф. (1966) Руководство по изучению рыб. М.: Пищевая промышленность, 376 с.
- Abril S.I.M., Dalmolin C., Costa P.G., Bianchini A. (2018) Expression of genes related to metal metabolism in the freshwater fish *Hypessobrycon luetkenii* living in a historically contaminated area associated with copper mining. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **60**, 146-156.
- Agamy E. (2012) Histopathological liver alterations in juvenile rabbit fish (*Siganus canaliculatus*) exposed to light Arabian crude oil, dispersed oil and dispersant. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **75**, 171-179.
- Ahmed M.K., Al-Mamun M.H., Parvin E., Akter M.S., Khan M.S. (2013) Arsenic induced toxicity and histopathological changes in gill and liver tissue of freshwater fish, tilapia (*Oreochromis mossambicus*). *Exp. Tox. Pathol.* **65**(6), 903-909.
- Bernet D., Schmidt H., Meier W., Burkhardt-Holm P., Wahli T. (1999) Histopathology in fish: proposal for a protocol to assess aquatic pollution. *J. Fish Dis.* **22**, 25-34.
- Chadzinska M., Baginski P., Kolaczowska E., Savelkoul H.F.J., Kemenade B.M.L.V. (2008) Expression profiles of matrix metalloproteinase 9 in teleost fish provide evidence for its active role in initiation and resolution of inflammation. *Immunology.* **125**, 601-610.
- Clark N.J., Shaw B.J., Handy R.D. (2018) Low hazard of silver nanoparticles and silver nitrate to the haematopoietic system of rainbow trout. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **152**, 121-131.
- Correia A.T., Rebelo D., Marques J., Nunes B. (2019) Effects of the chronic exposure to cerium dioxide nanoparticles in *Oncorhynchus mykiss*: Assessment of oxidative stress, neurotoxicity and histological alterations. *Environ. Toxicol. Phar.* **68**, 27-36.
- Correia, A.T., Rodrigues, S., Ferreira-Martins, D., Nunes, A.C., Ribeiro, M.I., Antunes, S.C. (2020) Multi-biomarker approach to assess the acute effects of cerium dioxide nanoparticles in gills, liver and kidney of *Oncorhynchus mykiss*. *Comp. Biochem. Physiol. C: Pharmacol. Toxicol.* **238**, 108842.
- Costa P.M., Diniz M.S., Caeiro S., Lobo J., Martins M., Ferreira A.M., Caetano M., Vale C., DelValls T.Á., Costa M.H. (2009) Histological biomarkers in liver and gills of juvenile *Solea senegalensis* exposed o contaminated estuarine sediments: A weighted indices approach. *Aquat. Toxicol.* **92**, 202-212.
- da Silva W.F., Egami M.I., Santos A.A., Antoniazzi M.A., Silva M., Gutierrez R.C., Paiva M.J.R. (2011) Cytochemical, immunocytochemical and ultrastructural observations on leukocytes and thrombocytes of fat snook (*Centropomus parallelus*). *Fish Shellfish Immunol.* **31**, 571-577.
- da Silva W.F., Simões M.J., Gutierrez R.C., Egami M.I., Santos A.A., Antoniazzi M.M., Sasso G.R., Ranzani-Paiva M.J.T. (2017). Special dyeing, histochemistry, immunohistochemistry and ultrastructure: A study of mast cells/eosinophilic granules cells (MCs/EGC) from *Centropomus parallelus* intestine. *Fish Shellfish Immunol.* **60**, 502-508.
- Elahee K.B., Bhagwant S. (2007) Hematological and gill histopathological parameters of three tropical fish species from a polluted lagoon on the west coast of Mauritius. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **68**, 361-371.
- Fish Physiology: Homeostasis and Toxicology of Essential Metals. (2012) (Eds. Wood C.M., Farrell A.P., Brauner C.J.) London: Academic Press. V. 31A, 520 p.
- Galindo-Villegas J., Garcia-Garcia E., Mulero V. (2016) Role of histamine in the regulation of intestinal immunity in fish. *Dev. Comp. Immunol.* **64**, 178-186.
- Gashkina N.A., Moiseenko T.I. 2020. Influence of Thermal Pollution on the Physiological Conditions and Bioaccumulation of Metals, Metalloids, and Trace Metals in Whitefish (*Coregonus lavaretus* L.). *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 4343.
- Gashkina N.A., Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P. (2020) Fish response of metal bioaccumulation to reduced toxic load on long-term contaminated Lake Imandra. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **191**, 110205.
- Griffith M.B. (2017) Toxicological perspective on the osmoregulation and ionoregulation physiology of major ions by freshwater animals: Teleost fish, crustacea, aquatic insects, and Mollusca. *Environ. Toxicol. Chem.* **36**(3), 576-600.
- Handbook on the Toxicology of Metals. (2007) 3<sup>th</sup> edition. Hardcover, Amsterdam, Boston: Academic Press. 1024 p.
- Hematology: Basic Principles and Practice.* (2018) (Eds. Hoffman R., Benz E.J., Silberstein L.E., Heslop H.E., Weitz J.I., Anastasi J., Salama M.E., Abutalib S.A.), 7<sup>th</sup> ed. Philadelphia: Elsevier. 2408 p.
- Herrero A., Thompson K.D., Ashby A., Rodger H.D., Dagleish M.P. (2018) Complex Gill Disease: an Emerging Syndrome in Farmed Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.). *J. Comp. Path.* **163**, 23-28.
- Hinton D.E., Baumann P.C., Gardner G.C., Hawkins W.E., Hendricks J.D., Murchelano R.A., Okihiro M.S. (2017) Histopathologic biomarkers. In *Biomarkers: Biochemical, Physiological and Histological Markers of Anthropogenic Stress*, (Eds. Huggett R.J., Kimerly R.A., Mehrle P.M., Bergman H.L.) Boca Raton, London, N.Y.: CRC Press. pp. 155-210.
- Kaya H., Aydın F., Gürkan M., Yılmaz S., Ates M., Demir V., Arslan Z. (2016) A comparative toxicity study between small and large size zinc oxide nanoparticles in tilapia (*Oreochromis niloticus*): Organ pathologies, osmoregulatory responses and immunological parameters. *Chemosphere.* **144**, 571-582.
- Kubrak O.I., Husak V.V., Rovenko B.M., Storey J.M., Storey K.B., Lushchak V.I. (2011) Cobalt-induced oxidative stress in brain, liver and kidney of goldfish *Carassius auratus*. *Chemosphere.* **85**, 983-989. 8
- Martinez C.B., Nagae M.Y., Zaia C.T.B., Zaia D.M.A. (2004) Morphological and physiological acute effects of lead in the neotropical fish *Prochilodus lineatus*. *Brazil. J. Biol.* **64**, 797-807.
- Mishra A.K., Mohanty B. (2008) Acute toxicity impacts of hexavalent chromium on behavior and histopathology of gill, kidney and liver of the freshwater fish, *Channa punctatus* (Bloch). *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **26**, 136-141.
- Moiseenko T., Sharov A. (2019) Large Russian Lakes Ladoga, Onega, and Imandra under Strong Pollution and in the Period of Revitalization: A Review. *Geosciences.* **9**(12), 492.
- Moiseenko T.I. Kudryavtseva L.P. (2001) Trace metals accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. *Environ. Pollut.* **114**(2), 285-297.

- Moiseenko T.I., Morgunov B.A., Gashkina N.A., Megorskiy V.V., Pesiakova A.A. (2018) Ecosystem and human health assessment in relation to aquatic environment pollution by heavy metals: case study of northwest of the Russian arctic, Kola peninsula. *Environ. Res. Lett.* **13**, 065005.
- Monteiro S.M., Mancera J.M., Fontaínhas-Fernandes A., Sousa M. (2005) Copper induced alterations of biochemical parameters in the gill and plasma of *Oreochromis niloticus*. *Comp. Biochem. Physiol. C: Pharmacol. Toxicol.* **141**, 375-383.
- Monteiro S.M., Rocha E., Fontaínhas-Fernandes A., Sousa M. (2008). Quantitative histopathology of *Oreochromis niloticus* gills after copper exposure. *J. Fish Biol.* **73**, 1376-1392.
- Nero N., Farwell A., Lister A., van Der Kraak G., Lee L.E.J., van Meer T., MacKinnon M.D., Dixon D.G. (2006) Gill and liver histopathological changes in yellow perch (*Perca flavescens*) and goldfish (*Carassius auratus*) exposed to oil sands process-affected water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **63**, 365-377
- Nogueira-Pedro A., dos Santos G.G., Oliveira D.C., Hastreiter A.A., Fock R.A. (2016) Erythropoiesis in vertebrates: from ontogeny to clinical relevance. *Frontiers in Bioscience, Elite* **8**, 100-112.
- Ortiz J.B., De Canales M.L.G., Sarasquete C. (2003) Histopathological changes induced by lindane ( $\gamma$ -HCH) in various organs of fishes. *Sci. Mar.* **67**(1), 53-61.
- Palikova M., Papezikova I., Markova Z., Navratil S., Mares J., Mares L., Vojtek L., Hyrsil P., Jelinkova E., Schmidt-Posthaus H. (2017). Proliferative kidney disease in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) under intensive breeding conditions: Pathogenesis and haematological and immune parameters. *Vet. Parasitol.* **238**, 5-16.
- Pijanowski L., Verburg-van Kemenade B.M., Chadzinska M. (2020) Chemokine CXCL1 stimulates formation of NETs in trunk kidney neutrophils of common carp. *Dev. Comp. Immunol.* **103**, 103521.
- Ratn A., Prasad R., Awasthi Y., Kumar M., Misra A., Trivedi S.P. (2018) Zn<sup>2+</sup> induced molecular responses associated with oxidative stress, DNA damage and histopathological lesions in liver and kidney of the fish, *Channa punctatus* (Bloch, 1793). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **151**, 10-20.
- Reite O.B., Evensen Ø. (2006) Inflammatory cells of teleostean fish: A review focusing on mast cells/eosinophilic granulocyte cells and rodlet cells. *Fish Shellfish Immunol.* **20**, 192-208.
- Sakamoto M., Yasutake A., Domingo J., Chan H.M., Kubota M., Murata K. (2013) Relationships between trace elements concentration in chorionic tissue of placenta and umbilical cord tissue: Potential use as indicators for prenatal exposure *Environ. Intern.* **60**, 106-111.
- Stentiford G.D., Longshaw M., Lyons B.P, Jones G., Green M., Feist S.W. (2003) Histopathological biomarkers in estuarine fish species for the assessment of biological effects of contaminants. *Mar. Environ. Res.* **55**, 137-159.
- Talukdar B., Kalita H.K., Basumatary S., Saikia D.J., Sarma D. (2017) Cytotoxic and genotoxic affects of acid mine drainage on fish *Channa punctata* (Bloch). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **144**, 72-78.
- van der Oost R., Beyer J., Vermeulen N.P.E. (2003) Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **13**, 57-149.
- Wang Y., Fang J., Leonard S.S., Rao K.M. (2004) Cadmium inhibits the electron transfer chain and induces reactive oxygen species. *Free Radic. Biol. Med.* **36**, 1434-1443.
- Whitfield A.K., Elliott M. (2002) Fish as indicators of environmental and ecological changes within estuaries: a review of progress and some suggestions for the future. *J. Fish Biol.* **61**, 229-250.
- Whyte S.K. (2007) The innate immune response of finfish – A review of current knowledge. *Fish Shellfish Immunol.* **23**, 1127-1151.
- Wood C.M., Eom J. (2021). The osmorepiratory compromise in the fish gill. *Comp. Biochem. Physiol. A: Physiol.* **254**, 110895.
- Xia X., Wang X., Qin W., Jiang J., Cheng L. (2019) Emerging regulatory mechanisms and functions of autophagy in fish. *Aquaculture* **511**, 734212.
- Yeom D.-H., Adams S.M. (2007) Assessing effects of stress across levels of biological organization using an aquatic ecosystem health index. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **67**, 286-295.

## ОСОБЕННОСТИ БИОГЕННОЙ МИГРАЦИИ АЗОТА И ФОСФОРА В СОЛЕННЫХ ПЕРЕСЫХАЮЩИХ ОЗЕРАХ КРЫМА

© 2022 г. И. И. Руднева<sup>а</sup>, И. Н. Залевская<sup>б, \*</sup>, В. Г. Шайда<sup>а, с</sup>, Г. Н. Меметлаева<sup>б, \*\*</sup>, А. В. Щерба<sup>д</sup>

<sup>а</sup>Морской гидрофизический институт РАН, ул. Капитанская, 2, Севастополь, 299011 Россия

<sup>б</sup>Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

<sup>с</sup>ООО “Экосервиз-А”, ул. Верхняя Красносельская, 17А, стр. 16, Москва, 107140 Россия

<sup>д</sup>ООО “Севстар”, Хрусталева, 74-А, Севастополь, 299055 Россия

\*e-mail: inz3@mail.ru

\*\*e-mail: svg-41@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 25.06.2021 г.

Представлены результаты исследований особенностей биогенной миграции элементов на примере изучения шести крымских пересыхающих гиперсолёных озёр Евпаторийской группы. Поступление биогенов в солёные озёра Крыма происходит за счёт естественных источников, к которым следует отнести атмосферные осадки, продукты эрозии, перелив морской воды во время штормов, продукты жизнедеятельности водоплавающих птиц и животных, выпас которых осуществляется на прибрежных территориях, процессов в экосистемах (эвтрофирование, жизнедеятельность гидробионтов), а также азота и фосфора, содержащихся в стоках, попадающих как непосредственно в водные объекты, так и через грунтовые воды, рекреационной нагрузки на берегах озёр. В летний период при достижении температуры воздуха и воды свыше +30°C происходит интенсивное испарение и их дальнейшее высыхание. Показано, что в пересохших водоёмах нарушаются естественные циклы миграции азота и фосфора в связи с прекращением функционирования биоты, в частности микроводорослей, микробных сообществ и ракообразных артемии. В засушливые периоды происходит также накопление и концентрирование азота, фосфора и загрязняющих веществ на дне водоёмов, которые во время сильных ветров и штормов, характерных для данного района, разносятся на прилегающие территории и тем самым представляют угрозу для здоровья человека. Обсуждаются вероятные сценарии трансформации экосистем солёных озёр в условиях возможного потепления климата и при усилении антропогенной активности.

**Ключевые слова:** гиперсолёные озёра, Крым, пересыхание, сезонные флуктуации, гидрохимические параметры, биогенные элементы, антропогенная деятельность

**DOI:** 10.31857/S001675252202008X

### ВВЕДЕНИЕ

Гиперсолёные озёра — это бессточные водоёмы, содержащие более 44% воды и занимающие 23% площади всех озёр на земле (Jellison et al., 2008; Wurtsbaugh et al., 2017), широко распространённые по всему миру и расположенные в основном в засушливых районах. Ещё в древние времена на солёных озёрах располагались солепромыслы, в настоящее время их ресурсы используются в более широких масштабах: в химическом и галургическом производстве, бальнеологии, фармацевтике, при изготовлении спа-материалов и косметических препаратов. На фоне крайне низкого биоразнообразия, доминирующим видом в этих водных объектах является жаброногий рачок артемия *Artemia salina*, широко применяемый в качестве стартового корма для объектов аква-

культуры (Wooldridge et al., 2016; Shadkam et al., 2016). Артемия выполняет важную функцию в регуляции гидроминерального режима солёных озёр. Будучи фильтратором, она способствует трансформации и утилизации различных минеральных и органических веществ, поступающих в эти водоёмы, и тем самым является важным звеном в биогенной миграции элементов, в том числе веществ антропогенного происхождения. В связи с этим солёные озёра принимают активное участие в осуществлении природных циклов различных элементов, что имеет важное экологическое значение.

Многие солёные озёра расположены в зоне активной хозяйственной деятельности человека, которая отрицательно влияет на экосистемы, нарушает их эволюционно сложившийся баланс и

взаимодействие с окружающей средой. Это приводит к драматическим последствиям для этих уникальных экосистем, что выражается в химическом загрязнении рапы, распреснении или засолении, изменении гидроминерального режима и элементного состава, нарушению отношений живых организмов, снижая и без того низкое биоразнообразие (Гулов, 2007). Происходящие изменения негативно влияют на микробные сообщества, нарушая баланс между различными группами микроорганизмов, в том числе тех, которые участвуют в трансформации органических и неорганических веществ, в биогеохимических циклах биогенных элементов — азота и фосфора (Charra et al., 2012; Lazar et al., 2017). Совокупность этих процессов на фоне изменения климата может привести к крайне негативным последствиям для соленых озер, которые уже наблюдаются во многих местах планеты — их высыханию и полной деградации (Tusupova et al., 2020).

В Крыму имеется несколько десятков соленых прибрежно-морских озер, которые образовались в конце четвертичного оледенения и повышения уровня Мирового океана на 100–120 м. Лиманы, затопленные в результате подъема уровня моря, устьевые участки речных долин, а также лагуны — мелководные заливы, отделенные от моря песчаными косами-пересыпями по побережью Крымского полуострова, превратились в соленые озера (Понизовский, 1965; Хохлов и др., 2019). Глубина этих водоемов не превышает 3 м. Их соленость и другие физико-химические параметры колеблются в широких пределах, зависят от гидрометеорологических (климатических) факторов, к которым относятся сезонные и суточные изменения температуры воздуха, водной среды и донных отложений на разной глубине их залегания, количества атмосферных осадков, скорости и направления ветра и т.д., которые обусловлены географическим положением и глобальным изменением климата. Антропогенная деятельность также влияет на экологическое состояние соленых водоемов, которая выражается в рекреационной и сельскохозяйственной активности в этих районах, что сопряжено с поступлением большого количества биогенов в экосистемы. Соединения азота и фосфора играют большую роль в обеспечении нормальной жизнедеятельности водной экосистемы, поскольку способствуют развитию фитопланктона и участвуют в образовании первичной продукции (Guo et al., 2004; Mantyka-Pringle et al., 2016). При этом биомасса микроводорослей существенно сокращается, если концентрация биогенов ниже оптимальной, необходимой для их роста и развития. В то же время высокие концентрации биогенов ухудшают качество воды, что приводит к уменьшению биоразнообразия, эвтрофированию, падению содержания кислорода и гибели гидробионтов (Glibert et al., 2008).

Соленые озера Крыма полностью отделились от моря, но некоторые сохраняют с ним связь через проливы-гирла. Питание водоемов осуществляется посредством поверхностного притока за счет ливневых паводков, фильтрации воды из моря через косы-пересыпи или через гирла; грунтовыми водами, а также стоками с полей и других сельскохозяйственных угодий. На дне большинства озер имеются мощные отложения ила — минеральных грязей, имеющих лечебное значение (Васенко, 2012; Гулов, 2006). Сложные и многоплановые взаимодействия экосистем соленых озер с окружающей средой определяют особенности биогенной миграции элементов в них, что мы отмечаем ранее (Руднева и др., 2020). Находясь в зоне засушливого климата, где среднегодовое количество осадков составляет 400 мм (Ежов, Тарасенко, 2002; Тарасенко, 2014), некоторые мелководные озера пересыхают в летне-осенний период, но поздней осенью, когда начинается сезон интенсивных выпадов осадков, происходит сукцессия экосистем. Можно предполагать, что в высохших озерах происходит нарушение естественных биогеохимических циклов элементов или же существенная их модификация. Поскольку экологическое состояние внутренних водоемов во многом определяется совокупным влиянием природных и антропогенных факторов на прилегающих территориях, исследование основных характеристик таких водных объектов представляет несомненный интерес как с точки зрения эффектов взаимодействия суши, водоема и моря, так и дает возможность составить прогноз дальнейшей трансформации водной экосистемы как результат этих взаимодействий (Моисеенко, Гашкина, 2010).

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение особенностей сезонной биогенной миграции азота и фосфора на фоне изменения гидрохимических показателей воды в пяти пересыхающих соленых озерах Евпаторийской группы (Республика Крым) в 2017 г.

## ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### *Характеристика объектов исследования*

Координаты исследуемых озер представлены в табл. 1, расположение показано на рис. 1.

**Поповское озеро** — мелководный бессточный водоем, отделенный дамбой от озера Ойбург и находящийся от него в 50 м. На дне озера находится черная с характерным запахом сероводорода лечебная грязь. Во времена Юрского периода водоем постепенно отделился от Черного моря вследствие действия сильных ветров и штормов. Два озера сообщаются между собой подземными течениями, и иногда их называют одним названием



Рис. 1. Карта расположения исследуемых крымских гиперсоленых озер Евпаторийской группы.

(Большое и Малое Ойбургские озера). Поповское озеро благодаря наличию лечебных грязей является местом активной рекреации. В летний период оно часто пересыхает.

**Озеро Аджи-Байчи 1** – самое большое бессточное озеро лиманного происхождения. Площадь 0.75–1.2 км<sup>2</sup>, глубина до 0.2 м, наибольшая 0.65 м, длина 1.5 км, наибольшая ширина 0.7 км. Площадь водосборного бассейна составляет 41 км<sup>2</sup>, разница с уровнем моря 0.4 м. Отделено от Черного моря перешейком, по которому проходит дорога без твердого покрытия. На юго-востоке к озеру прилегают солончаки. Питание смешанное за счет поверхностных и подземных вод. Рапа мутная, зелено-серого цвета с неприятным запахом в результате эвтрофирования, когда развитие микроводорослей в некоторые годы придает летом озеру красноватый или зеленоватый оттенок. На поверхности дно покрыто илистыми черными отложениями, под ними залегают серые и стальнo-серые. Донные осадки не отвечают требованиям кондиций для лечебных грязей, но используются для этих целей туристами. При дальнейшем исследовании могут быть определены как ценный источник целебного сырья.

**Озеро Аджи-Байчи-2** – небольшой водоем, площадь которого значительно уменьшается в

теплый сезон вплоть до полного высыхания. Озеро расположено в степной зоне по побережью Черного моря, отделено от него песчаным перешейком. Хозяйственного значения не имеет, по берегам производится выпас сельскохозяйственных животных. Вода мутная, с неприятным запахом. В летний период времени рапа приобретает ярко-красный оттенок за счет бурного развития микроводоросли *Dunaliella salina*.

**Озеро Аирчи** расположено в районе базы отдыха. Площадь 0.5 км<sup>2</sup>, длина 1 км, наибольшая ширина 0.37 км, глубина до 0.2 м. Площадь водосборного бассейна 13.8 км<sup>2</sup>. высота над уровнем моря 0.3 м. От моря отделено песчаной пересыпью, через которую во время сильных штормов в

Таблица 1. Координаты исследуемых соленых озер Евпаторийской группы

Озеро	с.ш.	в.д.
Поповское	45°29'16"80	33°04'79"88
Аджи-Байчи 1	45°25'58"13	33°09'59"39
Аджи-Байчи 2	45°23'71"15	33°11'04"73
Аирчи	45°21'39"18	33°14'54"92
Галгасс	45°19'13"66	33°17'74"78

акваторию происходит перелив морской воды. На юго-востоке к озеру прилегают солончаки, на севере в озеро впадают сухоречья. В верхнем слое на дне залегает толща илистых черных донных отложений, затем располагаются серые и стально-серые. В некоторые годы летом озерная рапа приобретает красноватый или зеленоватый цвет в результате бурного развития фитопланктона. В 19 веке на озере действовал солепромысел, на котором ежегодно добывалось до 500 т соли. Питание смешанное за счет поверхностных и подземных вод.

**Озеро Галгасс** имеет площадь 0.16 км<sup>2</sup>, площадь водосборного бассейна 11 км<sup>2</sup>, длина 420 м, средняя ширина 130 м, наибольшая 300 м, глубина 0.2–0.55 м. Отделено от Черного моря перешейком шириной 50 метров, по которому проходит дорога без твердого покрытия. Восточнее озера расположена ферма, севернее проходит территориальная дорога сообщения Молочное–Витино. На дне водоема залегает толща донных отложений. Интенсивная вегетация микроводорослей приводит к развитию процессов эвтрофирования, что придает рапе красноватый или зеленоватый оттенок. Питание смешанное за счет поверхностных и подземных вод. Лечебные илы озера используются в рекреационных целях для самолечения.

Следует отметить, что на берегах перечисленных озер в летний период располагаются туристы, в результате чего на побережье остается мусор и несанкционированные свалки, в связи с чем эти водоемы испытывают определенную антропогенную нагрузку.

#### *Методы исследования*

Анализ гидрохимических параметров рапы озер проводили в соответствии с методами, описанными нами ранее (Руднева и др., 2020). Пробы воды отбирали ежемесячно в каждом водоеме, координаты которых определяли с помощью смартфона GSMA510F/DS (Samsung Electronics CoLtd, Южная Корея) в течение 2017 г. Температуру воздуха и воды в озерах измеряли с помощью электронного термометра HANNA Instruments Check Temp – 1 (Россия) непосредственно в водоемах.

Пробы рапы отбирали в пластиковые бутылки объемом 2 л и транспортировали в лабораторию. В лабораторных условиях анализировали соленость воды с помощью рефрактометра PAL-06S LTA GO (Япония) и выражали в промилле ‰. Водородный показатель pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh, концентрацию растворенного в воде кислорода определяли с помощью анализатора Expert-001 (Econix-Expert Moexa CoLtd, Москва, Россия) с использованием соответствующих электродов.

Содержание нитритов анализировали фотометрическим методом с реактивом Грисса в соответствии с ПНДФ 14.1:2:4.3-951995. (Массовая концентрация нитратов..., 2010). Метод основан на способности нитритных ионов давать интенсивно окрашенные диазосоединения с первичными ароматическими аминами. Проводили реакцию с сульфаниловой кислотой и альфа-нафтиламином (реактив Грисса) с образованием розовой окраски, интенсивность которой пропорциональна содержанию нитритов в воде. Содержание нитратов определяли потенциометрическим методом согласно РД 52.24.367-2010 (Методика измерений..., 1995). Концентрацию фосфатов в рапе устанавливали фотометрическим методом РД 52.24.382-2006 (Массовая концентрация фосфатов... 2006) Метод основан на взаимодействии фосфатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдофосфорной гетерополи-кислоты  $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ , которая затем восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии антимолибдартрата калия до интенсивно окрашенной молибденовой сини.

#### *Статистическая обработка результатов*

Все определения проводили в трех повторностях, вычисляли средние значения, которые анализировали. Сравнительный анализ гидрохимических показателей воды исследуемых озер и содержания биогенных элементов проводили с помощью компьютерной программы STATISTICA (версия 12), использовали метод главных компонент и кластерный анализ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Максимальная температура воздуха в районе расположения озер была отмечена в июне-июле и достигала +27–28°C (рис. 2). При отборе проб в водоемах температура воздуха соответствовала среднемесячным значениям.

С повышением температуры воздуха происходило увеличение температуры рапы во всех тестируемых озерах (рис. 3). Когда температура воды приближалась к +30°C и выше происходил значительный рост солености, соль концентрировалась по берегам водоемов, которые затем высыхали, за исключением самого большого озера Аирчи, площадь которого уменьшилась на 2/3 (рис. 4).

Однако, в течение 2017 г. на фоне общих закономерностей изменение солености рапы в разных озерах имело определенные особенности. В озере Поповском соленость варьировала в пределах 137‰ в зимний и ранневесенний период, достигала максимальных значений 370‰ в июне, затем снижалась до 300‰, после чего озеро полностью высохло и оставалось таковым вплоть до ноября, когда выпадение атмосферных осадков привело к

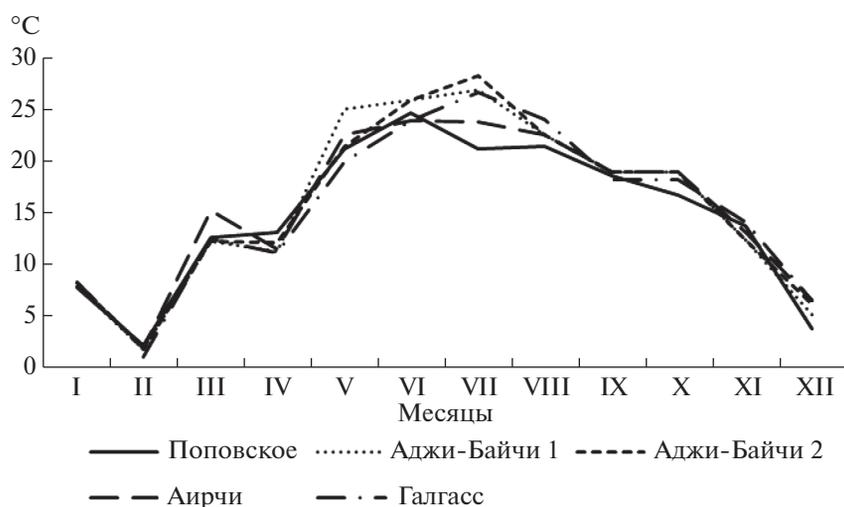


Рис. 2. Среднемесячная динамика изменения температуры воздуха в районе озер.

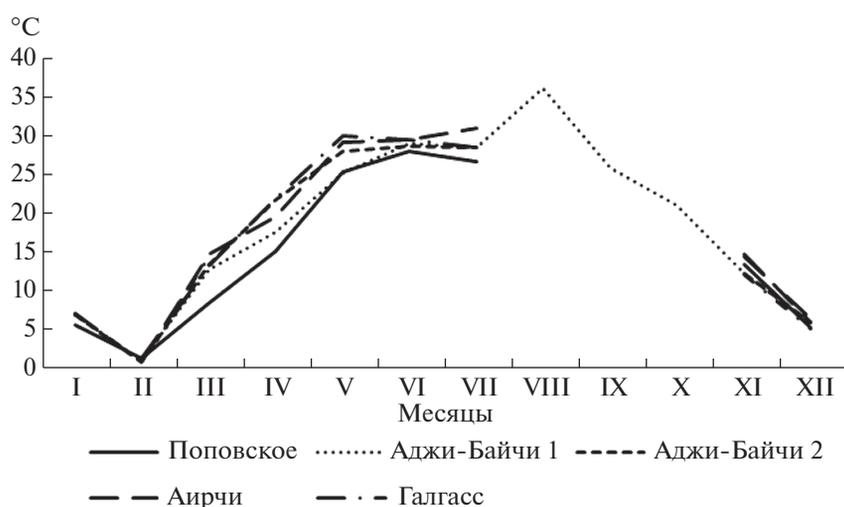


Рис. 3. Сезонная динамика изменения температуры рапы исследуемых озер.

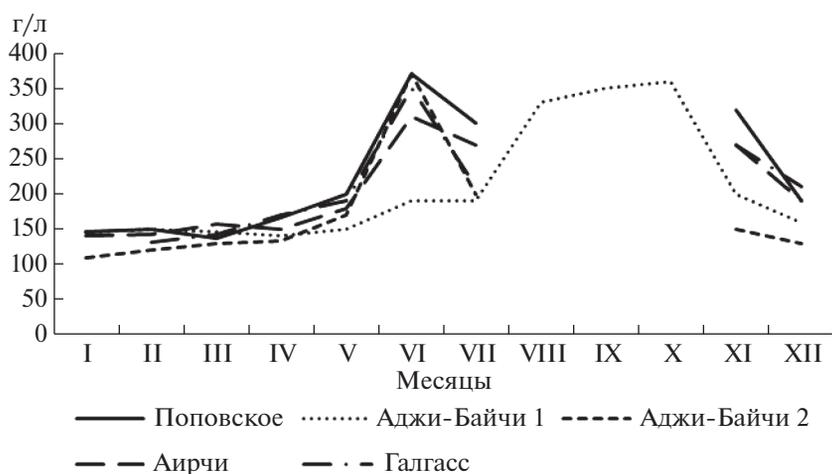


Рис. 4. Сезонная динамика изменения солености рапы в исследуемых соленых озерах.

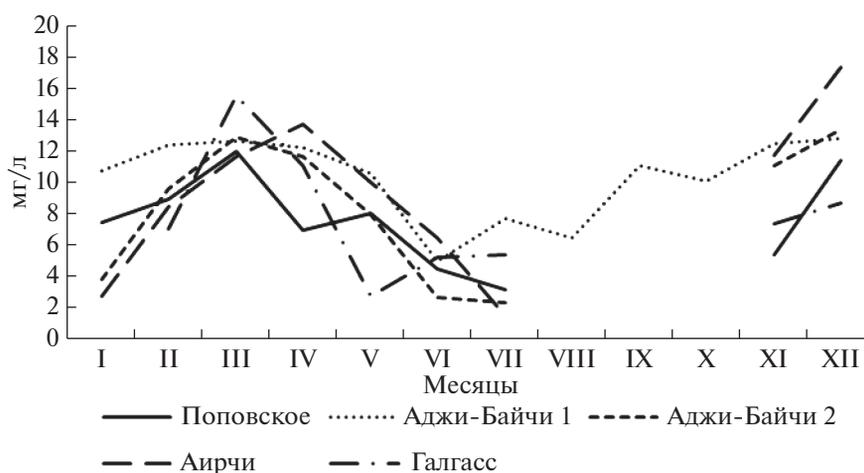


Рис. 5. Сезонная динамика изменения содержания кислорода в рапе в исследуемых соленых озерах.

заполнению водоема. При этом соленость рапы последовательно уменьшалась с 300 до 137‰ в период ноябрь—март.

Сходная динамика отмечена для показателей солености в озерах Аджи-Байчи-2, Аирчи и Галгасс. Так, соленость рапы в озере Аджи-Байчи-2 последовательно увеличивалась от 110–130‰ в зимне-весенний сезон до 370‰ в июне, несколько падала в июле до 200‰, затем вплоть до ноября озеро оставалось сухим. После выпадения осадков соленость в нем составила 130–150‰. В озере Аирчи в период январь—май соленость колебалась в пределах 140–190‰, в июне возрастала до 360‰, снижалась в июле до 270‰, затем озеро пересыхало и оставалось сухим до ноября, когда в результате выпадения осадков последовательно снижалась до конца года от 270 до 190‰. Для озера Галгасс характерно изменение солености от 131‰ в январе до 350‰ в июне, затем некоторое снижение до 270‰ в июле. В период с августа по октябрь озеро высохло. В ноябре с началом сезона дождей водоем вновь наполнился водой, но соленость при этом была относительно высокой 210–270‰.

Иная динамика колебания солености рапы установлена в озере Аджи-Байчи-1. В период январь—май этот показатель варьировал в пределах 140–160‰, в июне-июле наблюдали подъем до 190‰, а в августе-октябре, когда озеро сильно обмелело и от его площади осталась всего треть, соленость резко возросла до 300–360‰. В ноябре с выпадением атмосферных осадков соленость рапы постепенно снизилась до 200–160‰.

Содержание кислорода также существенно колебалось в исследуемых озерах (рис. 5).

Самые низкие значения содержания кислорода в рапе озер отмечены с мая по июль, а самые высокие — в декабре и марте. Установлены осо-

бенности колебания этого показателя для каждого водоема. Содержание кислорода в рапе Поповского озера возрастало от 7.4 мг л<sup>-1</sup> в январе до 11.0 мг л<sup>-1</sup> в марте, после чего снижалось, достигая минимальных значений в июле (3.1 мг л<sup>-1</sup>), в ноябре-декабре по мере заполнения водоема в результате выпадения атмосферных осадков уровень кислорода повышался. Сходная динамика обнаружена для оз. Аджи-Байчи-2, в рапе которого концентрация кислорода возрастала с января по март от 3.8 до 12.9 мг л<sup>-1</sup>, после чего резко снижалась до 2.4 мг л<sup>-1</sup> и вновь увеличивалась в ноябре-декабре до 11.3–13.4 мг л<sup>-1</sup>. В озере Галгасс максимальная концентрация кислорода (15.5 мг л<sup>-1</sup>) зафиксирована в марте, затем этот показатель уменьшался до 2.7 мг л<sup>-1</sup> в мае и незначительно возрастал в июне-июле (5.2–5.4 мг л<sup>-1</sup>). После заполнения водоема водой в ноябре-декабре содержание кислорода установилось на уровне 7.3–8.7 мг л<sup>-1</sup>. В рапе озера Аирчи содержание кислорода поднималось от 2.7 до 13.7 мг л<sup>-1</sup> в апреле, затем снижалось до 1.47 мг л<sup>-1</sup> в июле, а в ноябре-декабре этот показатель возрастал до 11.4–17.4 мг л<sup>-1</sup> соответственно.

Иная сезонная динамика содержания кислорода характерна для рапы озера Аджи-Байчи-1. Этот показатель варьировал в меньшей степени, чем в остальных исследуемых озерах: с июня по август он колебался в пределах 4.9–7.73 мг л<sup>-1</sup>, в остальные месяцы года в пределах 10.1–12.8 мг л<sup>-1</sup>.

Сезонное изменение pH в целом также имело сходство в рапе исследуемых озер (рис. 6)

Общей тенденцией изменения pH рапы во озерах Поповское, Аджи-Байчи-2, Аирчи и Галгасс явилось увеличение этого показателя в период март-апрель, при этом самые высокие значения были установлены в рапе озера Аджи-Байчи-2 (8.2). В июне величина pH снижалась до 6.9–7.3, в

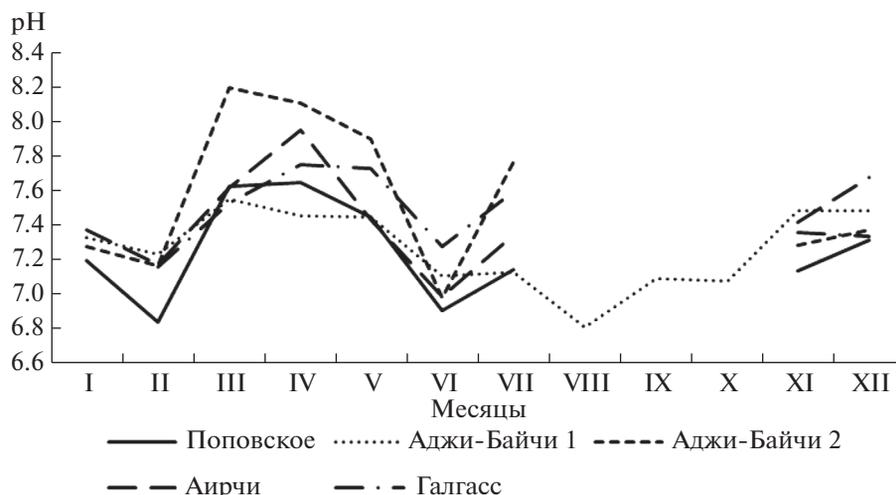


Рис. 6. Сезонная динамика изменения рН в рапе в исследуемых соленых озерах.

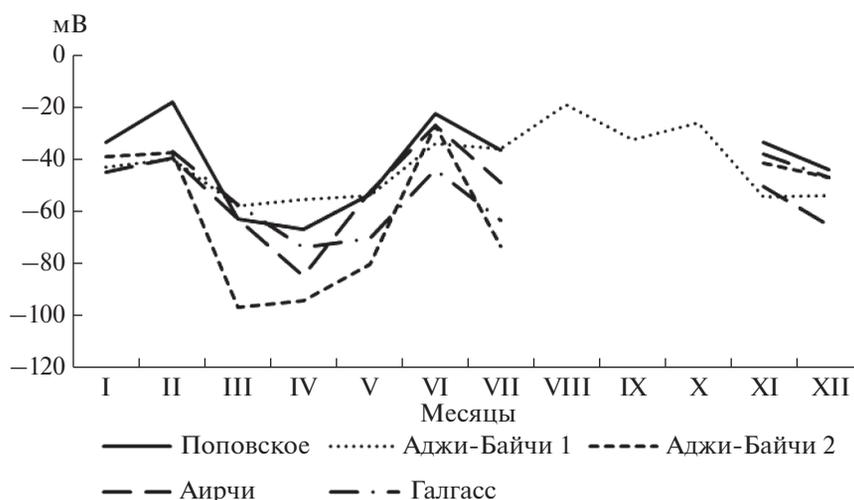


Рис. 7. Сезонная динамика Eh в рапе в исследуемых соленых озерах.

июле происходил незначительный подъем этого показателя до 7.1–7.8, затем озера высыхали. В период ноябрь–декабрь при восстановлении экосистем рН рапы составляла 7.1–7.6. В озере Аджид-Байчи-1 выявлена иная картина динамики изменения рН. В этом случае значения колебались в пределах 6.8 в августе затем последовательно повышались до 7.5 в декабре и оставались на уровне 7.2–7.5 в период январь–июль.

Общие закономерности обнаружены также для колебания окислительно-восстановительного потенциала рапы исследуемых водоемов за исключением озера Аджид-Байчи-1 (рис. 7). Самые низкие показатели Eh отмечены в период март–апрель, причем минимальные величины установлены в рапе озера Аджид-Байчи-2 (–96.7 мВ). К июню Eh возрастал до –27.2...–44.3 мВ и вновь

снижался в июле, после чего озера высохли. В ноябре после восстановления экосистем значения Eh были отмечены в пределах –44.7...–37.8 мВ, которые оставались таковыми в зимние месяцы. Сезонные колебания Eh в рапе озера Аджид-Байчи-1 были менее выражены, характеризовались некоторым снижением в период март–май до –57.8...–53.4 мВ, затем возрастали в летние месяцы, достигая максимума в августе (–19.3 мВ), после чего вновь снижались до –54.2 мВ.

Содержание нитратов в рапе четырех пересыхающих озер Поповское, Аджид-Байчи-2, Аирчи и Галгасс имело одинаковую динамику: минимальные значения были установлены в январе (39.2–410.0 мг л<sup>-1</sup>), причем самые низкие показатели отмечены в озере Поповском (рис. 8).

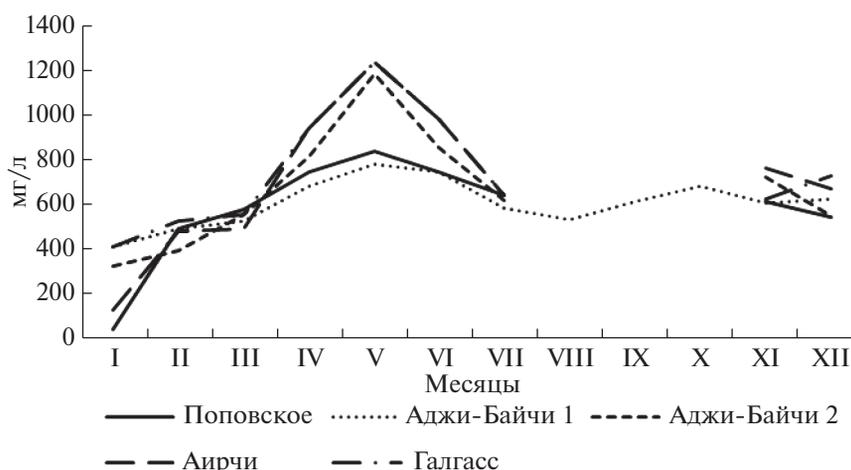


Рис. 8. Сезонная динамика содержания нитратов в рапе исследуемых соленых озер.

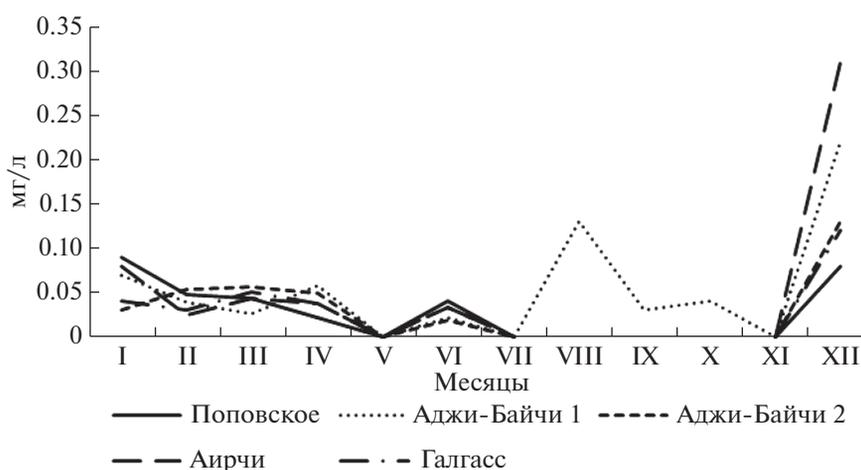


Рис. 9. Сезонная динамика содержания нитритов в рапе в исследуемых соленых озерах.

Весной содержание нитратов последовательно увеличивалось, достигая максимума в мае, этот показатель в рапе озер Аджи-Байчи -2, Галгасс и Аирчи был значительно выше ( $1240 \text{ мг л}^{-1}$ ), чем в Поповском озере и в озере Аджи-Байчи-1 ( $840 \text{ мг л}^{-1}$ ). В июле содержание нитратов снижалось, в озере Аджи-Байчи-1 осталось на уровне  $640\text{--}680 \text{ мг л}^{-1}$  до конца года, в январе этот показатель упал до  $410 \text{ мг л}^{-1}$ . Остальные четыре озера с июля по ноябрь оставались пересохшими, и только в ноябре–декабре уровень нитратов был в пределах  $600\text{--}700 \text{ мг л}^{-1}$ .

Нитриты в рапе исследуемых озер обнаружены в небольшом количестве ( $0.04\text{--}0.08 \text{ мг л}^{-1}$ ) в зимне-весенний период, а также в июне (рис. 9). В озере Аджи-Байчи-1  $0.13 \text{ мг л}^{-1}$  нитритов было установлено в августе, затем содержание снижалось до  $0.03\text{--}0.04 \text{ мг л}^{-1}$  осенью, и в ноябре их не обнаружили. Однако в декабре концентрация

этих компонентов резко возросла во всех исследуемых водоемах до  $0.08\text{--}0.31 \text{ мг л}^{-1}$  с максимум в озере Аирчи.

Динамика содержания фосфатов в рапе тестируемых озер имела как общие черты, так и различия (рис. 10). Наибольшая концентрация фосфатов установлена в рапе Поповского озера в феврале ( $3.18 \text{ мг л}^{-1}$ ), в этот же месяц в озерах Аджи-Байчи-2 и Аирчи концентрация этих соединений составила  $1.42$  и  $0.77 \text{ мг л}^{-1}$  соответственно, тогда как в озерах Аджи-Байчи-1 и Галгасс они не обнаружены. В весенний сезон уровень фосфатов варьировал незначительно в пределах от  $0$  до  $0.3 \text{ мг л}^{-1}$ , отмечено некоторое увеличение содержания этих соединений в рапе в июне. В летние месяцы и осенью концентрация фосфатов во всех исследуемых водоемах не превышала  $0.01\text{--}0.02 \text{ мг л}^{-1}$ .

Метод главных компонент (РСА анализ) был использован для анализа полученных результатов

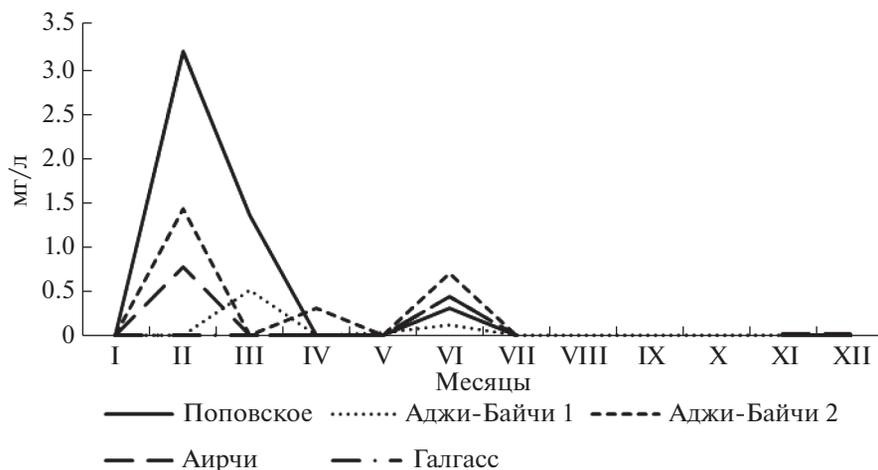


Рис. 10. Сезонная динамика содержания фосфатов в рапе в исследуемых соленых озерах.

с целью определения различий тестируемых гидрохимических показателей в пяти озерах (рис. 11), а также определения корреляций между ними.

На основании последующего факторного анализа можно заключить, что по сезонным изменениям исследуемых гидрохимических показателей сходство между озерами можно определить в виде последовательности Аджи-Байчи-2 → Галгасс → → Аирчи → Аджи-Байчи-1 → Поповское (рис. 12).

Последующий кластерный анализ подтвердил выявленные закономерности (рис. 13). Как можно видеть, исследуемые озера объединены в две группы Аджи-Байчи-1 + Поповское и Галгасс + Аирчи + Аджи-Байчи-2. Следует отметить, что данные группы совпадают и по географическому расположению (рис. 1), что обуславливает сходство и гидрохимических процессов, протекающих в них.

Таким образом, результаты исследований позволили установить определенную сезонную динамику гидрохимических показателей и содержания биогенов в четырех крымских соленых озерах, отметить как общие тенденции, так и специфические особенности, присущие каждому озеру, в том числе в критических ситуациях, обусловленных высыханием водоемов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Водные экосистемы, включая соленые озера, благодаря сбалансированности физико-химического состава и биоты, являются важнейшими участниками биогеохимических циклов, поскольку галофитные бактерии, микроводоросли и беспозвоночные-фильтраторы минерализуют органические вещества, поступающие в водоемы с осадками и паводковыми водами (Lazar et al., 2017). При этом биогеохимические циклы взаимодействуют между собой по многим путям, наи-

более важные из которых включают окислительно-восстановительный и кислотно-щелочной баланс экосистемы, показатели которых определяют экологическое состояние водных объектов (Robert, Emerson, 2000). Однако, интенсивная хозяйственная деятельность человека приводит к изменению биогеохимических циклов в гидросфере в связи с выбросом избыточных количеств азот- и фосфорсодержащих соединений, следствием чего является нарушение циркуляции и трансформации этих элементов в природных водоемах (Моисеенко, 2017; Selemani et al., 2017). Изменение содержания азота в водных объектах влияет на физико-химические свойства воды, донных осадков, структуру сообществ организмов (Wang et al.,

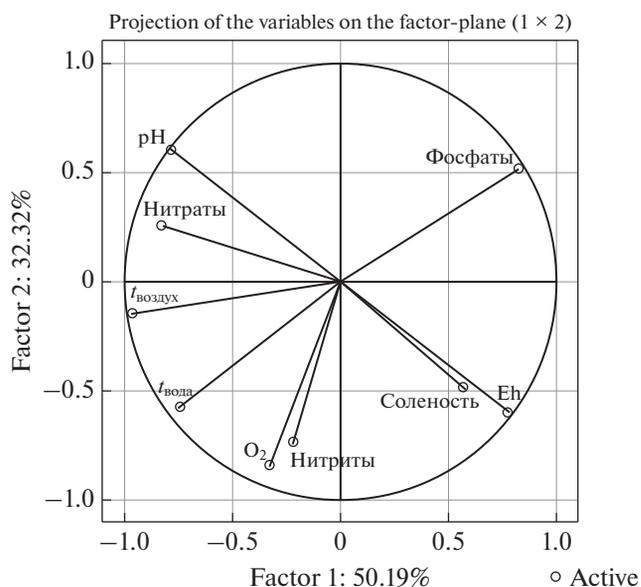
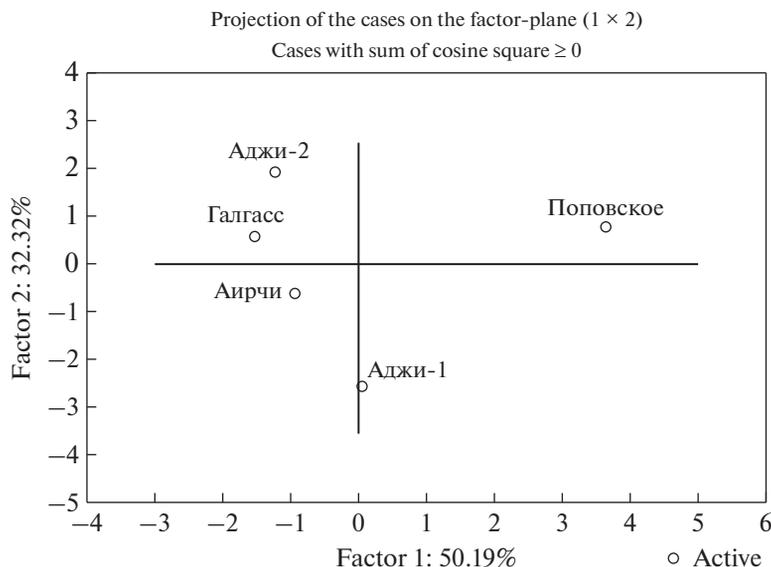


Рис. 11. PCA анализ различных гидрохимических показателей рапы исследуемых озерах.



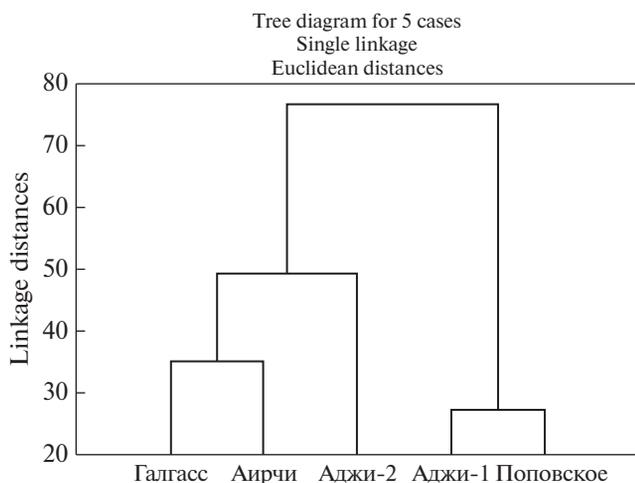
**Рис. 12.** Диаграмма, иллюстрирующая совокупность средних значений тестируемых гидрохимических показателей в пяти исследуемых озерах.

2016). Многие бактерии азотфиксаторы существуют только в анаэробных условиях, в то время как растворенный органический азот, частицы органического и неорганического азота будут превращаться в неорганические соединения, накапливаться в воде и нарушать сбалансированное содержание других минералов, которые ассимилируются фитопланктоном и азотфиксирующими бактериями (Santanu et al., 2015; Repenel et al., 2020).

Нарушение баланса трансформации биогенных элементов в водных экосистемах стимулирует эвтрофирование, что ухудшает качество среды обитания как для гидробионтов, так и для водных

ресурсов, используемых человеком (Liu et al., 2018; Huang et al., 2017; Vamba et al., 2017). Органические соединения азота – важнейшие активные компоненты лечебных илов, формирующихся в соленых озерах, в связи с чем нарушение циркуляции и трансформации биогенов может существенно изменить процессы в водных экосистемах, ухудшить качество их ресурсов вплоть до их непригодности для использования человеком и быть опасными для его здоровья. В то же время именно биогены в наибольших количествах поступают в водные экосистемы и наносят им существенный вред. Помимо этого, в условиях изменения климата и в ряде случаев пересыхания водных объектов концентрирование биогенных элементов также может оказать крайне негативные эффекты на экосистему и привести к ее необратимым изменениям, вплоть до деградации.

В настоящее время водно-солевой режим во многих гиперсоленых озерах характеризуется неуклонным ростом общей минерализации рапы и осаждением соли по берегам и на дне водоемов. Водный баланс внутренних водоемов обеспечивается за счет впадающих и вытекающих рек, грунтовых вод и осадков. Соленые озера – бессточные водоемы, в которых складывались специфические экологические условия, происходило накопление донных осадков, формирование флоры и фауны, уникальных микробных сообществ. Баланс этих экосистем в основном обеспечивается грунтовыми водами, фильтрацией морских вод, осадками и испарением. В последние 50–60 лет в мире отмечена тенденция снижения поступления вод, питающих соленые озера, в ряде случаев в результате антропогенной активно-



**Рис. 13.** Диаграмма сродства исследуемых озер по анализируемым гидрохимическим показателям.

сти и одновременном усилении испарения вследствие климатических изменений. Эти процессы приводят к нарушению водно-солевого баланса в озерах, их пересыханию и исчезновению. Именно такая участь постигла озеро Овенс (Калифорния, США), Урмию (Иран), Аральское море и Великое Соленое озеро в Юте (США) (Wurtsbaugh et al., 2017). Такие же тенденции обнаруживаются и при исследовании крымских соленых озер Евпаторийской группы, поскольку морские пересыпи, отделяющие их от моря, в настоящее время за счет длительного антропогенного влияния не обеспечивают природного процесса фильтрации морской воды в необходимых объемах в акватории этих озер. Построенные и строящиеся на берегу Каламитского залива многочисленные санаторно-курортные комплексы и дороги ограничивают естественный приток морской воды в соленые озера. При этом наиболее критические изменения происходят в летний период, когда эти водоемы испытывают воздействие экстремально высоких температур при одновременной повышенной антропогенной нагрузке вследствие интенсивной рекреационной активности в этом районе.

Результаты исследований позволили установить выраженную сезонную динамику изменения физико-химических показателей и содержания биогенов в воде исследуемых водоемов, причиной которой являются как природные факторы, так и антропогенные, что отмечено также другими исследователями для соленых озер, расположенных в разных районах планеты (Di Meglio et al., 2016; Golan et al., 2016). Сезонная динамика обусловлена как климатическими флуктуациями, включая направление и силу ветра, способствующих перемещению вод и изменению их стратификации (Netzel et al., 2015), так и физико-химическими процессами, минеральным составом, ионным обменом, особенностями растворения и выпадения элементов из солевых растворов, активностью микроорганизмов (галобактерий) (Cherekar, Pathak, 2016). Обнаружены общие закономерности динамики изменения физико-химических показателей рапы во всех тестируемых озерах. С увеличением температуры воздуха в летний период происходил рост температуры рапы и вследствие интенсивного испарения повышение солености до критических значений 300–350‰. В этот период отмечено осаждение соли по берегам и на дне озер, затем все озера высохли кроме самого большого водоема — озера Аджи-Байчи-1, которое обмелело на 2/3 и соленость рапы в котором составляла в этот период 300–350‰. В ноябре при наступлении сезона дождей пересохшие озера и озеро Аджи-Байчи-1 наполнились водой, соленость которой постепенно падала до 100–150‰ в зимний сезон. Содержание кислорода и рН в водоемах возрастали в весенний период, но показатели снижались летом. После восстановления водного режима

экосистем содержание кислорода в них и значения рН возрастали к концу года, но уменьшались в январе-феврале, тогда как величины Eh характеризовались противоположной динамикой. В целом изменение физико-химических показателей рапы всех исследуемых водоемов имели сходство между собой, а также с теми закономерностями, которые были установлены нами ранее для четырех непересыхающих соленых озер, относящихся к Евпаторийской группе и расположенных в этом районе (Руднева и др., 2020). Сходные явления наблюдали и в других гиперсоленых озерах, расположенных в прибрежных зонах морей и океанов (Geldenhuis et al., 2016; Mitchell et al., 2017).

Ранее на фоне сезонных изменений физико-химических показателей рапы гипергалинных озер Евпаторийской группы нами были выявлены закономерности биогенной миграции нитратов, нитритов и фосфатов, которые имели как естественные причины, так и были обусловлены антропогенной деятельностью (Руднева и др., 2020).

Во всех исследуемых озерах в теплый период установлено увеличение содержания нитратов в воде, что согласуется с ранее полученными нами данными при исследовании непересыхающих гипергалинных водоемов, расположенных в этом районе.

Повышение содержания нитратов в воде исследуемых озер в теплый период происходит за счет прямой и непрямой регенерации органического вещества, а также за счет поливных вод с сельхозугодий, коммунальных стоков, попадающих в грунтовые воды и интенсивной рекреации в этом районе (Иванютин и др., 2016; Иванютин, Подовалова, 2018). Известно, что наибольший вклад в загрязнение подземных вод на полуострове вносят азотные соединения вследствие инфильтрации неочищенных и недостаточно очищенных стоков, отсутствия или устаревших канализационных коммуникаций, износ которых составляет 75%, что особенно критично для сельской местности, а также свалки бытового мусора и ТБО (Иванютин, 2016). Помимо этого, значительный вклад в загрязнение природных вод в Крыму вносят жидкие стоки промышленных производств, сельскохозяйственные сточные воды, содержащие остатки пестицидов, минеральных и органических удобрений. Как было показано выше (см. раздел “Материалы и методы”), поскольку питание всех исследуемых озер осуществляется за счет незначительных атмосферных осадков и в основном за счет подземных вод, то они подвержены действию поллютантов, содержащихся в стоках, что было отмечено и другими исследователями (Ravurmaci, Ustun, 2016; Amiri et al., 2016).

Ранее нами было показано (Руднева и др., 2020), что в соленых озерах в процессах трансформации биогенов самое активное участие принимает фито- и бактериопланктон, поскольку азот и фосфор не-

обходимы для обеспечения их жизнедеятельности (Selemani et al., 2017). Однако, при избыточных концентрациях и повышении температуры возникает эвтрофирование, сопровождающееся появлением гипо- и аноксических зон, что приводит к гибели обитателей водоема и еще большего насыщения его биогенами в результате их разложения. В этих условиях при высокой концентрации бактериальной составляющей происходит интенсивное превращение нитратов в нитриты, из которых могут образовываться токсичные нитрозамины, проявляющие канцерогенную и тератогенную активность (Моисеенко, Руднева, 2008).

Сезонные колебания содержания фосфатов в воде исследуемых объектов отличалась от закономерностей, установленных для азотсодержащих компонентов. Высокая концентрация фосфатов была обнаружена в зимне-весенний период, что, вероятно, связано с поступлением паводковых вод и продуктов жизнедеятельности птиц, обитающих в этот период на озерах. Кроме того, в результате штормов, характерных для этого сезона и перелива морской воды, содержащей фосфаты, они попадают в прибрежные озера. В дальнейшем содержание фосфатов в воде снижалось, или они обнаруживались в следовых количествах.

Учитывая рассмотренные выше закономерности миграции биогенных элементов в соленых озерах Крыма, особо следует отметить тот критический период, который связан с пересыханием этих водоемов в летне-осенний период. При установлении высокой температуры воздуха и нагревании рапы, при отсутствии атмосферных осадков, нарушении фильтрации морских вод и поступления грунтовых вод озера пересыхают (Поповское, Аирчи, Аджиджи-2 и Галгас), на поверхности дна выступает соль, или их объем существенно уменьшается (Аджиджи-1), дно покрывается солевым пластом. Совершенно очевидно, что в этих экстремальных условиях биотическая составляющая не функционирует, так как артемия образует цисты, бактерии и микроводоросли – споры. Таким образом, происходит полное “выключение” или блокирование естественного цикла биогенной миграции азота и фосфора в этот экстремальный период. Тем не менее мы можем отметить и другие пути трансформации биогенов в высохших соленых озерах и на прилегающих территориях. Первый возможный путь связан с тем, что в летне-осенний период в этом районе господствуют сильные ветры, которые разносят биогены, аккумулярованные на дне высохших озер, на довольно большие расстояния. Одновременно с биогенами с перемещением воздушных масс разносится соль и те загрязнители, которые осели на дне пересохших водоемов, что представляет непосредственную опасность для здоровья людей, так как вызывает у них аллергические и респираторные заболевания (Akhmeden-

ov, 2020; Tussupova et al., 2020). Вторым возможным путем трансформации биогенов на пересохших озерах обусловлен пищевой активностью водоплавающих птиц, которые в качестве корма используют высохшие цисты артемии и ее биомассу, сконцентрированную по берегам. Потребление этого корма в процессе жизнедеятельности птиц также включается в круговорот азота и фосфора. Таким образом, азотистые соединения естественного происхождения (мочевина, мочевая кислота), а также имеющие антропогенное происхождение (пестициды, гербициды, удобрения) также накапливаются и включаются в циклы биогенных элементов (Fisher et al., 2016).

В ходе исследований установлена четкая сезонная зависимость между изменением гидрохимических свойств воды, содержанием биогенов и интенсивностью развития гидробионтов. При достижении пороговых значений минерализации (350‰ и выше) и последующем пересыхании водоемов, биологическая активность экосистемы приближается к нулю, что полностью блокирует циклы миграции биогенов в них или переводит их на другие пути. Это определяет бальнеологические критерии лечебных илов, формирующие их терапевтическую ценность, в том числе содержание органико-минеральных соединений и биогенов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поступление биогенов в соленые озера Крыма происходит за счет естественных источников, к которым следует отнести атмосферные осадки, продукты эрозии, перелив морской воды во время штормов, продукты жизнедеятельности водоплавающих птиц и животных, выпас которых осуществляется на прибрежных территориях, процессов в экосистемах (эвтрофирование, жизнедеятельность гидробионтов), а также азота и фосфора, содержащихся в стоках, попадающих как непосредственно в водные объекты, так и через грунтовые воды, рекреационной нагрузки на берегах озер.

Весной на водоемах обитает большое количество водоплавающих птиц, в том числе совершающих сезонные миграции и гнездящихся по берегам озер, что приводит к росту концентрации нитратов в воде. В конце весны и в начале лета в связи с прогревом воды и созданием оптимальных условий для развития фитопланктона рост концентрации нитратов обусловлен интенсивным развитием микроводорослей. Одновременно возрастает также антропогенная нагрузка по берегам озер и прилегающем морском побережье вследствие рекреации и в результате активизации сельскохозяйственных работ. Это приводит к поступлению большого количества биогенов в экосистему соленых озер. При этом нельзя исключать вклад азот- и фосфорсодержащих компонентов, входящих в состав косметических средств и

средств личной гигиены отдыхающих на прилегающих территориях туристов. При длительном воздействии критических температур воздуха (+30°C и выше) в конце июня—июле озера пересыхают, или объем их сокращается с образованием соляной корки на дне и по берегам. Жизнедеятельность биоты прекращается, биогенная миграция элементов блокируется, так как основные участники процесса не функционируют. В этом случае возможен дополнительный путь миграции биогенов, связанный с переносом аккумулярованных на дне соединений ветром на достаточно большие территории. Этот путь представляет опасность для человека и животных, так как разнообразные азот- и фосфорсодержащие соединения могут быть токсичными и вызывать аллергические реакции и заболевания дыхательных путей. Одновременно можно отметить и еще один дополнительный путь миграции биогенов, связанный с питанием птиц и использованием в качестве корма высушенные цисты артемии и ее биомассу, концентрирующуюся по берегам и на дне пересохших водоемов. В октябре-ноябре с началом выпадения атмосферных осадков и восстановлением водоемов, происходящей в них сукцессией наблюдается увеличение содержания нитратов в воде, обусловленное растворением скопившихся на дне азотсодержащих соединений. При положительных оптимальных температурах рапы возможно начало вегетации фитопланктона и бактериопланктона, что можно наблюдать в озерах, в связи с чем повышается уровень нитритов, в образовании которых активно участвуют микроорганизмы. В зимний период концентрация нитратов в рапе снижается, так как поступление из основных источников сокращается: прекращается бурное развитие фито- и зоопланктона, сельскохозяйственная деятельность, отсутствует рекреационная нагрузка, что было отмечено нами ранее для крупных соленых озер Крыма (Руднева и др., 2020).

Миграция фосфорсодержащих соединений в пересыхающих озерах Крыма отличается от годовой динамики содержания азота. Фосфаты обнаружены только в зимне-весенний период, а после пересыхания эти компоненты не отмечены, что может свидетельствовать об образовании нерастворимых соединений и их аккумуляции в донных грунтах пересохших озер. С возобновлением функционирования экосистем после заполнения их водой, в связи с жизнедеятельностью птиц и переливом морской воды в результате штормов происходит насыщение рапы фосфатами, а также частичное растворение в ней аккумулярованных на дне компонентов. В результате этого концентрация этих соединений возрастает в зимний период, но к весне падает.

Полное высыхание озер и засоление близлежащих территорий, повторяющееся из года в год,

может привести к невозможности использовать эти районы для рекреации и других видов хозяйственного использования. В связи с этим возникает необходимость проведения тщательного мониторинга этих водных объектов и разработки мер для их восстановления после засушливого периода и сохранения их природных ресурсов. Анализ динамики изменения экологического состояния соленых озер, окружающей природной среды и уровня антропогенного влияния на них позволили, с одной стороны, выявить и объективно оценить критические ситуации, возникающие в жаркий период, а также те негативные явления, связанные с этим, а с другой — выработать ряд предложений и рекомендаций по сохранению и оптимальному использованию их ресурсов.

*Работа выполнена по теме государственного задания ФГБУН ИМБИ «Функциональные, метаболические и токсикологические аспекты существования гидробионтов и их популяций в биотопах с различным физико-химическим режимом», номер гос. Регистрации АААА-А18-118021490093-4.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васенко В.И. (2012) Результаты рекогносцировочного обследования озера Мойнаки. Отчет СГГРЭС, Саки, 2012 г. 49 с.
- Гулов О.А. (2006) Комплексное рекогносцировочное обследование крупнейших месторождений лечебных грязей Крыма. Отчет о геоэкологических работах. Саки: ГГРЭС, 190 с.
- Гулов О.А. (2007) Экоцид крымских соляных озер. Теория и практика восстановления внутренних водоемов. С.-Пб: Лема, 60-78.
- Ежов В.В., Тарасенко Д.Н. 2002. Секреты крымского здоровья, Симферополь: Бизнес-Информ. 256 с.
- Иванютин Н.М. (2016) Влияние антропогенной деятельности на подземные воды Крыма. *Пути повышения орошаемого земледелия*. 3(59), 25-31.
- Иванютин Н.М., Подвалова С.В. (2018) Загрязнение водных объектов Крыма сточными водами. *Экология и строительство*. 1, 4-8.
- Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионоселективным электродом. РД 52.24.367-2010.
- Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. РД 52.24.382-2006.
- Методика измерений массовой концентрации нитрит-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. ПНДФ 14.1:2: 4.3-95. 1995.
- Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия*. (10), 1-22.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* 55(10), 841-860.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2010). *Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды*. М.: Наука. 268 с.

- Моисеенко Т.И., Руднева И.И. (2008) Глобальное загрязнение и функции азота в гидросфере. *ДАН*. **420**(3), 676-680.
- Понизовский А.М. (1965) *Соляные ресурсы Крыма*. Симферополь: Крым, 163 с.
- Руднева И.И., Залевская И.Н., Шайда В.Г., Меметлаева Г.Н., Щерба А.В. (2020) Биогенная миграция азота и фосфора в соленых озерах Крыма: сезонные аспекты. *Геохимия*. **65**(10), 984-997.
- Rudneva I.I., Zalevskaya I.N., Shaida V.G., Memetlaeva G.N., Scherba A.V. (2020) Biogenic Migration of Nitrogen and Phosphorus in Crimean Hypersaline Lakes: A Seasonal Aspect. *Geochem. Int.* **58**(10), 1123-1134.
- Тарасенко В.С. (2014) Экология Крыма. Угрозы устойчивому развитию. План действий. Симферополь: Ариал, 176 с.
- Хохлов В.А., Васенко В.И., Чабан В.В. и др. (2019). Геоэкологическое изучение, режим, эксплуатация и горно-санитарная охрана месторождений гидроминеральных ресурсов Республики Крым в зоне действия ГУ НПП РК "Крымская ГГРЭС". Отчет о научно-практической работе за 2018 г. Саки: ГУ НПП РК "Крымская ГГРЭС". 251 с.
- Akhmedenov K.M. (2020) Tourist and recreational potential of the salt lakes of Western Kazakhstan. *GeoJ. Tourism and Geosites*. **30**(2), 782-787.
- Amiri V., Nakhaei M., Lak R., Kholghi M. (2016) Investigating the salinization and freshening processes of the coastal groundwater resources in Urmia aquifer, NW Iran. *Environ. Monitor. Assess.* **188**(4), Article N 233.
- Bamba D., Coulibaly M., Robert D. (2017) Nitrogen-containing organic compounds: origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO<sub>2</sub>. *Sci. Total Environ.* **580**, 1489-1504.
- Chapra S.C., Dove A, Warren GT.J. (2012) Long-Term trends of Great Lakes Major ion chemistry. *J. Great Lakes Research*. **38**, 550-560.
- Cherekarm N., Pathak A.P. (2016) Chemical assessment of Sambhur Soda Lake, a Ramasar site in India. *J. Water Chem. Technol.* **38**(4), 244-247.
- Di Meglio, L.Santos, F.Gomariz, M., Almansa, C., López, C., Antón, J., Nercessian, D. (2016) Seasonal dynamics of extremely halophilic microbial communities in three Argentinian salterns. *FERMS Microbiol. Ecol.* **92**(12), Article fiw184.
- Fisher KA, Meisinger JJ, James BR. (2016) Urea hydrolysis rate in soil toposequences as influenced by pH, carbon, nitrogen, and soluble metals. *J Environ Qual.* **45**(1), 349-359.
- Geldenhuis Ch., Cotiyane Ph., Rajkaran A. (2016) Understanding the creek dynamics and environmental characteristics that determine the distribution of mangrove and salt-marsh communities at Nahoon Estuary. *South African J. Botany*. **107**, 137-147.
- Glibert PM, Mayorga E, Seitzinger S. (2008) Proximum tracks anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs on a global basis: Application of spatially explicit nutrient export models. *Harmful Algae*. **8**(1), 33-38.
- Golan R., Gavrieli I., Ganor J., Lazarc B. (2016) Controls on the pH of hyper-saline lakes – A lesson from the Dead Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* **434**, 289-297.
- Guo L, Zhang JZ, Guéguen C. (2004) Speciation and fluxes of nutrients (N, P, Si) from the upper Yukon River. *Global Biogeochem Cycles*. **18**, 1-12.
- Hetzel Y., Pattiaratchi C., Lowe R., Hofmeister R. (2015) Wind and tidal mixing controls on stratification and dense water outflows in a large hypersaline bay. *J. Geophys. Res. Oceans*. **120**(9), 6034-60556.
- Huang J., Xu C.-C., Ridoutt B.G., Wang X.-C., Ren P.-A. (2017) Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J. Cleaner Prod.* **159**, 171-179.
- Jellison R., Williams W.D., Timms B., Aladin N.V. (2008) *Salt lakes: Values, threats, and future. Aquatic Ecosystems: Trends and global prospects*. Cambridge University Press: Cambridge, UK. 94-110.
- Lazar V., Iordache (FCurutiu) C., Ditu L.M. Holban A., Gheorghe I., Marinescu F., Ilie M., Ivanov A., Dobre D., Chifiriuc M. (2017) Physico-chemical and microbiological assessment of organic pollution in Play Salty lakes from protected regions. *J. Environ. Protect.* **8**, 1474-1489.
- Liu H., Chen Z., Guan Y., Xu S. (2018) Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review. *Chemosphere*. **204**, 51-62.
- Mantyka-Pringle C.S., Martin T.G., Moffatte D.B., et al. (2016) Prioritizing management actions for the conservation of freshwater biodiversity under changing climate and land-cover. *Biol. Conserv.* **197**, 80-89.
- Mitchell S., Boateng I., Couceiro F. (2017) Influence of flushing and other characteristics of coastal lagoons using data from Ghana. *Ocean Coast. Manag.* **143**(1), 26-37.
- Pepene I., Craciun N., Jucea V., Florea A., Pop C.E., Stoian G. (2020) Biochemical parameters of salt lakes sapropelic sludge from Buzau Country protected area, with different degrees of microbiological attrition. *Sci. Annals Danube Delta Ins.* **25**. 101-111.
- Ravurmaci M., Ustun A. K. (2016) Assessment of groundwater quality using DEA and AHP: a case study in the Serefkikochisar region in Turkey. *Environ. Monitor. Assess.* **188**(4). Article N 25.
- Robert J. Ch., Emerson S. (2000) The acid-bas and oxidation-reduction balances of the Earth. *Int. Geophys.* **72**. 421-436.
- Santanu R., Mukherjee J,m Mandai S. (2015) Modelling nitrogen and carbon cycles in Hooghy estuary along with adjacent mangrove ecosystem. *Develop. Environ. Model.* **27**, 289-320.
- Selemani J.R., Zhang J., Muzuka A.N.N., Njau K.N., Zhang G., Mzuza M.K., Maggid A. (2018): Nutrients' distribution and their impact on Pangani River Basin's ecosystem – Tanzania, *Environ. Technol.* **39**(6), 1-15.
- Shadkam S, Ludwig F, van Vliet T.H, Pastor A, Kabat P. (2016) Preserving the world second largest hypersaline lake under future irrigation and climate change. *Sci. Total Environ.* **559**, 317-325.
- Tusupova K., Peder Hjorth A., Morave M. (2020) Drying lakes: a review on the applied restoration strategies and health conditions in contiguous areas. *Water*. **12**(749), 1-21.
- Wang Z., Zheng J., Tang J., Wang X., Z. Wu Z. (2016) A pilot-scale forward osmosis membrane system for concentrating low-strength municipal wastewater: performance and implications. *Sci. Rep.-UK*. **6**, Article № 21653.
- Wooldridge T.H., Adams J.B., Fernandes M. (2016) Biotic responses to extreme hypersalinity in an arid zone estuary. *South Africa J. Botany*. **107**, 160-169.
- Wurtsbaugh W.A., Miller C., Null S.E., DeRose R.J., Wilcock P., Hahnenberger M., Howe F., Moore J. (2017) Decline of the world saline lakes. *Nat. Geosci.* **10**. 816-821.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХОВЫХ БОЛОТ БАРАБИНСКОЙ ЛЕСОСТЕПИ

© 2022 г. Г. А. Леонова<sup>а</sup>, \*, А. Е. Мальцев<sup>а</sup>, Ю. И. Прейс<sup>б</sup>, Л. В. Мирошниченко<sup>а</sup>,  
А. С. Шавекин<sup>а</sup>, М. В. Рубанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,  
пр. Академический, 10/3, Томск, 634055 Россия

\*e-mail: leonova@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 09.04.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принята к публикации 11.10.2020 г.

Исследованы геохимические процессы постседиментационных превращений болотных отложений в ходе раннего диагенеза и перераспределение химических элементов по голоценовым разрезам верховых болот Барабинской лесостепи (юг Западной Сибири). Установлено увеличение в верхних интервалах торфа содержания Fe, Mn, Pb, Hg, Sb, Cd, Cu, Zn, в средних интервалах – S, N, Ca, Sr, Mg. По характеру распределения различных физиологических групп микроорганизмов сделано заключение, что процессы круговорота азота, а также углерода, проходят более активно, чем серы. Высокие значения  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{C}_{\text{орг}}$  и ХПК в болотных водах подтверждают активные процессы биохимического распада и окисления органического вещества. Болотные воды исследованных торфяников по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция и характеризуются повышенными концентрациями Al, Fe, Cu, Zn, что обусловлено кислым составом вод. Низкие значения pH болотных вод и окислительная обстановка способствовали формированию гетит-гидрогетитового ожелезнения в верхнем горизонте торфяных залежей. Образование гематита и ангидрита в средних интервалах торфяников обусловлено, вероятно, палеопожарами. В процессе раннего диагенеза происходит формирование аутигенных минералов, прежде всего пирита, реже – сидерита, кальцита и каолинита. В восстановительных условиях становится возможным образование самородных наночастиц Ni и интерметаллидов Ni–Cr, а также осаждение аморфного Si при растворении алюмосиликатных минералов из верхних интервалов торфа.

**Ключевые слова:** верховые болота, диагенез, голоцен, геохимия, органическое вещество, микроорганизмы

DOI: 10.31857/S0016752522020066

### ВВЕДЕНИЕ

В мире достаточно большое внимание уделяется изучению особенностей распределения химических элементов по глубине полных голоценовых разрезов торфяных залежей вплоть до подстилающих грунтов (Steinmann, Shotyk, 1997; Shotyk et al., 2001; Malawskaand, Wilkomirski, 2004; Gorham, Janssens, 2005; Kempter et al., 2017 и др.). Подобные исследования активно проводятся для болот лесной и лесостепной зон Западной Сибири, например, можно привести ряд работ по геохимии разрезов торфяников (Ефремова и др., 2003; Архипов, Бернатонис, 2013; Stepanova et al., 2015 и др.) и геохимии болотных вод (Савичев, Шмаков, 2012; Шварцев и др., 2012; Savichev, 2015). Однако, детальных биогеохимических исследований полных голоценовых разрезов верховых

болот Барабинской лесостепи не проводилось. Подавляющее число публикаций посвящено изменениям климатических условий, произошедших в голоцене (Хотинский, 1970; Орлова, Волков, 1990; Прейс, 2015; Khazin et al., 2016 и др.), чуть меньше работ посвящено проблемам мониторинга функционального и экологического состояния верховых болот для прогнозирования их дальнейшего развития и сохранения (Наумов и др., 2009; Прейс, 2015; Степанова, Волкова, 2017).

В лесостепной зоне Барабинской аккумулятивной равнины встречаются сосново-кустарничково-сфагновые болота, которые располагаются на южной границе ареала распространения верховых болот, где испытывают наибольшее влияние изменения климата и антропогенной нагрузки. По условиям водно-минерального пита-

ния болота Барабинской лесостепи относятся к верховым и характеризуются преимущественно атмосферным питанием – атмосферные выпадения являются основным источником поступления химических элементов на поверхность верховых торфяников. Верховые болота Барабинской лесостепи представляются удобными и перспективными модельными объектами для биогеохимических исследований.

Основной целью данной работы явилось комплексное исследование геохимии полных голоценовых разрезов торфяников лесостепной зоны юга Западной Сибири, что позволит внести существенный вклад в изучение процессов континентального диагенеза органогенных отложений. Для поставленной цели решались три основные задачи:

1. Детально исследовать строение полных разрезов торфяных залежей, что позволит судить об условиях торфообразования за весь исторический период голоцена.

2. Изучить распределение по глубине разрезов химических элементов, поступающих на поверхность болот в составе атмосферных выпадений (пыль, аэрозоль), биогенных элементов (С, Н, N, S), показателей С/N, С/Н и различных физиологических групп микроорганизмов. Это даст четкое представление о различии вещественного состава стратифицированных слоев торфяников, деструкции органического вещества в раннем диагенезе и механизмах аутигенного минералообразования.

3. Исследовать химический состав болотных, дождевых и снеготалых вод, что позволит более “тонко” понять механизмы перераспределения химических элементов между твердой и жидкой фазами торфяников.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В сентябре 2017–2018 гг. опробованы два верховых болота лесостепной зоны Западной Сибири. Убинское верховое болото (координаты 55°18'40" с.ш., 79°42'25" в.д.) расположено в Убинском районе Новосибирской области у с. Убинское. Шерстобитовское верховое болото (координаты 54°58'58" с.ш., 81°00'58" в.д.) – в Чулымском районе Новосибирской области у с. Шерстобитово (рис. 1). Выбраны наиболее показательные ключевые участки Шерстобитовского болота, находящегося в естественном ненарушенном состоянии и Убинского болота – антропогенно нарушенного, имеющего признаки влияния мелиорации и пожаров. На выбранных участках болот выполнено геоботаническое обследование с описанием растительного покрова. Проведено бурение торфяных залежей до подстилающих грунтов торфяным буром БТГ-1 в 5-ти параллельных скважинах с от-

бором монолитов поверхностных слоев торфа (Леонова и др., 2018 и др.).

Отбор проб дождевой и болотной воды проводился в сентябре 2017 г. В отобранной воде сразу замеряли неустойчивые физико-химические параметры – водородный показатель (рН) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh). Болотную и дождевую воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) не консервировали. В марте 2018 г. отобраны снеговые пробы на всю глубину снежного покрова с фиксированной площади. Объем образцов составлял 40 л снега, из которых при таянии получалось до 20 л талой воды. Все пробы воды на микроэлементный анализ сначала фильтровали на мембранном фильтре 0.45 мкм, а затем консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 4 мл кислоты на 1 л раствора. Измерение уровня болотных вод проводилось с помощью системы автоматического мониторинга (САМ). С этой целью в месте отбора болотных вод на Убинском и Шерстобитовском торфяниках были установлены два регистратора (АКР4-логгер) в корпусе с элементами питания, которые в течение года снимали замеры уровня воды.

Гидрохимический анализ (определение содержания ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , показателей БПК, ХПК и др.) в дождевых, болотных и снеготалых водах проведен комплексом общепринятых методов (ПНД..., 2004; ПНД..., 2005; РД..., 2006; ГОСТ..., 2016) в Лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ “ВерхнеОбьрегионводхоз”. Анионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , определялись титриметрическими методами анализа,  $\text{SO}_4^{2-}$  определялся турбиметрическим методом,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{NH}_4^+$  определялись фотометрическими методами анализа. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) определены концентрации макрокомпонентов (К, Na, Ca, Mg) и микроэлементов (Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ag, Ba, Hg, Pb) в дождевых, болотных и снеготалых водах в Аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определены валовые концентрации Al, K, Na, Ca, Li, Mg, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe, Mn, Sr, Ag, Be, Au, As в образцах торфа и биообъектов по единой методике (Симонова, 1986) в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН). Элементный анализ органического вещества (С, Н, N, S) в пробах торфа выполнен по методике (Фадеева

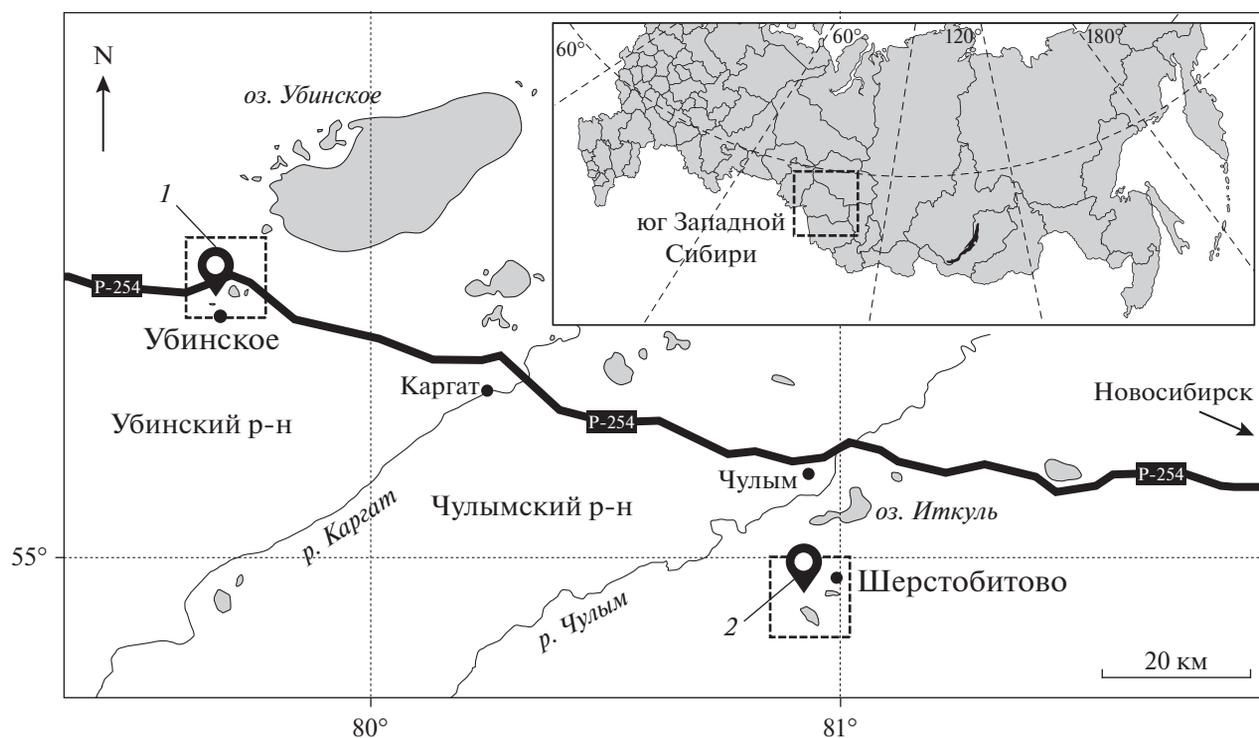


Рис. 1. Карта-схема района исследования верховых болот Барабинской лесостепи. 1 – Убинское болото (Убинский район Новосибирской области), 2 – Шерстобитовское болото (Чулымский район Новосибирской области).

и др., 2008) на автоматическом CHNS-анализаторе в Лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН. Определение численности и послойное распределение физиологических групп аэробных и анаэробных микроорганизмов по кернам торфяников выполнены в Лимнологическом институте СО РАН. Использована стандартная методика и ее модифицированные версии посева проб суспензий торфа из кернов и подсчет колоний аэробных и анаэробных бактерий (Намсараев, Земная, 2000). Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии исследован минеральный состав болотно-озерных отложений на дифрактометре ДРОН-4, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$  в ЦКП МИИ СО РАН. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава образцов торфа с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в ЦКП МИИ СО РАН. Возраст торфяных отложений определяли радиоуглеродным методом ( $^{14}\text{C}$ ) в Центре коллективного пользования “Геохронология кайнозоя” СО РАН.

Степень накопления химических элементов по глубине торфяных разрезов выражали отношением концентрации изучаемого элемента к концентрации опорного элемента (Al) и рассчитывали “коэффициенты обогащения” (Enrichment Factor – EF) согласно подходу (Shotyk et al., 1966).

Для выявления геохимической специфики торфов в качестве образца сравнения использовали выдержанные по химическому составу глинистые сланцы из сводки (Li, 1990).

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГОЛОЦЕНОВЫХ РАЗРЕЗОВ ТОРФЯНИКОВ

На Убинском болоте разрез торфяника заложен в пониженной приозерной части. В настоящее время здесь представлен мезотрофный березово-осиново-кустарничковый фитоценоз, который сменил развивавшийся в прошлом сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз. Исследованный участок расположен по периферии олиготрофного болота, обрамляет его, образует единый болотный комплекс. Уровень болотных вод находится на глубине 24 см. Торфяная залежь имеет мощность 347 см и состоит из двух слоев (рис. 2а). Мощный слой верхового торфа (0–257 см) образован сфагновым-фускум (*Sphagnum fuscum*) торфом с прослойками пирогенного переходного древесного торфа на поверхности залежи. Нижний слой торфяной залежи (257–347 см) образован различными видами низинных торфов – травяных (остатки рогоза, тростника, осок); древесно-травяных; сфагновых (*Sphagnum teres*). Ниже торфяной залежи (347–367 см) залегают сапропелевидные органо-минеральные отложения (ОМО)

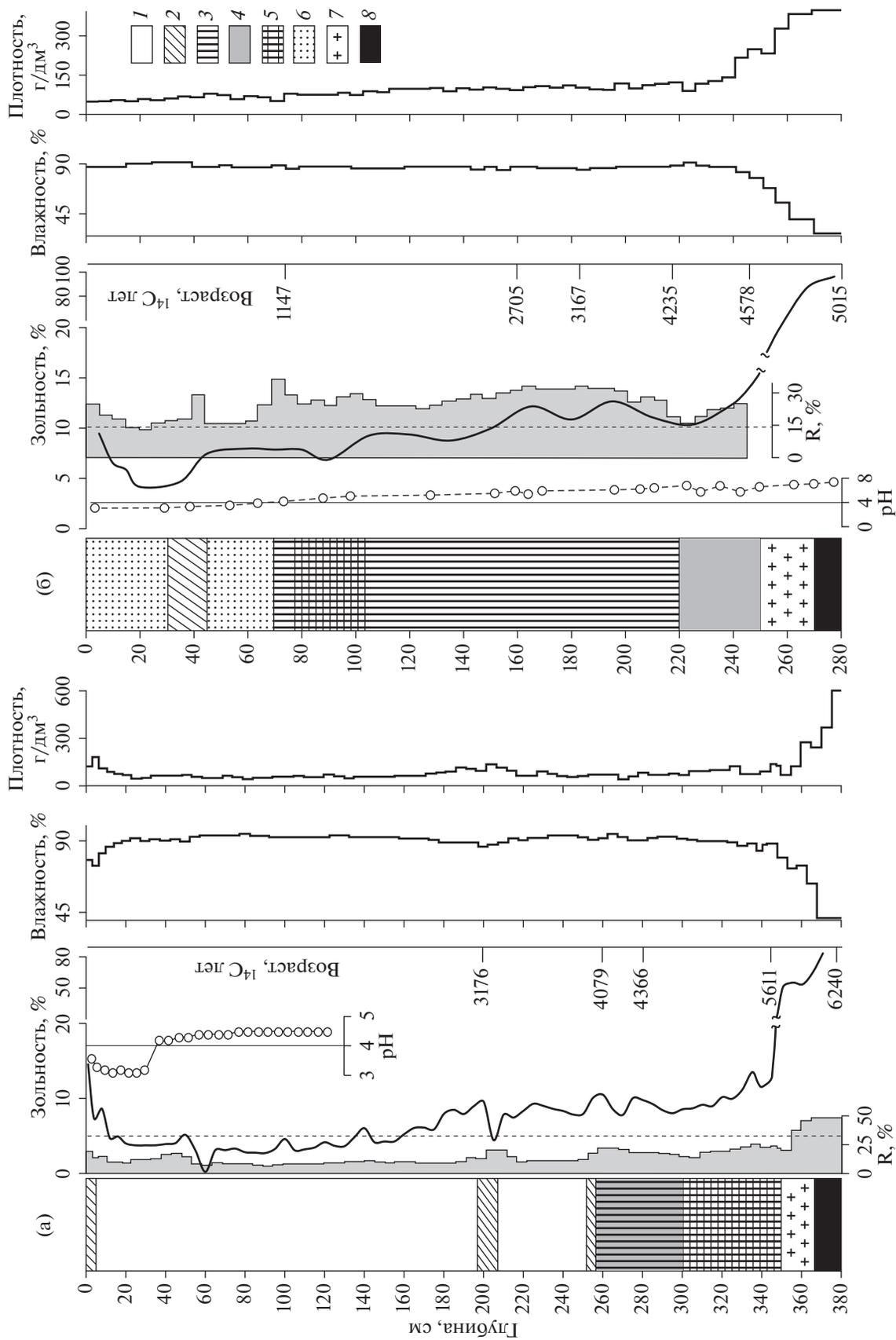


Рис. 2. Стратиграфия, возраст <sup>14</sup>C (\* – расчетная радиоуглеродная дата), степень разложения (R), распределение pH, золености, плотности, влажности по разрезам Убинского (а) и Шерстобитовского (б) торфяников. Преобладающие растительные остатки: 1 – *Sphagnum fuscum* (верховой торф), 2 – древесные остатки, 3 – разнотравье, 4 – *S. tetraz*, 5 – тростник, 6 – *S. magellanicum* (верховой торф). 7 – органично-минеральные отложения (ОМО), золеность > 30%, 8 – подстиляющие минеральные отложения.

озерного генезиса (остатки макрофитов, прибрежно-водных растений, минеральная примесь), которые подстилаются минеральными отложениями (оглееный суглинок). Возраст торфяной залежи оценивается в  $5.6^{14}\text{C}$  тыс. лет, возраст всего вскрытого разреза в  $6.2^{14}\text{C}$  тыс. лет.

На Шерстобитовском болоте разрез торфяника заложен в западной части. В настоящее время здесь представлен березово-сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз. Уровень болотных вод находится на глубине 14 см. Торфяная залежь смешанная, многослойная лесо-топяная, имеет мощность 250 см и состоит из 2-х слоев (рис. 26). Верхний слой (0–70 см) представлен верховым магелланикум-торфом (*Sphagnum magellanicum*) с прослойкой древесного торфа (30–45 см). Нижний слой (70–250 см) мощностью 180 см образован различными видами низинных травяных, древесно-травяных и сфагновых торфов. Ниже торфяной залежи до горизонта 270 см залегают органо-минеральные отложения, которые подстилаются гумусированными минеральными отложениями вплоть до глубины 280 см, а глубже – светлыми глинами. Возраст торфяной залежи оценивается в  $4.5^{14}\text{C}$  тыс. лет, возраст всего вскрытого разреза в  $5.0^{14}\text{C}$  тыс. лет.

Формирование болотных комплексов на территории Барабинской лесостепи происходило в конце суббореального периода преимущественно в более влажных и холодных климатических условиях (Khazin et al., 2016). В настоящее время болота лесостепи развиваются в климатических условиях зоны неустойчивого увлажнения и имеют характер фрагментов верховых болот, вкрапленных в низинные болота (Хотинский, 1970). Это отразилось на строении торфяной залежи исследованных верховых болот Убинское и Шерстобитовское – низинный торф, сформировавшийся в суббореальный период, сменяется в позднем голоцене на верховой торф.

Распределение зольности по глубине голоценовых разрезов торфяных залежей в целом однотипно (рис. 2). Значения зольности довольно выдержанны с небольшой тенденцией увеличения с глубиной, незначительно отличаясь в слоях торфа верхового и низинного типов. Резкое увеличение зольности отмечается на границе перехода от торфов к органо-минеральным и ниже к минеральным отложениям. Зольность поверхностного пирогенного слоя торфа Убинского болота (0–3 см) достигает максимального значения – 14.5%, ниже по разрезу в слое торфа верхового типа она изменяется от 2.5 до 10.1%, в слое торфа низинного типа – незначительно повышается и варьирует в пределах значений 7.8–12.9%. В слое органо-минеральных отложений зольность резко увеличивается до 51–65%, а в подстилающих минеральных отложениях достигает значений 83%. Ве-

личина зольности в слое верхового торфа Шерстобитовского болота варьирует в пределах 4.3–9.6%, также незначительно повышается в слое низинного торфа, изменяясь в пределах 7.0–13.9%, резко увеличивается в слое органо-минеральных отложений до 54–87% и достигает максимального значения в подстилающих минеральных отложениях – 96%.

Распределение значений влажности торфа по разрезам исследуемых торфяников равномерно (рис. 2). В верховом торфе Убинского и Шерстобитовского болот влажность варьирует в пределах 74–91% и 88–91% соответственно, в низинном торфе 78–94% и 83–91%, в органо-минеральных отложениях 63–79% и 40–78%, в подстилающих минеральных отложениях уменьшается до 28%.

При значительном варьировании показателей плотности по разрезу торфяной залежи Убинского болота ( $45\text{--}187\text{ г/дм}^3$ ) средние ее параметры для слоев верхового и низинного торфа различаются незначительно – 75.9 и 87.4  $\text{г/дм}^3$  соответственно. В органо-минеральных отложениях значение плотности увеличивается до 323  $\text{г/дм}^3$ . По разрезу торфяной залежи Шерстобитовского болота плотность изменяется в пределах 42–203  $\text{г/дм}^3$ . Средние показатели плотности для верхового торфа составляют 56.8  $\text{г/дм}^3$ , для низинного торфа – 91.9  $\text{г/дм}^3$ , для органо-минеральных отложений – 277  $\text{г/дм}^3$ , для минеральных отложений – 288  $\text{г/дм}^3$ .

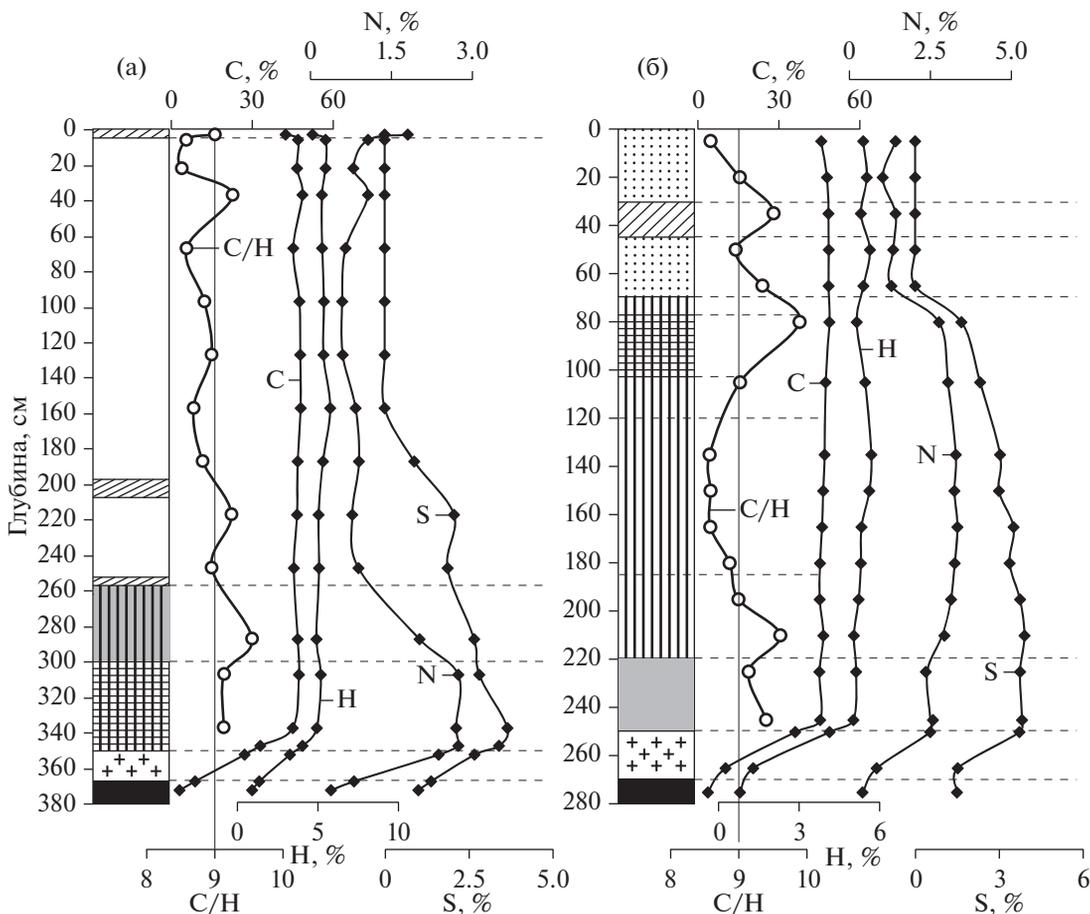
## ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

### Распределение биогенных элементов

Торфяные разрезы Убинского и Шерстобитовского болот характеризуются выдержанными значениями органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) по всей глубине залежи (рис. 3). В торфяной залежи Убинского болота содержание  $C_{\text{орг}}$  находится в пределах 42–44%, в органо-минеральных отложениях снижается до 27–32%, в минеральных отложениях падает до 8–3%. В торфяной залежи Шерстобитовского болота содержание  $C_{\text{орг}}$  изменяется в пределах 45–48%, в нижних интервалах на границе с органо-минеральными отложениями значения  $C_{\text{орг}}$  резко падают до 10%, а в подстилающих их минеральных отложениях до 3%.

Распределение водорода по разрезам торфяных залежей выдержанное. Концентрации Н в торфе очень близки для обоих торфяников и составляют 4.7–5.5%, в органо-минеральных отложениях – 3.3–4.1%, в минеральных отложениях – 0.9%.

Установлено увеличение концентраций азота по глубине торфяных разрезов. В верховом торфе Убинского болота содержание N находится в пределах 0.9–1.8%, в низинном торфе – 2.0–2.7%. В органо-минеральных отложениях содержание N



**Рис 3.** Распределение по разрезу болотных отложений основных биогенных элементов: С, Н, N, S (%) и отношения С/Н. а – Убинский торфяник, б – Шерстобитовский торфяник (пунктиром в интервале 120–185 см показано преобладание процента органического вещества – вахты).

падает до 0.4%. В верховом торфе Шерстобитовского болота содержание N составляет 1.1–1.5%, в низинном торфе оно несколько выше 2.5–3.3%, в органо-минеральных отложениях – 2.4%, в минеральных отложениях – 0.5–0.9%.

Было установлено, что в верховом торфе Убинского болота до глубины 187 см содержания S менее предела обнаружения ( $\leq 0.2\%$ ). Ниже по разрезу в низинном торфе наблюдается резкое увеличение содержания S от 0.88 до 3.65% с последующим снижением концентраций в органо-минеральных и минеральных отложениях до 1.0–1.4%. Распределение S в торфе Шерстобитовского болота идет синхронно с распределением N. В верхних интервалах торфа (0–65 см) содержания серы также меньше предела обнаружения. Интервал низинного торфа (165–250 см) характеризуется самыми высокими значениями S от 3.51 до 3.90%.

Неоднородности в распределении основных биогенных элементов по разрезам исследованных торфяников хорошо маркируют смену ботанического состава торфа на разных этапах формирования болот. Увеличение содержания N по глубине

торфяных залежей от верхового к низинным торфам обусловлено сменой видового состава растений-продуцентов ОВ: сфагновые мхи, слагающие верховой торф, сменяются прибрежно-водной растительностью (тростник, рогоз) и разнотравьем, слагающими низинный торф. Изменение содержаний биогенных элементов, обусловленное сменой вещественного состава органического вещества, особенно ярко прослеживается в разрезе Шерстобитовского болота, где наблюдается четкая тенденция увеличения концентраций N и S вниз по разрезу (рис. 3). Помимо смены вещественного состава ОВ, резкое увеличение концентраций S по глубине разрезов торфяников может свидетельствовать о деятельности микроорганизмов, участвующих в восстановлении  $SO_4^{2-}$  до  $H_2S$ , что сопровождается образованием аутигенных сульфидов различных металлов (прежде всего пирита). Также согласно (Юдович, Кетрис, 2011) рост содержания S в нижних интервалах торфа может быть связан с осернением органического вещества в процессе раннего диагенеза.

**Таблица 1.** Распределение отношения C/N по разрезам торфяников и в продуцентах ОВ (*Sphagnum fuscum*, *S. magellanicum*)

Убинский торфяник		Шерстобитовский торфяник	
горизонт, см	C/N	горизонт, см	C/N
0–3	<b>24</b>	0–5	<b>30</b>
3–6	<b>43</b>	20–25	<b>44</b>
20–22	<b>55</b>	30–35	<b>33</b>
35–37	<b>44</b>	50–55	<b>35</b>
65–67	<b>64</b>	65–70	<b>36</b>
95–97	<b>74</b>	80–85	18
125–127	<b>73</b>	100–105	16
155–157	<b>54</b>	130–135	14
185–187	<b>50</b>	150–155	14
215–217	<b>57</b>	160–165	14
245–247	<b>49</b>	180–185	14
285–287	<b>23</b>	190–195	14
205–307	17	210–215	16
335–337	17	220–225	18
345–347	12	240–245	18
350–352	12	250–255	15
<i>Sphagnum fuscum</i>	<b>48</b>	<i>Sphagnum magellanicum</i>	<b>58</b>

#### Отношения C/N и C/H

Отношение органического углерода к органическому азоту (C/N) в торфяных разрезах является органо-геохимическим маркером источников поступления и генезиса захороненного ОВ, маркирует смену ботанического состава торфа и является индикатором процессов гумификации (Vogtmark, 2005). Интервалы верхового торфа с преобладанием в ботсоставе сфагнового мха характеризуются более высокими значениями отношения C/N (табл. 1). Так, в верховом торфе Убинского болота C/N изменяется в пределах 24–74, Шерстобитовского болота – в пределах 30–44. Интервалы низинного травяного торфа с преобладанием в ботсоставе прибрежно-водных растений (тростник, рогоз), осок, вахты имеют существенно меньшие значения C/N. В низинном торфе Убинского болота C/N изменяется в пределах 12–23, Шерстобитовского болота – в пределах 14–18. Таким образом, отношение C/N хорошо маркирует интервалы слоев верхового сфагнового и низинного травяного торфа. В целом, для разрезов Убинского и Шерстобитовского болот получены значимые коэффициенты корреляции отношения C/N и степени разложения торфа ( $r = -0.95$  и  $-0.87$ ), а также отношения C/N и глубины залежи ( $r = -0.61$  и  $-0.76$ ), что подтверждает тенденцию роста степени деструкции ОВ с глубиной. Однако, если для слоев верхового тор-

фа этих разрезов коэффициенты корреляции отношения C/N и степени разложения торфа остаются значимыми ( $r = -0.93$  и  $-0.71$ ), то для слоев низинного торфа – их значимость резко понижается ( $r = -0.47$  и  $-0.27$ ). Последнее обусловлено значительным разнообразием ботанического состава низинных торфов, влияющим на их степень разложения.

Отношение C/N является дополнительным показателем изменения вещественного состава ОВ торфов, обусловленного различием растений-продуцентов (Anderson, Hepburn, 1987). Увеличение отношения C/N указывает на рост степени разложения торфа. В разрезе Убинского болота C/N изменяется в пределах 8.5–9.5. Слои торфа, сложенные древесными остатками (0–3 см), мхами *S. fuscum* (35–37 и 215–217 см), а также остатками тростника, осок и *S. teres* (285–287 см) характеризуются более высокими значениями C/N – 9.0, 9.2 и 9.5 соответственно (рис. 3).

В разрезе Шерстобитовского болота значения C/N верхового торфа изменяются в пределах 8.6–9.4, низинного торфа – 8.5–9.8. Высокие значения C/N = 9.4 маркируют прослойку верхового торфа из остатков древесины и сфагноума (30–35 см), а C/N = 9.8 и 9.5 – прослойки низинных торфов из остатков тростника, осок (80–85 см) и тростника и древесины (210–215 см). Низинный торф обоих болот имеет равные средние значения C/N – 9.0. Таким образом, отношение C/N маркирует интервалы слоев верхового и низинного торфов разного ботсостава. Низкая индикаторная значимость отношения C/N, как показателя степени деструкции ОВ, вероятнее всего обусловлена тем, что значение данного отношения зависит не только от ботанического состава торфа, но и от гидротермического режима климата.

#### Распределение микроорганизмов

Впервые для верховых болот Барабинской лесостепи на примере голоценовых разрезов Убинского и Шерстобитовского торфяников показано послойное распределение численности основных физиологических групп микроорганизмов (табл. 2). Максимальная численность микроорганизмов установлена в верхних горизонтах торфяников, где в результате их жизнедеятельности происходит деструкция лабильных компонентов органического вещества.

Общая численность микроорганизмов (ОЧМ) по глубине разрезов исследованных торфяников довольно высокая. Максимальная численность ОЧМ установлена в верхних 5-сантиметровых интервалах Убинского торфяника –  $43 \text{ кл/г} \times 10^7$  и Шерстобитовского –  $138 \text{ кл/г} \times 10^7$ . Довольно высокая численность ОЧМ в верхнем 5-сантиметровом интервале Шерстобитовского торфя-

**Таблица 2.** Распределение различных физиологических групп микроорганизмов по разрезам исследованных торфяников верховых болот Барабинской лесостепи (юг Западной Сибири)

Глубина, см	ОЧМ	ОМ	АМБ	НБ	ДНБ	ФМБ	Fe-ОХ	Mn-ОХ
	кл/г×10 <sup>7</sup>	КОЕ/г×10 <sup>3</sup>		кл/г×10 <sup>3</sup>		КОЕ/г×10 <sup>3</sup>		
Убинский торфяник								
0–2	43.0	36 500	1000	0	500	46.4	7.00	0.7
100–102	14.2	1680	2110	0.01	600	30.5	0.09	0
260–262	9.1	2030	1990	0.01	250	40.0	0	0
300–302	7.8	830	40	0	600	16.4	0	0
345–347	6.7	152	188	0.01	100	0.9	0.01	0
Шерстобитовский торфяник								
0–2	138.1	900	2490	12.5	2700	16.5	1.96	0.6
100–102	77.1	45	17	0	250	15.5	0	0
200–202	68.2	640	396	0.01	250	1.5	0	0
290–292	11.0	38	98	0	60	6.8	0	0

Примечание. ОЧМ – общая численность микроорганизмов, ОМ – органотрофные микроорганизмы, АМБ – аммонифицирующие микроорганизмы, НБ – нитрификаторы, ДНБ – денитрификаторы, ФМБ – фосфатмобилизирующие бактерии, Fe-ОХ – железокисляющие, Mn-ОХ – марганец-окисляющие микроорганизмы. КОЕ/г – колониеобразующие единицы на грамм, кл/г – клеток на грамм. Сульфатредуцирующие бактерии не обнаружены ни в одной пробе.

ника может быть обусловлена снижением уровня болотных вод, и, как следствие, улучшением аэрации верхних слоев торфа во время отбора образцов. Об улучшении условий аэрации торфяной залежи Шерстобитовского болота также свидетельствует увеличение численности микроорганизмов, усваивающих органический азот (нитрифицирующие бактерии), требовательных к наличию достаточного количества кислорода в субстрате. Высокая численность гетеротрофных бактерий, использующих в качестве источников углерода широкий спектр органических соединений, показывает, что в верхних интервалах торфяников разложение ОВ торфа идет наиболее активно. Здесь же установлена максимальная численность аммонифицирующих бактерий, участвующих в процессах разложения белка и других органических соединений азота с образованием аммиака. Таким образом, по характеру распределения в разрезах Убинского и Шерстобитовского болот различных физиологических групп микроорганизмов можно заключить, что процессы круговорота С и N проходят довольно активно.

Активная деятельность аэробных микроорганизмов формирует восстановительные условия глубже по разрезу торфяной залежи. В верхнем слое (0–25 см) Убинского и Шерстобитовского торфяников поддерживаются окислительные условия со значениями Eh равными +220 и +160 мВ соответственно. Ниже по профилю (25–50 см) отмечается снижение значений Eh = –130 мВ для Убинского и Eh = –170 мВ для Шерстобитовского торфяников. Согласно (Хахинов и др., 2012), при таких низких значениях Eh в восстановительной

среде торфяников должны присутствовать анаэробные микроорганизмы, в том числе сульфатредуцирующие бактерии (СРБ). Но во всех образцах торфа из разрезов Убинского и Шерстобитовского торфяников, исследованных микробиологическими методами, сульфатредуцирующие бактерии обнаружены не были. Однако, на присутствие СРБ лишь в интервалах низинного торфа обоих торфяников косвенно указывают фрамбоиды и отдельные кристаллы пирита, обнаруженные авторами методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По-видимому, низинный тип торфа в историческом прошлом был благоприятной средой для развития сульфатредуцирующих бактерий. Авторы предполагают, что на более поздней стадии формирования верховых торфов Убинского и Шерстобитовского болот развития СРБ не происходит, либо их численность незначительна.

### ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ТОРФЯНИКОВ

#### *Минеральный состав зольной части торфяников*

Детально исследован минеральный состав зольной части торфяников исследованных верховых болот (рис. 4). По данным рентгеновской дифрактометрии установлено, что основу зольной части торфяников составляют кварц и слюда (очень неупорядоченная), в меньших количествах встречаются плагиоклаз, калиевые полевые шпаты (КПШ), хлорит. В верхних 5 см торфа Убинского торфяника установлено присутствие гетита. Пирогенные (подвергшиеся горению) ин-

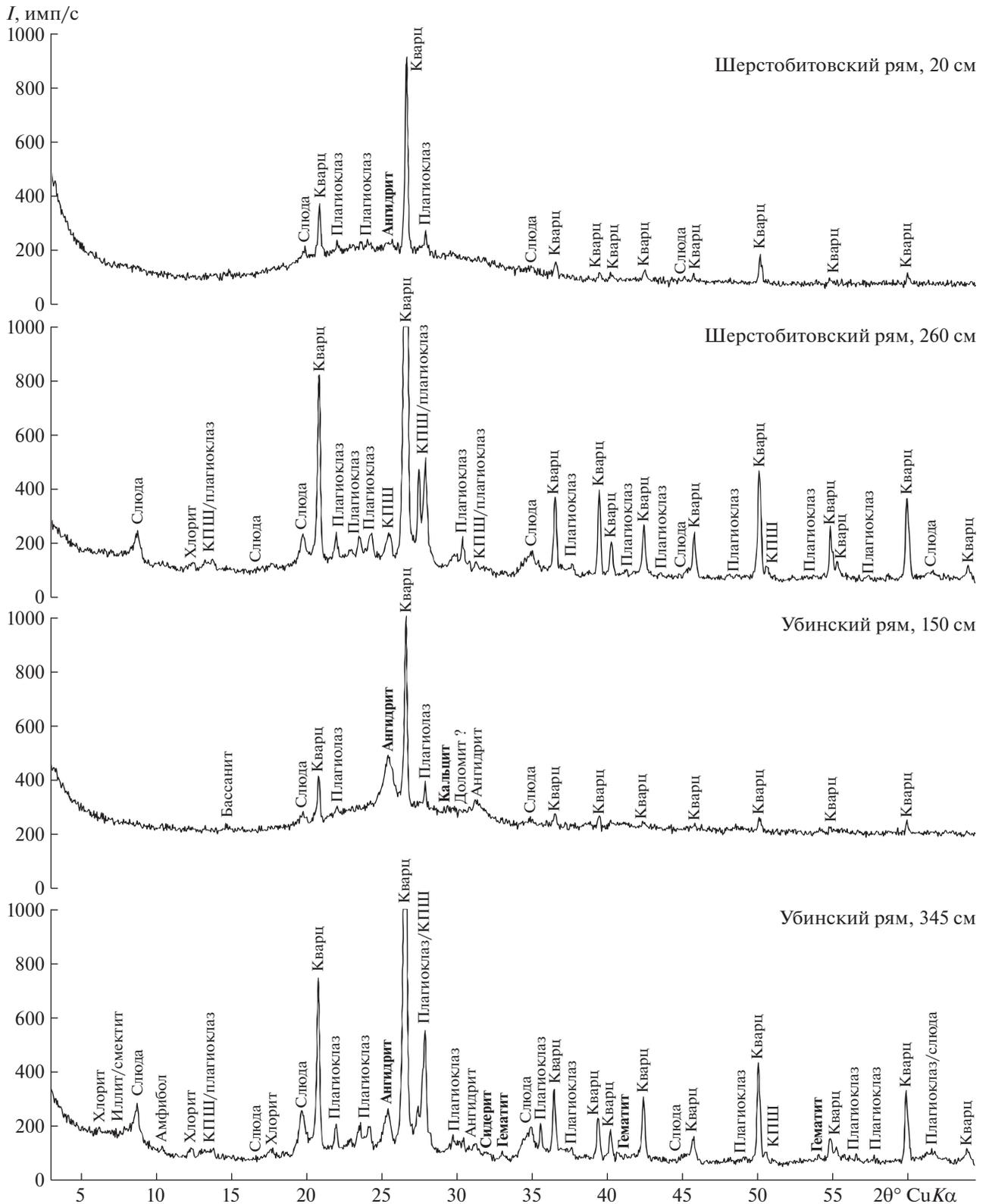


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные спектры разных интервалов Убинского и Шершобитовского торфяников.

тервалы торфа в разрезе Убинского торфяника характеризуются довольно большими содержаниями ангидрита. Средние интервалы торфяника характеризуются присутствием следов кальцита. В Шерстобитовском торфянике на глубине 20 см встречаются следы бассанита. По глубине разрезов торфяников в качестве акцессорных минералов появляются сидерит, каолинит и, возможно, цеолит (водный алюмосиликат Ca и Na). Органо-минеральные отложения характеризуются более высокими содержаниями кварца, слюды (неупорядоченной), в них отмечается незначительное количество иллит/смектита с небольшим содержанием смектитовых слоев, ангидрита, хлорита, следы плагиоклаза и КППШ. Минеральные отложения, подстилающие торфяники, сложенные алюмосиликатами и силикатами, содержат большое количество кварца, в меньшей степени – слюды (очень неупорядоченной), хлорита, плагиоклаза, КППШ и акцессорные минералы – амфибол и каолинит.

## 2. Распределение химических элементов

Распределение химических элементов по голоценовым разрезам исследованных торфяников представлено в табл. 3, 4. По коэффициентам корреляции все исследованные химические элементы хорошо разбиваются на группы (табл. 5). Первую группу составляют химические элементы, входящие в терригенную (обломочную) часть материала торфа – Li, Al, Na, K, Fe, Sr, Mn, Ni, для них характерна сильная прямая корреляция (до 0.98%) с распределением зольности по разрезам. Они характеризуются относительно устойчивым увеличением концентраций от поверхности торфяников вглубь разреза к минеральным отложениям с ярко выраженным максимумом в минеральных отложениях, что обусловлено повышением их зольности. Вторую группу составляют Ca, Sr, частично Mg. Данные химические элементы характеризуются резким увеличением концентраций в средних и нижних интервалах, представленных низинным торфом. Третья группа – халькофильные элементы Pb, Sb, Hg, Cu, Zn (As – для Убинского торфа), характеризующие загрязненность современной атмосферы. Для них характерны хорошо выраженные максимумы концентраций в верхних интервалах торфяников. Благородные металлы Ag и Au не имеют значимых коэффициентов корреляции с другими элементами, за исключением значимой положительной корреляции между Ag–As ( $r = 0.65$ ) в Шерстобитовском торфянике. В целом для Au, Ag и As характерно отсутствие общих закономерностей в распределении по разрезам исследованных торфов.

Стоит отметить, что для Al, K, Na, Fe увеличение их содержания в верхних интервалах торфа связано с атмосферным питанием верховых болот

и поступлением данных химических элементов с атмосферными выпадениями. Так, для верхнего интервала торфа (0–5 см) в Убинском торфянике установлены следующие содержания – Al (1.1%), K (0.25%), Na (0.11%) и Fe (0.8%), в Шерстобитовском – Al (0.46%), K (0.1%), Na (0.07%) и Fe (0.17%). Поскольку Al является одним из основных зольных компонентов торфов, то соответственно с увеличением зольности в разрезах торфяников синхронно увеличиваются концентрации Al в расчете на сухую массу торфа. Алюминий находится в торфяниках Убинского и Шерстобитовского верховых болот в составе тонкодисперсных глинистых минералов. Таким образом, по сходству распределения Al, Fe, K, Na по разрезам торфяников (табл. 3, 4) можно сделать заключение об едином источнике поступления силикатного и алюмосиликатного материала – с атмосферными выпадениями (пыль).

Распределение Fe и Mn тесно коррелируют между собой (табл. 5), что отражает сходную направленность биогеохимической миграции данных химических элементов как в ходе формирования торфяной залежи, так и в процессе диагенеза. Источником поступления на поверхность верховых торфяников являются атмосферные выпадения. Большую роль в геохимии Fe и Mn играют окислительно-восстановительные условия согласно (Ефремова и др., 2003). Поверхностный слой торфяной залежи (0–5 см) характеризуется значениями  $Eh > 0$  и является окислительным геохимическим барьером, на котором концентрируются химические элементы с переменной степенью окисления – Fe и Mn (табл. 3). Поэтому, помимо атмосферного привноса, увеличение концентраций Fe и Mn в верхних интервалах торфяников может быть связано с окислением здесь восстановленных форм Fe и Mn, поступающих с болотными водами из нижних горизонтов торфяников с восстановительной обстановкой.

В исследованных торфяниках установлено увеличение концентраций Ca (частично Mg, Sr) от верхних (0–60 см, Шерстобитовское болото) и средних (0–112 см, Убинское болото) к более глубоким участкам торфяных залежей (табл. 3, 4). Распределение Ca определенным образом дифференцировано по разрезам торфяников: верхний горизонт, представленный главным образом слабозрелыми сфагновыми торфами, несколько обеднен кальцием (0.30–0.58%) в отличие от основной залежи (1.04–1.37%). Установлено, что в верховом торфе исследованных болот содержится меньше Ca по сравнению с низинным типом торфа возможно за счет выноса его приповерхностным стоком, что приводит к частичному обеднению кальцием верхних горизонтов торфяников. Рост содержания Ca в более глубоких слоях (низинный торф) косвенно указывает на изменение

Таблица 3. Распределение химических элементов по разрезу Убинского торфяника

Горизонт, см	%										мг/кг										мкг/кг				
	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Cr	Be	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Sb	Li	Sr	As	Hg	Au	Ag			
Мох	0.51	0.53	0.67	0.12	0.19	0.064	12.0	0.20	1.5	5.5	11	30	48	270	0.21	0.79	1.9	40	—	—	—	—			
3	0.80	1.10	0.69	0.13	0.25	0.11	16.0	0.52	3.1	9.3	16	80	40	198	0.11	1.3	3.5	94	3	35	2.7	77			
6	0.30	0.52	0.53	0.068	0.078	0.049	6.9	0.18	1.2	3.9	7.2	38	6.3	20	0.048	0.54	1	78	1.9	40	4.6	430			
10	0.19	0.29	0.59	0.077	0.049	0.028	4.8	0.11	0.77	2.2	4	15	4	14	0.023	0.3	0.65	77	1	32	1.1	21			
14	0.20	0.25	0.53	0.078	0.04	0.023	4.1	0.091	0.67	2.1	4.1	14	4.3	16	0.025	0.33	0.53	71	2.2	31	2.1	54			
18	0.17	0.21	0.55	0.079	0.005	0.019	3.9	0.092	0.57	2.0	3.6	7.4	3.5	11	0.018	0.23	0.43	70	1.8	20	0.1	160			
22	0.13	0.17	0.61	0.087	0.033	0.022	4.0	0.061	0.6	1.4	3.1	3.2	4	2.5	0.009	0.14	0.53	55	1.8	18	5.7	250			
37	0.13	0.21	0.49	0.074	0.029	0.023	3.6	0.065	0.84	1.7	3.3	6.5	6	11	0.039	0.16	0.49	62	1.1	19	7.7	70			
52	0.079	0.24	0.49	0.073	0.037	0.031	3.5	0.055	0.43	1.1	3	1.5	5.5	12	0.016	0.01	0.65	63	0.8	15	0.1	110			
67	0.072	0.15	0.49	0.071	0.023	0.026	3.1	0.045	0.36	0.94	2.7	2.4	6.6	15	0.013	0.1	0.56	58	1.9	13	0.1	73			
82	0.073	0.13	0.46	0.067	0.013	0.024	3.7	0.031	0.34	0.05	1.3	1.4	7.3	13	0.048	0.01	0.47	62	0.05	22	0.1	820			
97	0.06	0.01	0.43	0.052	0.014	0.026	3.8	0.033	0.32	0.05	1.5	0.1	5.8	13	0.01	0.01	0.43	43	0.86	17	4.2	2500			
112	0.062	0.02	0.45	0.056	0.017	0.023	3.9	0.036	0.26	0.05	1.9	0.1	6.3	14	0.017	0.01	0.41	65	0.92	18	1.2	1600			
127	0.071	0.05	0.71	0.063	0.025	0.037	4.2	0.048	0.29	0.05	2.2	0.1	7.1	18	0.18	0.01	0.6	82	0.76	12	0.1	170			
142	0.074	0.11	0.74	0.065	0.043	0.049	4.9	0.08	0.41	0.57	2.2	0.1	6.6	20	0.022	0.01	0.83	97	0.05	20	3.2	240			
157	0.067	0.03	0.86	0.064	0.018	0.024	3.9	0.059	0.28	0.05	1.9	0.1	6.6	18	0.02	0.01	0.44	104	0.87	22	2.4	830			
172	0.071	0.1	0.91	0.067	0.030	0.036	4.9	0.058	0.3	0.91	3.2	0.1	7.4	20	0.042	0.01	0.54	110	0.56	24	0.1	400			
187	0.065	0.38	1.03	0.064	0.078	0.06	5.4	0.12	0.33	1.7	3.3	1.4	6.2	23	0.033	0.01	0.92	98	0.64	18	0.1	10			
202	0.16	0.32	1.08	0.075	0.076	0.054	5.4	0.14	0.6	1.8	3.5	1.3	7.2	41	0.034	0.01	0.93	104	2	19	3.5	150			
217	0.062	0.15	1.60	0.081	0.021	0.021	3.1	0.076	0.78	0.95	2.7	0.1	5.5	35	0.019	0.01	0.51	95	0.86	21	1.1	510			
232	0.072	0.18	1.70	0.078	0.033	0.025	4.1	0.088	0.57	1.1	2.1	0.1	5.2	38	0.047	0.01	0.59	115	0.05	9	0.1	17			
247	0.06	0.04	1.70	0.082	0.019	0.021	3.4	0.054	0.58	0.64	2.8	0.1	6.5	34	0.06	0.01	0.52	150	0.95	25	0.1	90			
262	0.24	0.12	1.80	0.07	0.032	0.024	3.5	0.07	0.74	1.2	3.3	0.1	11	54	0.042	0.01	0.57	102	1.1	21	0.1	75			
287	0.089	0.13	1.80	0.071	0.029	0.021	3.0	0.059	0.48	1.3	1.7	0.1	4.7	51	0.04	0.01	0.57	114	0.05	10	0.1	110			
292	0.079	0.14	1.80	0.072	0.027	0.02	2.8	0.049	0.49	1.2	1.9	0.1	5	49	0.034	0.01	0.57	113	0.54	14	0.1	58			
307	0.11	0.20	1.70	0.066	0.044	0.027	3.7	0.074	0.61	2.1	2.6	0.1	12	54	0.029	0.01	0.76	105	1.4	18	0.1	23			
322	0.15	0.18	2.10	0.071	0.038	0.026	3.6	0.071	0.81	2.4	3.4	0.1	12	77	0.034	0.01	0.7	117	1.3	15	5.8	48			
337	0.83	0.94	1.80	0.15	0.300	0.15	17.0	0.37	4.5	11	9.9	2.2	43	114	0.077	0.13	3.9	108	2.3	19	3.7	270			
352	1.59	3.10	1.70	0.34	0.900	0.56	36.0	0.96	6.9	25	22	6.8	65	191	0.11	0.11	10.4	107	3.6	10	1.4	68			
367	2.82	3.80	0.93	0.46	1.600	0.99	76.0	2.0	9.4	29	29	14	68	278	0.094	0.69	29	96	3.2	6	1.4	98			
372	3.09	3.40	0.72	0.38	1.150	0.87	83.0	1.8	10	32	30	14	63	287	0.09	0.71	32	114	6.3	5	0.1	1000			

Примечание: мох — *Sphagnum fuscum*. Проверка — нет данных.

Таблица 4. Распределение химических элементов по разрезу Шерстобитовского торфяника

Гори- зонт, см	%										мг/кг										мкг/кг			
	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Cr	Be	Co	Ni	Cu	Pb	Zn	Mn	Cd	Sb	Li	Sr	As	Hg	Au	Ag		
5	0.17	0.46	0.32	0.071	0.1	0.069	4.4	0.13	0.77	3.1	4.1	36	11	18	0.53	0.53	1.1	41	0.01	72	3.9	68		
10	0.14	0.3	0.29	0.062	0.069	0.047	2.3	0.098	0.64	2.3	3.9	24	9	10	0.16	0.38	0.59	43	0.01	57	1.7	200		
15	0.13	0.25	0.3	0.069	0.055	0.037	1.5	0.096	0.79	2	2.8	16	6.5	8	0.09	0.25	0.49	45	1.2	48	0.1	1		
20	0.12	0.21	0.3	0.066	0.049	0.036	1.3	0.079	0.56	1.9	2.7	11	5.6	7	0.064	0.23	0.39	47	0.9	31	0.1	25		
35	0.13	0.22	0.47	0.089	0.036	0.042	1.6	0.069	0.77	1.8	2.3	4.1	5	8	0.049	0.12	0.49	70	0.75	41	4.4	25		
45	0.13	0.31	0.55	0.11	0.049	0.048	2.4	0.081	0.61	2	3	3.1	4.2	11	0.034	0.01	0.64	90	1.1	34	1.9	50		
60	0.12	0.36	0.58	0.13	0.053	0.057	2.3	0.11	0.65	2	3.7	3.2	3.6	11	0.18	0.01	0.72	95	0.84	19	1.2	12		
70	0.14	0.29	0.9	0.19	0.035	0.05	1.9	0.12	1.1	1.7	2.9	2.1	2.5	13	0.064	0.01	0.64	150	0.01	19	0.1	1		
80	0.15	0.26	1.1	0.22	0.027	0.033	1.7	0.09	0.83	2.2	2	1.2	1.4	10	0.05	0.01	0.61	190	0.89	24	0.1	32		
90	0.15	0.23	1.2	0.25	0.028	0.031	2	0.066	0.93	2.1	2.3	0.1	2	12	0.041	0.01	0.57	200	0.56	18	2.1	360		
105	0.17	0.28	1.5	0.33	0.053	0.042	3.5	0.081	1	3.3	4.6	0.1	3.8	24	0.15	0.01	0.89	220	1.3	18	18	61		
120	0.13	0.2	1.6	0.34	0.042	0.032	2.2	0.07	0.79	2.8	3.2	0.1	4.8	37	0.04	0.01	0.79	220	1.9	8	1.6	260		
135	0.23	0.25	1.5	0.35	0.05	0.036	2.3	0.069	0.83	3	3	0.1	7.1	45	0.036	0.18	0.85	210	0.81	13	13	110		
150	0.22	0.29	1.5	0.37	0.062	0.043	3.6	0.083	0.94	3.4	4	0.1	13	59	0.035	0.01	0.98	220	0.95	13	1.8	87		
165	0.32	0.29	1.6	0.38	0.064	0.047	2	0.082	0.92	3.4	3.9	0.1	12	84	0.036	0.01	1.1	240	0.67	14	1.9	56		
180	0.36	0.33	1.8	0.42	0.075	0.055	3.1	0.099	1.3	3.8	3.8	0.1	8.9	92	0.031	0.01	1.2	260	1	17	5.1	350		
195	0.27	0.28	1.9	0.44	0.056	0.043	3	0.084	1.2	3.1	3.3	1	7.4	119	0.034	0.10	1	290	1.2	11	0.1	60		
210	0.19	0.23	1.7	0.38	0.047	0.037	1.9	0.076	0.77	3.5	3.6	0.1	11	105	0.038	0.01	0.77	250	1.7	7	6.8	220		
225	0.17	0.26	1.7	0.41	0.053	0.044	2.5	0.085	0.95	4.1	4.3	0.1	12	104	0.017	0.12	0.85	250	1.3	14	0.1	130		
240	0.37	0.32	1.8	0.4	0.062	0.048	3	0.091	1.7	5.5	5	0.1	24	124	0.046	0.17	1	260	1.7	22	1.5	73		
245	0.56	0.38	1.8	0.41	0.082	0.06	2.6	0.12	2.2	6.8	8.6	0.1	28	123	0.069	0.21	1.1	260	1.9	17	0.1	57		
250	0.9	1.6	1.5	0.33	0.43	0.27	18	0.53	3	11	19	3.9	42	146	0.15	0.12	4.3	220	2.8	11	26	610		
255	1.1	2.7	1.3	0.4	0.73	0.49	26	0.8	3.9	15	29	4.5	54	188	0.3	0.27	7.4	170	3.1	17	5.5	750		
265	1.6	3.8	0.92	0.4	1.25	0.91	37	1.8	5	18	31	9.6	53	211	0.26	0.49	11	140	2.2	6	0.1	74		
275	1.7	5	0.75	0.4	1.56	1.1	35	1.5	4.6	16	21	11	49	201	0.15	0.52	15	120	1.9	21	4.3	340		

**Таблица 5.** Значимые коэффициенты корреляции (не менее 0.65) содержания химических элементов, зольности (Зол.) и  $C_{орг}$  в профилях Убинского (У) и Шерстобитовского (Ш) торфяников

Торфяник	Группа I											
	Зол-Al	Fe-Al	Na-Al	K-Al	Mn-Al	Co-Al	Ni-Al	Li-Al	Cr-Al	Mg-Al	Fe-Mn	Fe- $C_{орг}$
У	0.96	0.97	0.98	0.98	0.93	0.98	0.99	0.93	0.96	0.99	0.94	-0.67
Ш	0.99	0.97	0.99	1.00	0.76	0.94	0.93	1.00	0.98	—	0.86	-0.97
Торфяник	Группа II				Группа III							
	Ca-Sr	Ca-Mg	Mg-Sr	Cu-Zn	Cu- $C_{орг}$	Zn- $C_{орг}$	Pb-Sb	Pb-Hg	Pb-Cd	As-Cu	As-Zn	As-Ag
У	0.78	—	—	0.96	—	—	0.91	—	—	0.87	0.80	—
Ш	0.99	0.89	0.88	0.95	-0.90	-0.88	0.76	0.85	0.75	0.74	0.77	0.65

водного режима и обводненности болот на ранних этапах их развития в голоцене. Так, средние содержания кальция в интервалах низинного торфа для Убинского (250–372 см, Са = 1.37%) и Шерстобитовского болот (70–275 см, Са = 1.45%) близки к содержаниям Са (0.78–3.00%) для торфов низинного типа Западной Сибири, а средние содержания кальция в интервалах верхового торфа Убинского (0–112 см, Са = 0.52%) и Шерстобитовского болот (0–60 см, Са = 0.40%) близки к содержаниям Са (0.18–1.00%) для торфов верхового типа болот Западной Сибири согласно (Архипов, Бернатонис, 2013; Веретенникова, 2013).

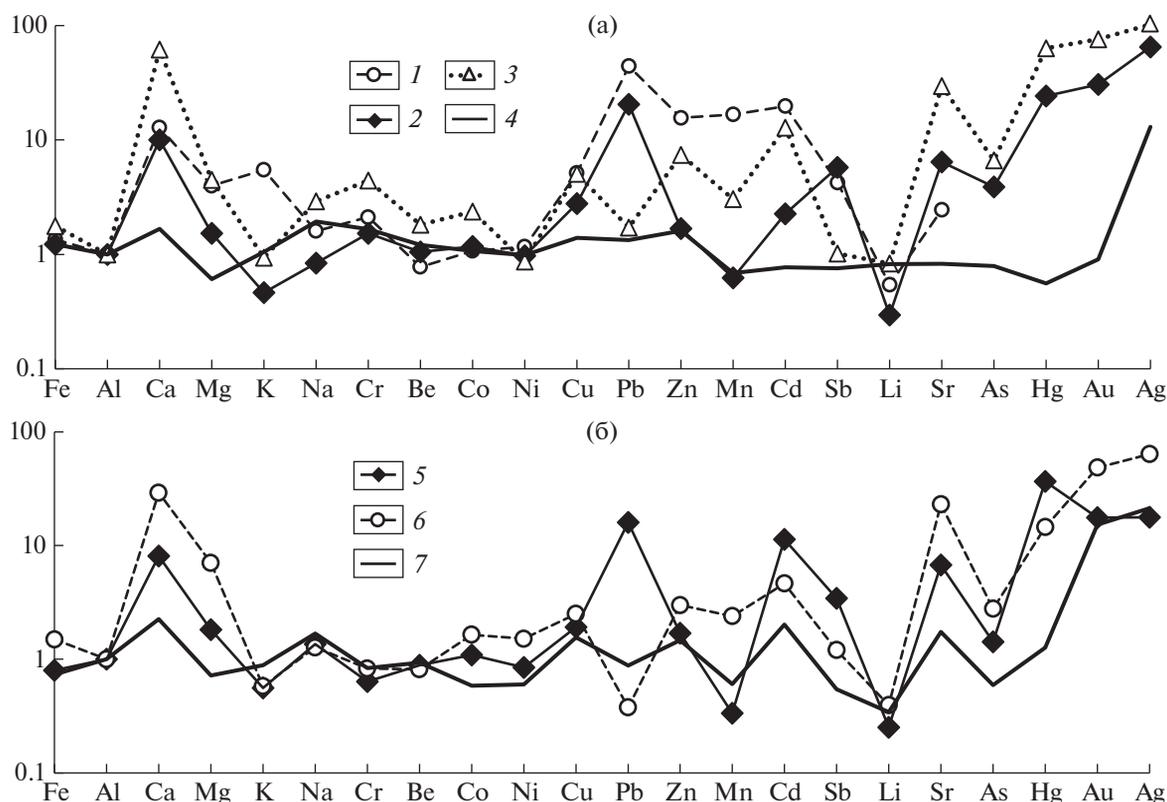
Верхние интервалы Шерстобитовского торфяника характеризуются повышенными концентрациями халькофильных элементов As, Cd, Sb, Hg и Pb, в Убинском торфянике кроме того добавляются еще Cu и Zn (табл. 3, 4). Так, для Убинского торфяника в интервале 0–20 см отмечены концентрации Cu, равные 3.1–16.0 мг/кг, Zn – 40 мг/кг, As – 1.8–3.0 мг/кг, Cd – 0.11 мг/кг, Sb – 1.3 мг/кг, Hg – 0.02–0.04 мг/кг, Pb – 7.4–80.0 мг/кг. Для Шерстобитовского торфяника в интервале 0–10 см отмечены концентрации Cd в пределах 0.2–0.5 мг/кг, As – 0.01–1.2 мг/кг, Sb – 0.4–0.5 мг/кг, Hg – 0.05–0.07 мг/кг, Pb – 24–36 мг/кг. Повышение концентраций халькофильных элементов (Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Pb) в верхних интервалах исследованных торфяников можно связать с поступлением их из атмосферы в XX и XXI веках как за счет природных, так и техногенных факторов (Гавшин и др., 2004; Бобров и др., 2013).

Рассчитаны коэффициенты обогащения химическими элементами (EF) отдельных интервалов по глубине разрезов исследованных торфяников. Установлено обогащение (EF = 15.9–36.7) верхних горизонтов халькофильными элементами Pb, Cd, Sb, As, Hg (рис. 5). Так, для верхних горизонтов (0–22 см) Убинского торфяника значения EF составляют: для Pb (20.5), Cd (2.3), Sb (5.8), As (3.9), Hg (24.2). Для верхних горизонтов (5–70 см) Шерстобитовского торфяника значения EF составляют: для Pb (15.97), Cd (11.3), Sb

(3.4), As (1.4), Hg (36.7). Выявлено существенное обеднение верхних горизонтов торфа Mn: EF = 0.62 (Убинский торфяник) и 0.34 (Шерстобитовский торфяник), а также Li: EF = 0.30 (Убинский торфяник) и 0.25 (Шерстобитовский торфяник). Средние горизонты торфяников характеризуются существенным обогащением Са для которого EF = 61.6 (Убинский торфяник) и 29.2 (Шерстобитовский торфяник), Sr: EF = 29.7 (Убинский торфяник) и 23.1 (Шерстобитовский торфяник), а также незначительно Mg: EF = 4.5 (Убинский торфяник) и 7.1 (Шерстобитовский торфяник). Отмечается обеднение средних интервалов торфа Pb: EF = 1.71 (Убинский торфяник) и 0.38 (Шерстобитовский торфяник). По всей глубине исследованных торфяников наблюдается обогащение Au и Ag, однако более глубокие интервалы (80–337 см) обогащены значительно Au: EF = 76.1 (Убинский торфяник) и 48.6 (Шерстобитовский торфяник), Ag: EF = 96.3 (Убинский торфяник) и 63.7 (Шерстобитовский торфяник), чем вышележащие интервалы (0–70 см), где значения EF составляют для Au – 30.7 (Убинский торфяник), 17.6 (Шерстобитовский торфяник) и для Ag – 65.1 (Убинский торфяник), 17.7 (Шерстобитовский торфяник). При этом для Убинского торфяника обогащение Au и Ag значительно выше, чем для Шерстобитовского торфяника. Для продуцентов органического вещества торфа Убинского болота (мха *Sphagnum fuscum*) характерно обогащение Cu (7.6), Zn (27.7), Mn (16.7), Cd (19.7), Sb (4.3) и особенно Pb (72.6).

## ГЕОХИМИЯ БОЛОТНЫХ ВОД

В водном балансе исследованных верховых болот основное значение имеют атмосферные осадки. Поэтому, помимо химического состава болотных вод нами были исследованы дождевые и снеготалые воды. Болотные воды Убинского торфяника по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция согласно (Алекин, 1970) (табл. 6), по окислительно-восстанови-



**Рис. 5.** Коэффициенты обогащения (EF) продуцентов ОВ и разных типов торфов химическими элементами относительно кларков глинистых сланцев с предварительным нормированием на Al. Убинское болото: 1 – продуцент ОВ (мох *Sphagnum fuscum*), 2 – торф, 0–22 см, 3 – торф, 37–337 см, 4 – органо-минеральные осадки, 352–372 см; Шерстобитовское болото: 5 – верховой торф, 5–70 см, 6 – низинный торф, 80–245 см, 7 – органо-минеральные осадки, 250–265 см.

тельным условиям – к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0.220$  В, растворенный  $O_2$  – 4.8 мг/л), по щелочно-кислотным условиям – к классу кислых (рН 4.3), по величине общей минерализации (92.3 мг/л) – к семейству ультрапресных вод согласно (Перельман, 1982). Болотные воды Шерстобитовского торфяника по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция согласно (Алекин, 1970) (табл. 6), по окислительно-восстановительным условиям – к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0.160$  В, растворенный  $O_2$  – 4.7 мг/л), по щелочно-кислотным условиям – к классу кислых (рН 3.9), по величине общей минерализации (84.2 мг/л) – к семейству ультрапресных вод согласно (Перельман, 1982).

Дождевые воды по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция согласно (Алекин, 1970) (табл. 6), по окислительно-восстановительным условиям – к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0.335$  В, растворенный  $O_2$  – 7.3 мг/л), по щелочно-кислотным условиям – к классу нейтральных (рН 6.54), по величине общей минерализации (16.8 мг/л) – к се-

мейству ультрапресных вод согласно (Перельман, 1982). Снеготалые воды по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция согласно (Алекин, 1970) (табл. 6), по окислительно-восстановительным условиям – к типу окисленных ( $E_h = +0.342...+0.335$  В), по щелочно-кислотным условиям – к классу слабокислых (рН 6.00), по величине общей минерализации (8.5–9.0 мг/л) – к семейству ультрапресных вод согласно (Перельман, 1982).

Низкие значения рН болотных вод обусловлены разложением органических веществ в аэробных условиях, приводящим к поступлению в воду  $CO_2$ , фульвокислот и других органических кислот. Ниже по разрезу торфяных залежей деструкция органического вещества идет в анаэробных условиях, приводящих к снижению  $P_{CO_2}$ , что на фоне роста зольной компоненты, содержания Са и  $HCO_3^-$  приводит к повышению рН до слабощелочных значений. Подщелачивание среды может осуществляться также за счет выделения  $NH_3$  при минерализации микроорганизмами азотсодержащего ОВ, что подтверждает присутствие по

**Таблица 6.** Основные гидрохимические показатели и содержание основных ионов в дождевых (дожд.), болотных (бол.) и снеготалых водах (снег.) Убинского и Шерстобитовского верховых болот

Показатель	Убинский торфяников			Шерстобитовский торфяник	
	дожд.	бол.	снег.	бол.	снег.
Минерализация, мг/л	12.5	92.3	8.5	84.2	9.0
pH	6.54	4.26	6.00	3.87	6.00
Eh, мВ	+335	+220	+335	+160	+342
Щелочность, мг-экв/л	0.07	0.02	—	0	—
O <sub>2</sub> , мг/л	7.33	4.83	—	4.66	—
Окисляемость, мгO <sub>2</sub> /л	3.76	224	—	180	—
БПК <sub>5</sub> , мгO <sub>2</sub> /л	0.94	6.78	—	5.52	—
ХПК, мгO <sub>2</sub> /л	8.93	422.0	—	182.0	—
C <sub>орг</sub> , мг/л	3.35	145.75	—	55.07	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	4.27	48.92	3.7	15.00	3.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	0.4	2.6	1.1	0.5	1.4
Cl <sup>-</sup> , мг/л	4.0	15.4	0.54	1.4	0.51
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0.12	0.30	0.01	0.46	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0.21	5.60	1.5	9.37	1.4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0.001	0.020	—	0.112	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	0.37	5.04	—	1.37	—
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	1.40	12.80	0.83	3.50	0.76
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	0.24	4.39	0.20	2.25	0.20
K <sup>+</sup> , мг/л	0.97	2.62	0.36	0.62	0.79
Na <sup>+</sup> , мг/л	1.06	4.76	0.29	1.21	0.24

Примечание. Прочерк – нет данных.

всему разрезу торфяников аммонифицирующих бактерий, участвующих в циклах азота (табл. 2).

В процессе разложения растительных остатков в болотных водах исследованных торфяников происходит значительное увеличение концентраций растворенного органического углерода (C<sub>орг</sub>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и показателей БПК, ХПК по сравнению с дождевой и снеготалой водой (табл. 6). Высокие содержания этих компонентов в болотных водах указывают на активные процессы биохимического распада и окисления органического вещества.

Более высокие показатели ХПК, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в болотных водах Убинского торфяника являются отражением развития этого верхового болота – оно в настоящий период является мезотрофным, а не олиготрофным, как Шерстобитовское болото, поэтому в него поступает больше органического вещества, что приводит к повышению значений ХПК, содержания аммонийного азота и т.д.

Другой немаловажной геохимической особенностью болотных вод является содержание в них сульфат-иона и растворенного железа. Концентрация ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в исследованных болотных водах

невелика и составляет 0.5 мг/л (Шерстобитовское болото) и 2.6 мг/л (Убинское болото) (табл. 6). Установленные нами довольно низкие концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> болотных вод являются геохимической характеристикой большинства верховых болот согласно (Лукашев и др., 1971). При сравнении содержаний SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в болотных водах исследованных торфяников следует отметить более высокие (в 5 раз) содержания SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в болотных водах мезотрофного Убинского болота.

Для болотных вод характерно повышенное содержание растворенного железа (хелатное Fe, связанное с органическим веществом) – 0.9 (Шерстобитовское болото) и 1.4 мг/л (Убинское болото) в сравнении с дождевыми и снеготалыми водами, питающими торфяники, где концентрации Fe значительно ниже (0.07 мг/л) (табл. 6). Источником Fe в болотных водах может быть диагенетическое преобразования глинистого материала зольной части торфяников. О преобразовании глинистого материала (и как следствие перераспределении химических элементов по разрезам) может косвенно свидетельствовать уменьшение зольности в интервалах 20–40 см по сравнению с

**Таблица 7.** Сравнительное содержание химических элементов в дождевых (дожд.), болотных (бол.) и снеготалых водах (снег.) Убинского и Шерстобитовского болот, мкг/л

Хим. элемент	Убинское болото			Шерстобитовское болото	
	дожд.	бол.	снег.	бол.	снег.
Fe	73.6	1405.8	20.2	913.9	36.7
Mn	7.0	30.6	9.7	69.8	14.2
Al	50.8	2260.6	29.8	673.0	47.0
Ba	7.8	903.4	—	35.9	—
Sr	10.2	263.8	—	99.0	—
Cu	5.6	20.6	3.7	99.6	1.8
Zn	150.6	239.8	7.9	110.4	11.4
Hg	—	—	3.2	—	<0.1
Pb	17.6	27.1	8.1	19.9	6.4
Ag	0.2	1.6	—	1.1	—
As	<0.1	112.6	2.4	<0.1	2.0
Cr	2.3	6.5	0.2	3.1	<0.1
Li	0.1	5.8	0.1	3.2	<0.1
Ti	0.5	6.4	<0.1	1.9	<0.1
Ni	3.7	30.2	1.4	15.6	1.0

Примечание. Прочерк – нет данных.

самыми верхними горизонтами (0–10 см) торфяной залежи (рис. 2).

Разрушение ряда минералов, а также фильтрация болотных вод через массу оторфованных растений приводит к повышению в болотных водах концентраций Al, Mn, Cu, Zn, Ti, Sr, Ba (табл. 7). Органическое вещество играет большую роль в разрушении структур алюмосиликатных минералов и выносе алюминия согласно (Helmer et al., 1990). В условиях повышенной кислотности торфяных залежей Al становится подвижным и способен легко переходить в состав болотных вод из твердой фазы торфяников. На это указывают очень высокие концентрации Al в болотных водах в сравнении с дождевыми и снеготалыми водами (табл. 7). Рост концентраций Mn в болотных водах, в сравнении с дождевой водой, связан с образованием комплексных соединений Mn с органическим веществом гуминового типа согласно (Voquete et al., 2011; Шварцев и др., 2012), что влияет на накопление  $Mn^{2+}$  в болотных водах.

## АУТИГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

### *Минералы железа*

**Фосфаты железа.** Источниками фосфора для образования фосфатов железа в исследованных верховых болотах могут быть два пути: 1. разложение растительных остатков в ходе торфообразования и инфильтрация растворов, богатых фосфором, из верхнего горизонта вглубь торфяника; 2. поступление фосфора с грунтовыми водами из подстилающих торфяник минеральных грунтов

(глинистые отложения). Количество вивианита в торфе определяется главным образом фосфатным ионом, а не ионом железа, который будет находиться в избытке. Поэтому, довольно низкое содержание  $PO_4^{3-}$  в болотных водах исследованных торфяников на уровне 0.30–0.46 мг/л, не способствует активному процессу образования вивианита. Редкие находки фосфатов железа встречаются в виде оолитов размером 1–2 мкм, которые образуют плотные скопления размером до 20 мкм, погруженные в органическое вещество торфа. В процессе осаждения фосфатов железа несомненна роль микроорганизмов, особенно в извлечении фосфора из оторфованных растительных остатков и переводе его в реакционноспособное состояние. Фосфатмобилизирующие микроорганизмы (ФМБ), которые встречаются по всему разрезу торфяников (табл. 1), участвуют в минерализации фосфора, входящего в состав органических и минеральных веществ и способны переводить его в растворимые формы в виде фосфат-анионов согласно (Lambers et al., 2008).

**Карбонаты железа.** По разрезу Убинского торфяника сидерит залегает глубже 1 м (ниже обнаруженного вивианита): по данным СЭМ с глубины 120 см, по данным рентгеноструктурного анализа с глубины 180–220 см (рис. 4). В материале торфа сидерит встречается в виде псевдоморфоз по растительным остаткам размерностью до 20–30 мкм, часто с примесью Mn в своем составе (реже Ca). Образование твердой сидеритовой фазы возможно при частичной потере  $CO_2$  в более

глубоких интервалах торфа. По-видимому, образование сидерита в исследованных торфяниках происходит преимущественно в летний период. Летом значительно усиливается процесс окисления ОВ в верхних горизонтах торфа, а увеличение концентрации ионов водорода, даже при сохранении неизменным окислительно-восстановительного потенциала, смещает минеральную систему в сторону образования сидерита. В зимний период вполне возможно частичное растворение сидерита в верхних горизонтах торфа, когда окисление ОВ сведено к минимуму, а болотные воды несколько обогащены растворенным кислородом и могут иметь более высокие значения рН.

**Сульфиды железа.** В исследованных торфяниках методом СЭМ (рис. 6г) был обнаружен пирит ( $\text{FeS}_2$ ), который встречается как в виде отдельных микрозерен, так и в виде фрамбоидов размерностью 6–20 мкм и имеет, несомненно, диагенетическую природу. Составляющие фрамбоиды микрокристаллы размерами 0.5–1 мкм имеют кубический и кубооктаэдрический габитус. Присутствие пирита установлено только в нижних интервалах низинных типов торфяников исследованных болот. В верховом торфе пирит обнаружен не был. Фрамбоиды пирита образовались на ранних стадиях диагенеза путем кристаллизации бесформенных сульфидов Fe под воздействием  $\text{H}_2\text{S}$  в процессе бактериальной сульфатредукции.

**Гетит.** В разрезах торфяных залежей по данным рентгеноструктурного анализа гетит-гидрогетитовое ожелезнение связано главным образом с самым верхним горизонтом (0–5 см), входящим в зону сезонного колебания уровня болотных вод (0–80 см от поверхности). Источником реакционноспособного железа для формирования гетита являются более глубокие горизонты торфяника, содержащие прослои сидеритового состава (рис. 4). Находящийся с сидеритом в равновесном растворе ферробикарбонат  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  в засушливый сезон года может подниматься за счет капиллярных сил к поверхности, где гидролизует с выпадением твердой фазы  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , которая быстро окисляется до ферригидритов, трансформируясь в гетит согласно (Fischer, Schwertmann, 1975). Несомненно, в процессе окисления восстановленных форм железа велика роль железоокисляющих бактерий (Fe-OX), обнаруженных в самых верхних горизонтах исследованных торфяников (табл. 2).

Данная группа микроорганизмов участвует в процессах окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  из растворенных соединений железа при участии кислорода.

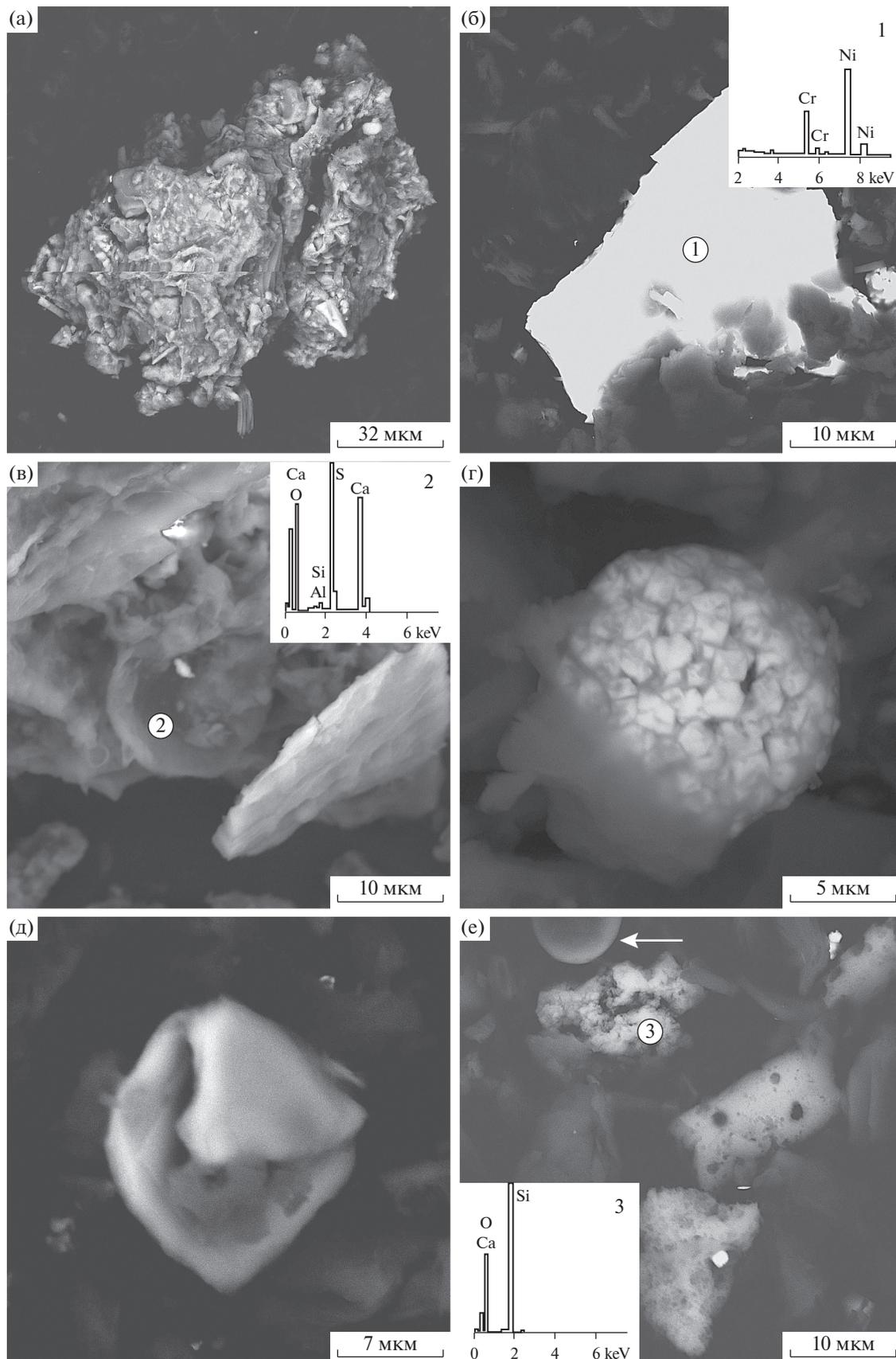
**Гематит** встречается как отдельно, так и совместно с гетитом (рис. 4). Согласно (Fischer, Schwertmann, 1975) гематит образуется в результате “внутренней дегидратации” агрегированного аморфного гидроксида Fe(III) (предположительно, ферригидрита) в обводненных условиях при рН 6–7 и температуре от 70°C (оптимальная температура образования в лабораторных условиях – 240°C) в присутствии оксалата (иногда без него). Т.е. образованию гематита благоприятствуют повышение температуры и рост концентраций аморфного гидроксида Fe(III), а молекула оксалата может выступать в качестве матрицы для зарождения микрочастиц гематита. Согласно (Лукашев и др., 1971) гематиту свойственна сезонная цикличность и связь с пожарами на ожелезненных торфяниках. В исследованных нами болотах гематит встречается преимущественно в интервалах торфяников, затронутых палеопожарами, где обнаружено большое количество угольков.

Таким образом, по неустойчивости системы процесс формирования минералов железа в исследованных болотах близок к начальным стадиям диагенеза, а сидерит, вивианит, гетит – это члены одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через режим кислорода (изменение Eh), углекислого газа и водородного показателя (изменение рН) в болотных водах. О незавершенности процессов минералообразования в торфяниках свидетельствуют такие факты, как гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов (за исключением пирита).

#### *Минералы Ca, Si и каолинит*

**Кальцит.** В верхнем интервале Убинского торфяника по данным рентгеноструктурного анализа и СЭМ были обнаружены следы аутигенного кальцита (рис. 4, ба). Возможно, образование  $\text{CaCO}_3$  связано с падением уровня болотных вод на этапах формирования торфяной залежи, когда в еще влажном торфе минерализация болотных вод могла резко возрастать, а образующийся при деструкции органического вещества  $\text{CO}_2$  легко пе-

**Рис. 6.** Микрофотографии аутигенных минералов в разрезах Убинского и Шерстобитовского торфяников. а – Убинский торфяник, частица кальцита, смешанная с алюмосиликатами, с глубины 20 см; б – Убинский торфяник: микрочастицы интерметаллидов Cr–Ni с глубины 20 см и ее энергодисперсионный спектр; в – Убинский торфяник: ангидрит в материале торфа с глубины 290 см и его энергодисперсионный спектр; г – Убинский торфяник: фрамбоидальный пирит в органическом матриксе с глубины 290 см; д – Шерстобитовский торфяник: новообразованный глинистый минерал (каолинит-?) с глубины 180 см:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 38.4%,  $\text{SiO}_2$  – 48.6%; е – Шерстобитовский торфяник: аморфный кремнезем в органическом матриксе с глубины 180 см и его энергодисперсионный спектр, рядом кремниевая циста водоросли (показано стрелкой), содержащая в своем составе Fe. Электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU.



реходил в атмосферу. В верхнем интервале торфяника происходило увеличение водородного показателя ( $\text{pH} > 7$ ), что приводило к смещению карбонатного равновесия и выпадению кальцита, вероятно, при участии микроорганизмов. Наше предположение подтверждается данными (Савичев и др., 2019), где показано влияние микроорганизмов на увеличение значений pH по глубине торфяника и образование карбонатов Ca в интервалах с анаэробными (восстановительными) условиями.

**Ангидрит.** В торфянике Шерстобитовского болота ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ) встречается только в верхнем (0–20 см) интервале торфа (рис. 4, бв), в торфянике Убинского болота ангидрит встречается довольно часто, особенно много его в интервале 280–290 см ( $4366 \pm 65$  лет  $^{14}\text{C}$ ), здесь он составляет основу зольной части торфа. Присутствие ангидрита в торфе Убинского болота мы связываем с последствиями палеопожаров, тем более, что в этих же интервалах обнаружены следы гематита, который (как уже говорилось выше) связан с пожарами на ожелезненных торфяниках. В пользу версии образования ангидрита в результате палеопожаров свидетельствует полное отсутствие гипса в этих же интервалах торфа, который образуется при более низких температурах ( $< 48.3^\circ\text{C}$ ) в результате осушения торфов при окислении сульфидной и органической серы (Бахтин и др., 2012).

**Аморфный Si.** При минерализации органических остатков растений и разрушении глинистых частиц болотные воды глубоких интервалов торфа могут обогащаться растворенным кремнием, что может приводить (при достижении произведения растворимости) к осаждению простых окислов кремния (рис. 7е). Это явление связано, по-видимому, с перемещением кремния из нижележащих интервалов торфа (220–280 см) с более щелочной реакцией среды (где Si становится подвижен), в вышележащие слои (180–190 см) с кислой реакцией среды. В самых верхних интервалах торфяников (0–40 см) с довольно низкими значениями pH (3.9–4.3) состояние устойчивого пересыщения, по-видимому, не достигается и образование коллоидного осадка Si здесь не происходит.

**Глинистые минералы.** В поверхностном слое торфяников (зоне жизнедеятельности болотных растений) уменьшается относительное содержание таких минералов, как монтмориллонит, хлорит, биотит и происходит формирование более устойчивого в этих условиях каолинита, явно имеющего диагенетическую природу (рис. 7д). Образование каолинита всегда обусловлено повышенной кислотностью среды.

#### *Самородные металлы и интерметаллиды*

В болотных водах с низкими значениями водородного показателя (pH) и окислительно-восста-

новительного потенциала (Eh) подвижно большинство металлов. По данным СЭМ в торфе Убинского болота обнаружены наночастицы самородного Ni и интерметаллиды Ni–Cr (рис. 7б). Похожие наночастицы были обнаружены нами в верховых болотах Прибайкалья. Образование самородных форм металлов и интерметаллидов в диагенезе установлено, например, в бурых углях (Рождествина, Сорокин, 2010). Новообразованные наночастицы самородного Ni и интерметаллидов Ni–Cr в торфе Убинского болота являются либо агрегатами хлопьевидных частиц, имеющих неплотную структуру, либо сгустками различной степени уплотнения. Аморфная форма наночастиц Ni, Ni–Cr и их ассоциация с растительными остатками торфа свидетельствует в пользу их аутигенного происхождения. В работе (Рождествина, Сорокин, 2010) наночастицы благородных, редких и редкоземельных элементов со схожей структурной организацией минералов на микроуровне были охарактеризованы как аутигенные. Формами поступления Ni, Cr в верховые торфяники могут быть либо минеральные частицы, приносимые атмосферным переносом с пылью, либо ионы, поступающие с подземными и поверхностными водами. Для верховых торфов, по-видимому, основной формой поступления минеральных частиц все же является атмосферный перенос.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опробованные торфяники Барабинской лесостепи неоднородны по вещественному составу и состоят из слоев верхового и низинного типов торфа. Формирование торфяных залежей началось в среднем голоцене 4.5–5.6  $^{14}\text{C}$  тыс. лет назад. Неоднородность в распределении основных биогенных элементов по разрезам исследованных торфяников маркирует смену ботсостава торфа на разных этапах формирования болот. Низинный тип торфа (2.7–5.6  $^{14}\text{C}$  тыс. лет) характеризуется повышенными содержаниями S и N в составе органического вещества и высокой степенью деструкции ОВ, что подтверждают значимые коэффициенты корреляции C/N и степени разложения ( $r = -0.93$  и  $-0.82$ ), а также отношение C/N и глубины залежи ( $r = -0.61$  и  $-0.76$ ). Однако, процессы трансформации ОВ начинаются уже в самых верхних интервалах торфа, на что указывает максимальная численность гетеротрофных и аммонифицирующих микроорганизмов, при участии которых происходит деструкция лабильных компонентов органического вещества. Значительное увеличение концентраций растворенного органического углерода ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ),  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , показателей БПК, ХПК в болотных водах по сравнению с дождевой и снеготалой водами также

указывают на активные процессы биохимического распада и окисления органического вещества в верхних интервалах торфа.

Все изученные химические элементы можно условно разделить на четыре основные группы: 1. с относительно устойчивым увеличением концентраций от поверхности торфяников к минеральным отложениям и/или ярко выраженным максимумом в минеральных отложениях – химические элементы, входящие в терригенную (обломочную) часть торфа – Li, Al, Na, K, Fe, Cr, Mn, Ni; 2. с хорошо заметным, резким увеличением в средних и нижних интервалах, представленных низинным торфом – Ca, Sr, частично Mg; 3. с хорошо выраженными максимумами в верхних (и иногда нижних) интервалах торфяных разрезов – халькофильные элементы Pb, Sb, Hg, Cu, Zn, характеризующие загрязненность современной атмосферы. 4. с иными типами распределения либо с отсутствием общих закономерностей – благородные металлы Au и Ag, а также As.

В исследованных торфяниках функционируют два комплексных геохимических барьера, способствующих формированию аутигенных минералов и накоплению/рассеиванию ряда химических элементов: 1. окислительный, расположенный в верхнем интервале; 2. карбонатный, восстановительный и сульфидный, расположенный в среднем и нижнем интервале торфа. На первом геохимическом барьере в процессе активной деструкции ОВ в аэробных условиях формируются кислые условия среды, в которых становятся подвижны Fe, Al, Ni, Mn, образуется гётит, аутигенные минералы Si, каолинит, и интерметаллиды Ni-Cr. На втором геохимическом барьере значения pH сменяются на щелочные, а окислительные условия сменяются восстановительными, что приводит к накоплению в торфе Ca, Sr и миграции Si, происходит формирование пирита, сидерита, вивианита, кальцита.

*Авторы выражают благодарность рецензентам д. б. н. В.В. Ермакову и д. г. н. Д.В. Московченко за ценные замечания и предложения.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 17-45-540063 р\_а, № 19-05-00403 А. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О.А. (1970) *Основы гидрохимии*. Л.: Гидрометеоиздат, 444 с.

Архипов В.С., Бернатонис В.К. (2013) Распределение кальция и железа в вертикальном профиле торфяных залежей таёжной зоны Западной Сибири. *Известия Томского политехнического университета*. **323**(1), 173–178.

Бахтин А.И., Кольчугин А.Н., Ескин А.А. (2012) Геохимические особенности осаждения и устойчивости

сульфатов кальция в природе. *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*. **154**(4), 55–60.

Бобров В.А., Прейс Ю.И., Будашкина В.В. (2013) Оценка потоков минерального вещества из атмосферы на основе микроэлементного состава торфяной залежи верхового болота Бакчар-1 (южная тайга Западной Сибири). *Проблемы биогеохимии и геохимической экологии*. **22**(1), 20–29.

Веретенникова Е.Э. (2013) Содержание и распределение химических элементов в торфах южнотаежной подзоны Западной Сибири. *География и природные ресурсы*. **2**, 89–95.

Гавшин В.М., Бобров В.А., Сухоруков Ф.В., Будашкина В.В., Мельгунов М.С. (2004) Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника. *ДАН*. **396**(6), 804–807.

ГОСТ Р 57162-2016. *Вода. Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией* (2016). М.: Стандартинформ, 19 с.

Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Куценогий К.П., Онучин А.А., Переседов В.Ф. (2003) Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи. *Почвоведение*. **5**, 557–567.

Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Бадмаева Ж.О., Шавкин А.С., Рубанов М.В., Прейс Ю.И. (2018) Геоэкологическая оценка степени антропогенного загрязнения тяжелыми металлами экосистем верховых болот лесостепной зоны Западной Сибири. *Экология промышленного производства*. **2**(102), 64–73.

Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л., Хомич А.А., Генералова В.А. (1971) *Геохимия озерно-болотного литогенеза*. Минск: Наука и техника, 284 с.

Намсараев Б.Б., Земская Т.И. (2000) Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал “Гео”, 154 с.

Наумов А.В., Косых Н.П., Паршина Е.К., Артымук С.Ю. (2009) Верховые болота лесостепной зоны, их состояние и мониторинг. *Сибирский экологический журнал*. **16**(2), 261–259.

Орлова Л.А., Волкова В.С. (1990) *Голоцен Барабы (стратиграфия и радиоуглеродная хронология)*. Новосибирск: Наука, 125 с.

Перельман А.И. (1982) *Геохимия природных вод*. М.: Наука, 154 с.

ПНД Ф 14.1:2.96–97. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом (2004). Ростов-на-Дону: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 19 с.

ПНД Ф 14.1:2.159–2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом (2005). М.: ФГУ “ФЦАО”, 11 с.

Прейс Ю.И. (2015) Детальная реконструкция функционального состояния болота как отклик на изменения континентального климата голоцена (средняя тайга Западной Сибири). *Известия Томского политехнического университета*. **326**(2), 90–102.

РД 52.24.493–2006. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполне-

- ния измерений титриметрическим методом (2006). Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 37 с.
- Рождествина В.И., Сорокин А.П. (2010) Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Ермаковской месторождения (Верхнее Приамурье). *Тихоокеанская геология*. **29**(6), 26-38.
- Савичев О.Г., Шмаков А.В. (2012) Вертикальная зональность и внутригодовые изменения химического состава вод Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета*. **320**(1), 156-172.
- Савичев О.Г., Наливайко Н.Г., Рудмин М.А., Мазуров А.К. (2019) Микробиологические условия распределения химических элементов по глубине торфяной залежи в экосистемах восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета*. **330**(9), 184-194.
- Симонова В.И. (1986) *Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах*. Новосибирск: Наука, 212 с.
- Степанова В.А., Волкова И.И. (2017) Особенности генезиса Николаевского яра в лесостепи Западной Сибири. *Вестник Томского государственного университета. Биология*. (40), 202-223.
- Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. (2008) Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов. *Журнал аналитической химии*. **63**(11), 1197-1210.
- Хахинов В.В., Намсараев Б.Б., Доржиева Г.С.-С., Бурюхаев С.П. (2012) Гидрохимическая и микробиологическая характеристики болотных экосистем перешейка полуострова Святой Нос (озеро Байкал). *География и природные ресурсы*. **4**, 65-71.
- Хотинский Н.А. (1970) О положении границы между лесом и степью в Западной Сибири в эпохи среднего и позднего голоцена. *Почвоведение*. (6), 40-47.
- Шварцев С.Л., Серебренникова О.В., Здвижков М.А., Савичев О.Г., Наймушина О.С. (2012) Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области). *Геохимия*. **4**, 403-417.
- Shvartsev S.L., Zdvizhkov M.A., Serebrennikova O.V., Savichev O.G., Naimushina O.S. (2012) Geochemistry of wetland waters from the lower Tom basin, southern Tomsk oblast. *Geochem. Int.* **50**(4), 367-380.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Anderson H., Hepburn A. (1986) Variation of humic substances within peat profile, in: Fuchsman, C.H. (Ed.), *Peat and Water*, Academic Press, N.Y., pp. 177-194.
- Boquete M.T., Fernández J.A., Aboal J.R., Carballeira A. (2011) Are terrestrial mosses good biomonitors of atmospheric deposition of Mn? *Atmos. Environ.* **45**, 2704-2710.
- Borgmark, A. (2005) Holocene climate variability and periodicities in south-central Sweden, as interpreted from peat humification analysis. *Holocene*. **15**(3), 387-395.
- Duan Y., Ma L. (2001) Lipid geochemistry in a sediment core from Ruogergai Marsh deposit (Eastern Qinhai-Tibet plateau, China). *Org. Geochem.* **32**, 1429-1442.
- Fischer W.R., Schwertmann U. (1975) The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. *Clays and Clay Mineralogy*. **23**, 33-37.
- Gorham E., Janssens J.A. (2005) The distribution and accumulation of chemical elements in five peat cores from the mid-continent to the eastern coast of North America. *Wetlands*. **25**(2), 259-278.
- Helmer E.H., Urban N.R., Eisenreich S.J. (1990) Aluminum geochemistry in peatland waters. *Biogeochemistry*. **9**(3), 247-276.
- Kempton H., Krachlera M., Shoty W., Zaccone C. (2017) Major and trace elements in Sphagnum moss from four southern German bogs, and comparison with available moss monitoring data. *Ecological Indicators*. **78**, 19-25.
- Khazin L.B., Khazina I.V., Krivonogov S.K., Kuzmin Ya.V., Prokopenko A.A., Yi S., Burr G.S. (2016) Holocene climate changes in southern West Siberia based on ostracod analysis. *Russian Geology and Geophysics*. **57**(4), 574-585.
- Lambers H., Chapin F.S., Pons T.L. (2008) *Plant Physiological Ecology*. Second Edition. Springer.
- Li Y.H. (1991) Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**, 3223-3240.
- Malawskaand M., Wilkomirski B. (2004) Geochemistry and geochemical differentiation on major elements in selected peat bog profiles (south-east of Poland). *Soil Sci. Plant Nutr.* **50**(6), 925-930.
- Melgunov M.S., Mesina K.A., Sherbov B.L., Vosel Yu.S., Zhurkova I.S., Belyanin D. (2019) Radioactive elements in atmospheric precipitations of the Western Siberia. E3S Web of Conferences. 98.10003.
- Savichev O.G. (2015) Distribution of inorganic pollutants over the depth of upper peat deposit. *Contemporary Problems of Ecology*. **8** (1), 118-124.
- Shoty W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cheburkin A.K., Gloor M., Reese S. (2001) Geochemistry of the peat bog at Etang de la Grue re, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 <sup>14</sup>C yr BP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **65**(14), 2337-2360.
- Shoty W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers J.D. (1966) Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Lett.* **145**, 1-7.
- Stanton M.R., Yager D.B., Fey D.L., Wright W.G. (2007) Formation and Geochemical Significance of Iron Bog Deposits. In *Formation and Geochemical Significance of Iron Bog Deposits* (Eds. Church S.E., Guerard P., and Finger S.E.). San Juan County, Colorado: U.S. Geological Survey Professional Paper 1651, 689-720.
- Steinmann P., Shoty W. (1997) Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chemical Geology*. **138**, 25-53.
- Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. (2015) Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage. *Applied Geochemistry*. **53**, 53-70.

## ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ШУНГИТА ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОТЕХНОЛОГИИ

© 2022 г. А. П. Пономарев<sup>а</sup>, \*, С. Ф. Тютиков<sup>б</sup>, \*\*, И. В. Подколзин<sup>с</sup>, \*\*\*, Д. Б. Большаков<sup>с</sup>, \*\*\*\*

<sup>а</sup>Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия

<sup>б</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>с</sup>Испытательный центр Федерального центра защиты животных, ФГБУ «ВНИИЗЖ», мкр. Юрьево, Владимир, 600901 Россия

\*e-mail: [ponomarev.a44@yandex.ru](mailto:ponomarev.a44@yandex.ru)

\*\*e-mail: [tyutikov-sergey@rambler.ru](mailto:tyutikov-sergey@rambler.ru)

\*\*\*e-mail: [ivap1964@gmail.com](mailto:ivap1964@gmail.com)

\*\*\*\*e-mail: [dmitry\\_b@yandex.ru](mailto:dmitry_b@yandex.ru)

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 07.04.2021 г.

Определены уровни содержания и закономерности перехода из твердой фазы шунгита в водный экстракт фуллерена C<sub>60</sub>; макроэлементов (Ca, Na, Mg, K); микро-, ультрамикроэлементов и тяжелых металлов (Fe, Cu, Zn, Mn, Se, Mo, Co, Ni, As, Br, Pb, Cd, Sn, Ga, Ge, Te, Ta, Al, Rb, Ba, Sr, Cs, Zr, In, Sb, Hf, W, Re, Tl, Th, U); а также редкоземельных элементов (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Усовершенствованный метод получения концентрированного водного экстракта шунгита (ВЭШ) адаптирован для использования в биотехнологии. Эффективное хелатирование редкоземельных элементов из экстракта достигается применением комплексоната ЭДТА с последующей визуализацией эффекта их взаимодействия методом классической кристаллоскопии. Выявлено влияние препарата шунгита, подавляющее развитие патогенной микрофлоры. Основой влияния ВЭШ на нанобактерии и вирионы вируса ящура следует признать присутствие редкоземельных элементов (РЗЭ). Катионы этих элементов образуют химические связи с отрицательно заряженными фосфатными остатками в составе клеточных мембран и нуклеиновых кислот, приводя к образованию конгломератов. Выполненные исследования шунгита Зажогинского месторождения открывают широкие возможности для разработки биотехнологии очистки сыворотки крови от различных бактерий, вирусов и нанобактерий.

**Ключевые слова:** шунгит, микроэлементы, редкоземельные элементы, сыворотка крови, бактерии, вирусы, нанобактерии, биотехнология

**DOI:** 10.31857/S0016752522020078

### ВВЕДЕНИЕ

С биогеохимической точки зрения, шунгит может рассматриваться как ископаемое “биокосное тело” и представляет собой интереснейший материал для исследования химического состава живого вещества в отдаленные геологические эпохи (Вернадский, 1994). В состав шунгита входят фуллерены, за открытие которых в 1996 году Ричард Смолли, Роберт Керл и Харольд Крото были удостоены Нобелевской премии по химии (Buseck et al., 1992). Являясь одной из четырех аллотропных форм углерода, фуллерен обладает уникальными свойствами. В связи с тем, что молекула фуллерена C<sub>60</sub> содержит фрагменты с 5-кратной симметрией, нигде в неорганической природе

не встречающейся, принято считать ее молекулярным кристаллом, являющимся неким связующим звеном между живой и неживой природой.

Помимо фуллеренов в состав шунгита входит множество химических элементов, относящихся как к жизненно важным, так и к токсичным. Особый интерес для исследования представляет группа редкоземельных элементов (РЗЭ), как наименее изученная с точки зрения их биологических свойств (Pol et al., 2014). Исходя из вышеизложенного, была определена цель исследования — определить химический состав водного экстракта шунгита Зажогинского месторождения с целью оценки возможностей его использования в биотехнологии.

Принимая во внимание незначительное содержание фуллеренов в составе шунгита, трудно объяснить наблюдаемые эффекты препаратов на его основе одним лишь присутствием этой аллотропной формы углерода. По-видимому, следует учитывать весь комплекс биологически активных соединений, входящих в состав органической массы и минеральной составляющей шунгитовой породы. Исследователи отмечают, что органоминеральный комплекс шунгита представлен разнообразной смесью сложных веществ, которые выходят в раствор вместе с фуллеренами и определяют их свойства (Калинин, Ковалевский, 2013; Кротоус, 2016). Установлено, что фуллерены хорошо растворяются в органических растворителях — бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде.

Принято считать, что кислотность *водных экстрактов шунгита* (ВЭШ) обусловлена образованием серной кислоты (Калинин, Ковалевский, 2013). Поверхность породы Зажогинского месторождения покрыта сернистыми соединениями. Когда ее погружают в воду при свободном доступе воздуха, образуется серная кислота. Эта кислота в воде начинает разрушать сам шунгит и выделяет из него большинство *микроэлементов* (МЭ) и *ультрамикроэлементов* (УМЭ), подвижных в кислой среде (рН концентрированного шунгитового настоя достигает 2.5–3.0).

В медицинской и ветеринарной практике находят применение препараты, содержащие РЗЭ. Установлено их влияние на различные процессы, необходимые для нормального развития и функционирования организма (Иванов и др., 2009; Тремасова и др., 2011). Еще в 1924 г. Гаммерстен наблюдал, что соли лантана осаждают ДНК из раствора. Максимальное осаждение происходило при рН 2.5–4.0. Фосфатные группы полинуклеотидной цепи находятся на расстоянии 6 ангстрем друг от друга. Предполагается, что ионы лантана могут соединять фосфатные группы соседних нуклеотидных цепей, образуя структуру агрегированных друг с другом нитей различных молекул ДНК. Являясь хорошими комплексообразователями, РЗЭ связываются многими органическими лигандами, что и обуславливает их биологические функции. Имеются данные, что РЗЭ могут образовывать прочные соединения с фосфатами (в том числе входящими в состав мембран и нуклеотидов), что наиболее выражено в кислой среде (Искандаров, 2016). Медицинскими исследованиями установлено, что одним из специфических эффектов при введении РЗЭ в организм человека является их воздействие на кровь. Наиболее сильными антикоагуляционными свойствами обладают препараты неодима, празеодима и церия (Гуляев, 2004). Ветеринарными специалистами изучены биологические свойства РЗЭ, что позволило разработать ряд лечебно-профилактических препа-

ратов для животных (Искандаров, 2016). Изучение антиген-стимулирующих свойств РЗЭ на линейных мышцах Balb, выявило стимуляцию антителиогенеза на антигены из убитых прогреванием вакцинных культур бруцелл, а также стафилококков и сальмонелл.

## МЕТОДИКА

### *Получение водного экстракта и определение фуллеренов и химических элементов*

Для исследований использовали природный шунгит в виде щебня, изготовленный в соответствии с ТУ 5714-007-12862296-01 “Дробленые и молотые шунгиты Зажогинского месторождения”. Анализ на содержание химических элементов в составе ВЭШ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Elan DRCII (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, USA). Концентрирование ВЭШ проводили методом выпаривания и с использованием вакуумного роторного испарителя.

В качестве растворителя для экстракции фуллеренов из шунгита использовали бромбензол ос. ч. по ТУ 6-09-3774-74, поскольку в нем  $C_{60}$  и  $C_{70}$  имеют достаточно высокую растворимость (3.3 и 2.8 мг/мл соответственно). Растворы фуллеренов в бромбензоле имеют максимумы поглощения в области 320–350 нм. Установлено, что хроматографическое определение фуллеренов с детектированием при длине волны 340 нм обладает наибольшей чувствительностью. Навеску порошка шунгита массой 5 г помещали в колбу вместимостью 50 мл и добавляли 30 мл бромбензола. Колбу плотно закрывали и оставляли на 2 нед. Затем отбирали около 4 мл бромбензольного экстракта, фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр с размером пор 0.22 мкм и переносили в вialу с пластиковой вставкой и хроматографировали. Использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф Varian 940-LC, включающий систему подачи растворителей (два насоса высокого давления, смеситель), секцию ввода образцов (автосемплер и ручной инжектор), хроматографическую колонку (Pur-sit XRs, C18 250 × 4.6 мм, размер частиц 5 мкм), спектрофотометрический детектор и компьютерную систему обработки хроматографических данных (Galaxie Chromatography Data System).

Извлечение РЗЭ из ВЭШ проводили путем осаждения при изменении рН с кислой на щелочную и отделения взвеси в делительной воронке. Минеральный состав экстрактов определяли с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель-105М”, оснащенной спектрофотометрическим детектором, немодифицированным кварцевым капилляром внутренним диаметром 50 мкм и эффективной длиной 60 см. Определение содержания цинка, меди и железа

проводили на атомно-абсорбционном спектрометре “Квант-Z.ЭТА”.

#### *Микробиологические методы*

Для проверки воздействия водного экстракта на микроорганизмы использовали бактерии типа *Pasteurela multocida* и *Escherichia coli*. Для получения суспензии бактериальных клеток проводили посев бактерий на среду Эндо и бульон по Хоттингеру. Чашки Петри с бактериями помещали в термостат при температуре 37°C и выдерживали в течение 24 ч. После этого из чашек Петри бактерии смывали буферным раствором в стерильные флаконы. Затем бактериальные клетки осаждали при 3000 об./мин на лабораторной центрифуге ОПн-8 УХЛ 4.2.

После экспозиции в шунгитовой воде бактерии отделяли на центрифуге при 3000 об./мин в течение 20 мин. Из пробирок удаляли надосадочную жидкость, а осадки ресуспендировали в буфере STE pH 7.3–7.4 в объеме 100–200 мкл. Бактериальные препараты для электронной микроскопии наносили на угольно-парлодионовые пленки-подложки. Нанесение препаратов осуществляли методом флотации с последующим контрастированием 4% раствором фосфорновольфрамовой кислоты pH 6.8. Собственно электронную микроскопию проводили на электронном микроскопе JEM-100CX (Япония) при инструментальном увеличении 10000–40000.

#### *Методы электронной микроскопии и кристаллоскопии*

Для проверки биологического воздействия *in vitro* на нанобактерии из крови животных выделяли их клетки, которые отдельно суспендировали в буферном растворе, дистиллированной воде и в ВЭШ. Результаты оценивали по изменению морфологии клеток нанобактерий и по их количеству в контрольном и опытных образцах. Документирование проводили методом электронной микроскопии.

Для выявления морфологических признаков воздействия ВЭШ по вирионы получали концентрированные с помощью *полиэтиленгликоля* (ПЭГ) препараты вируса ящура, которые необходимо было очистить от сопутствующих белков и примесей в виде растворенного ПЭГ. Методика воздействия на вирионы вируса ящура аналогична с бактериальными клетками.

Кристаллоскопию ВЭШ проводили классическим методом, нанося его в объеме 100 мкл на обезжиренную поверхность чистого предметного стекла. Испарение и сушку пленки проводили в термостате при +37°C. После высыхания раствора, полученные кристаллограммы регистрировали с помощью тринокулярного микроскопа “Olympus”

(Япония), укомплектованного цифровой камерой, подключенной к персональному компьютеру с программой “Scopefoto”.

С целью определения присутствия РЗЭ в ВЭШ были проведены опыты по их хелатированию комплексонатом — *этилендиаминтетрауксусной кислотой* (ЭДТА) с визуализацией эффекта их взаимодействия методом классической кристаллоскопии. В опытах использовали ВЭШ, приготовленный в отработанном режиме с конечным значением pH 4.0.

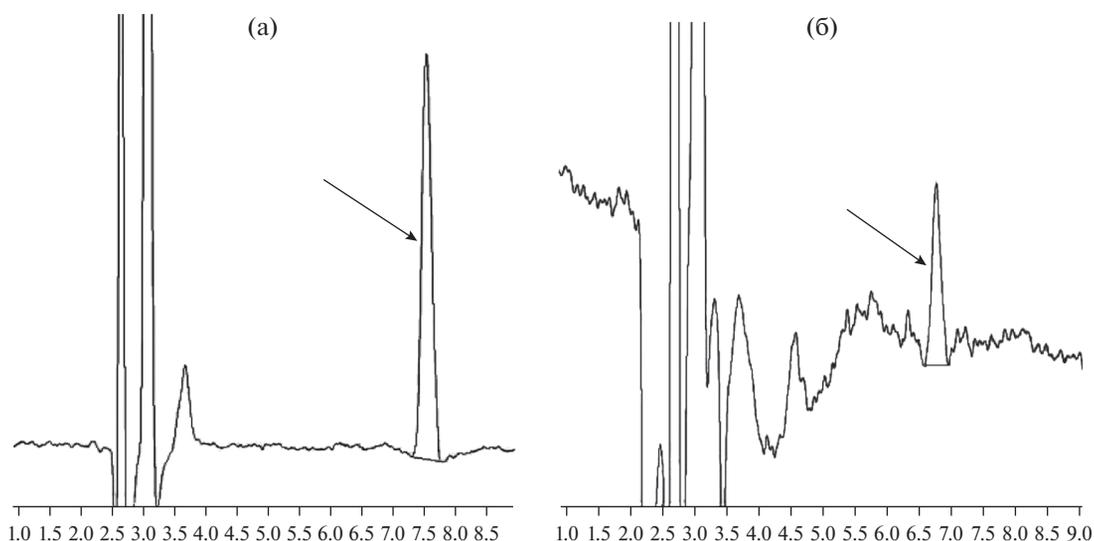
#### *Методы биотехнологии*

При проведении исследований по бактерицидным свойствам ВЭШ были использованы музейные культуры микроорганизмов: *Escherichia coli* K12, *Shigella sonnei* 2g и *Salmonella enteritidis* группы D. Для опытов были задействованы питательные среды и другие растворы: среда Эндо с фуксином; дезинфицирующий 0.1% раствор “Жавель-Абсолют” для обработки лабораторной посуды; 0.9% физиологический раствор; 5% раствор основного спиртового фуксина; спирт этиловый; дистиллированная вода; водопроводная вода.

Оптимизацию процесса приготовления ВЭШ для целей очистки сыворотки крови от биологических загрязняющих агентов осуществляли прогревая щебень шунгита при температуре +200°C в течение 2.0 ч в сушильном шкафу ШСВЛ-80. Для контроля pH, электропроводности и солесодержания в ВЭШ использовали кондуктометр TDS/EC Meter. На втором этапе растворения щебень шунгита в водном растворе переносили в ультразвуковую камеру “Сапфир”, добавляли 5 мл серной кислоты и проводили ультразвуковую обработку в течение 20 мин культур. Для решения поставленной задачи использовали биоматериал в форме сыворотки крови крупного рогатого скота, которую доставляли с боенских предприятий в замороженном виде для обработки на научно-производственное предприятие НПП “БИОХИМСЕРВИС” г. Владимир.

Для визуальной оценки содержимого отделяемого биосубстрата готовили препараты для световой микроскопии (люминесцентный микроскоп “Микромед ЗЛЮМ” при 1000-кратном увеличении). Результаты контроля фиксировали с помощью “электронного окуляра” DCM300, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением для обработки изображений “ScopePhoto”.

Клинические испытания двух серий сыворотки № 12 и № 13 очищенной РЗЭ были выполнены на базе ФБУН НИИ эпидемиологии и микробиологии имени Пастера (г. Санкт-Петербург) в соответствии с приказом Росздравнадзора № 7279 от



**Рис. 1.** Хроматограммы бромбензольного экстракта из шунгита (а) и бром-бензольного экстракта из воды, настоянной на шунгите (б). Стрелкой показан пик  $C_{60}$ .

13.10.2015 года. В процессе клинических испытаний были использованы клеточные линии Мс-Соу, Vero и НЕР-2. На основании клинических испытаний исполнителями был составлен акт оценки результатов № 6/2-4-2017 от 22.09.2017 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Фуллерены и химические элементы в водном экстракте шунгита и методы его концентрирования*

Хроматограммы бромбензола, которым проводили извлечение фуллерена из шунгита в течение двух недель и бромбензольного экстракта из воды, настоянной на шунгите, приведены на рис. 1. Установлено, что при экстракции бромбензолом из по-рошкообразного шунгита извлекается 0.008 мас. % фуллерена  $C_{60}$ . Фуллерен  $C_{60}$  переходит из измельченного шунгита в воду в количестве 0.06 мкг/г, что составляет  $6 \times 10^{-6}$  мас. %. Фуллерен  $C_{70}$  в шунгите не обнаружен. Приведенные хроматограммы позволяют визуально наблюдать преимущества прямой экстракции фуллерена бромбензолом из шунгита, по сравнению с водой. Однако бромбензол является физиологически неприемлемым для использования при работе с живыми биосистемами. Поэтому, исходя из намеченных задач проводимого исследования дальнейшие работы были сосредоточены на изучении свойств именно ВЭШ.

Интересной особенностью шунгита оказалась неравномерность выхода различных химических элементов в водный экстракт. В табл. 1 представлены результаты определения их процентного выхода, в зависимости от массы навески, поме-

щенной в бидистиллированную воду. Установлено, что в процессе экстрагирования отсутствует четкая зависимость между массой шунгита и выходом химических элементов. Для некоторых элементов можно выделить 2 и более пиков наибольшей экстракции. По-видимому, данный эффект связан с гетерогенностью соединений, в составе которых в шунгите находятся разные химические элементы. Следует отметить, что в процессе экстрагирования из шунгита в водную среду переходят помимо макроэлементов, также МЭ, УМЭ, ТМ, и РЗЭ. При этом образуется ВЭШ с рН 2.8–3.5. Экспериментами было показано, что при длительной промывке шунгита водопроводной водой кислотность снижается, но может быть восстановлена при предварительной термообработке шунгита при температуре 200–300°C в течение 2 ч.

Принимая во внимание опыт предшествующих исследователей (Калинин, Ковалевский, 2013; Кротоус, 2016) были проведены исследования по выходу химических элементов в процессе кипячения щебня шунгита в родниковой воде. На рис. 2 представлены результаты масс-спектрометрического контроля ВЭШ, полученного путем кипячения ультрафильтрата родниковой воды со щебнем шунгита в соотношении 200 г на 1 литр воды. В процессе кипячения проводили последовательно отбор проб через 5, 15 и 30 мин. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о достаточно интенсивном экстрагировании в водную среду РЗЭ из шунгитового щебня.

В целях получения концентрированного ВЭШ проводили выпаривание простым кипячением (объемное соотношение 1 : 10), а также с исполь-

зованием вакуумного роторного испарителя типа RE-52AA с объемом колбы 2 л (1 : 40). Вторым методом позволяет удалять растворитель при более низкой температуре, избегая выпадения накипи. В результате оптимизации процесса нами была достигнута следующая фактическая кратность концентрирования РЗЭ (простое кипячение/роторный испаритель): La – 7.9/36.6; Ce – 8.2/37.2; Pr – 7.5/33.5; Nd – 8.0/35.0; Sm – 8.25/37.8; Eu – 7.0/38.0; Gd – 7.2/33.3; Tb – 7.1/34.2; Dy – 7.6/37.3; Ho – 6.6/33.3; Er – (9.9/39.8; Tm – 9.8/39.7; Yb – 7.5/37.6; Lu – 8.0/39.9. Водородный показатель концентрированных растворов сохраняет значение исходных: 2.3–2.6.

Изданной литературы известно, что РЗЭ хорошо растворяются в соляной, серной и азотной кислотах (Искандаров, 2016; Искандарова и др., 2019). С целью определения оптимального режима экстракции химических элементов проводили подкисление экстрагента до pH 2.0–2.5 добавлением концентрированной HCl. Экстрагирование проводили в течение 72 ч при комнатной температуре. После этого раствор выпаривали кипячением до 1/10 от исходного объема, изменяли водородный показатель экстракта до pH 4.0–4.5 добавлением раствора щелочи. Методом центрифугирования удаляли образовавшуюся взвесь, образующуюся в процессе экстрагирования, получая тем самым конечный экстракт с pH 4.0–4.5.

На рис. 3 видно, что процесс дегидратации жидкости сопровождается образованием фаций с характерной структурой, специфика которой определяется качественным составом исследуемой жидкости. В процессе дегидратации молекулы образуют упорядоченную структуру, например, при кристаллизации металлов и солей часто образуются древовидные кристаллы с ответвлениями – дендриты (Камакин и др., 2003). На снимках кристаллические образования представлены различной конформацией: это крупные структурно упорядоченные образования крестообразной формы различного размера и кристаллы с боковыми ответвлениями.

Согласно намеченных задач, были проведены опыты по хелатированию РЗЭ из ВЭШ комплексонатом ЭДТА с визуализацией эффекта их взаимодействия методом классической кристаллографии. В опытах использовали водный экстракт шунгита приготовленный в отработанном режиме с конечным значением pH 4.0. При проведении опытов по комплексобразованию к 1 мл ВЭШ в пробирках типа Эппендорф добавляли 5% раствор ЭДТА в нарастающем объеме – 50, 100, 150 и 200 мкл. На рис. 4 представлены кристаллограммы смесей с увеличивающейся концентрацией ЭДТА, из которых следует явно выраженное изменение морфологии кристаллических образований.

**Таблица 1.** Средний выход химических элементов в водных экстрактах шунгита (в %\*) в зависимости от массы навески

Элемент	Выход элемента в экстракт			
	10 грамм	20 грамм	30 грамм	40 грамм
Макроэлементы				
Ca	52	61	58	35
Na	<1	93	95	44
Mg	200	475	65	41
K	8	44	46	53
Тяжелые металлы, микро- и ультрамикроэлементы				
Fe	195	1328	219	65
Cu	211	761	270	106
Zn	114	108	42	37
Mn	102	167	63	23
Se	<1	22	<1	<1
Mo	48	95	35	3
Co	447	209	61	22
Ni	293	182	57	42
As	250	107	95	36
Br	179	286	24	<1
Pb	167	259	306	260
Cd	149	152	52	47
Sn	<1	83	3	<1
Ga	600	1500	333	<1
Ge	714	1071	238	89
Te	21	98	202	10
Ta	83	171	167	33
Al	413	974	110	45
Rb	<1	19	833	63
Ba	102	99	83	63
Sr	<1	58	11	21
Cs	252	124	83	188
Zr	247	332	85	42
In	248	252	583	<1
Sb	19	94	42	6
Hf	335	334	112	25
W	375	313	104	94
Re	<1	<1	3	11
Tl	52	71	48	54
Th	1488	99840	2504	50
U	451	480	33	88
Редкоземельные элементы				
Sc	876	1250	3	<1
Y	370	306	123	37
La	375	769	208	63
Ce	409	682	197	45
Pr	502	625	167	38
Nd	551	648	166	37
Sm	499	583	166	42
Eu	500	623	169	47
Gd	198	409	133	50
Tb	499	417	167	42
Dy	375	313	126	31
Ho	250	318	123	31
Er	247	254	83	25
Tm	256	246	88	23
Yb	399	202	134	3
Lu	247	251	83	19

\*За 100% принят выход при массе навески в 50 грамм.

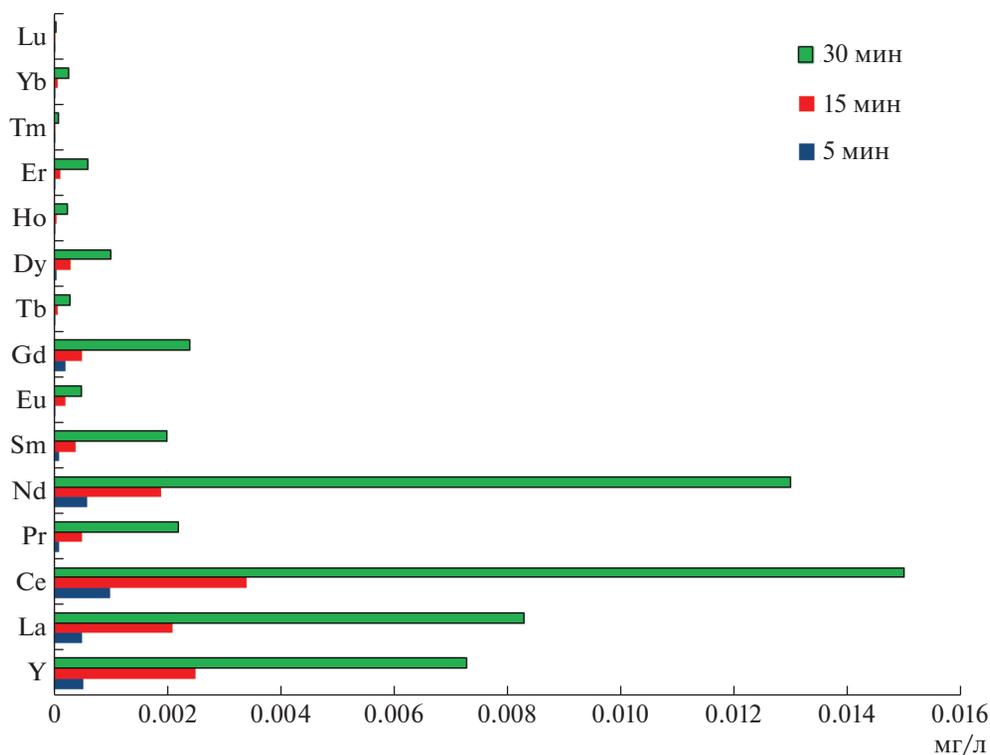


Рис. 2. Экстракция редкоземельных элементов при кипячении ультрафильтрата родниковой воды со щебнем шунгита.

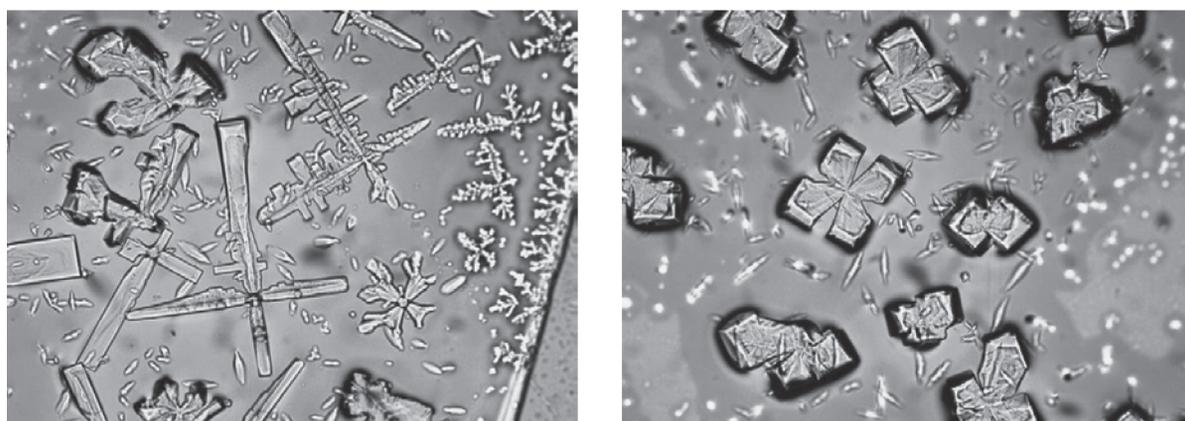


Рис. 3. Морфология кристаллических образований из экстрактов, полученных с использованием соляной кислоты в качестве подкислителя. Увеличение: 200.

Процесс хелатирования и последующая дегидратация водной фазы сопровождается образованием кристаллов в форме “звездочек” из стержнеобразных структур исходящих из подобия центра. При этом морфология образований наиболее выражена при добавлении 150 мкл ЭДТА, что можно считать за оптимальное соотношение концентраций. При добавке 200 мкл ЭДТА на 1 мл ВЭШ кристаллограммы были представлены однородным мелкозернистым фоном при отсутствии выраженных кристаллических образований.

В следующем опыте при сохранении общей методики 1 мл ВЭШ смешивали со 150 мкл 5% раствора ЭДТА. Отличие состояло в том, что дегидратацию после нанесения смеси на предметное стекло проводили в течение 24 часов и более при комнатной температуре. Результаты исследований твердых пленок-фаций в проходящем свете тринокулярного микроскопа показали наличие кристаллов в виде концентрированных образований отличающихся по размерам и форме (рис. 5).

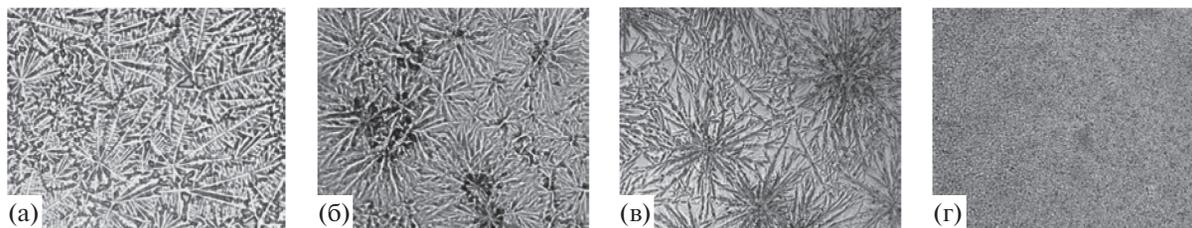


Рис. 4. Морфология кристаллических образований из смесей 1 мл ВЭШ с вариантами добавок ЭДТА: (а) – 50 мкл; (б) – 100 мкл; (в) – 150 мкл; (г) – 200 мкл. Увеличение: 200.

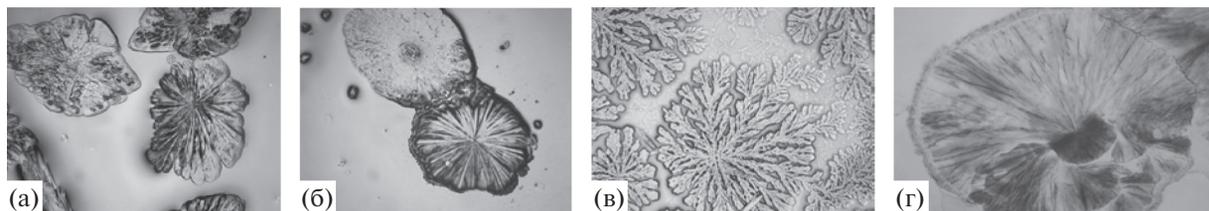


Рис. 5. Морфология хелатных комплексов ЭДТА с включением в их состав катионов РЗЭ. Увеличение: 200.

Отдельные кристаллы имели форму цветка, другие имели сходство с исходными кристаллами ЭДТА с выраженным стержневым строением. Из представленных кристаллограмм следует, что эффект хелатирования сопровождается включением катионов РЗЭ в состав комплексов, подтверждением чему служит полное отсутствие свободных кристаллов соли.

#### Влияние водного экстракта шунгита на микроорганизмы

На рис. 6 представлены электронные микрофотографии клеток *E. coli* из контрольного и опытного образцов. Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что морфология интактных бактерий *E. coli* представлена палочковидными клетками с закругленными концами с размерами  $0.4 \times 0.8 \times 1 \times 3$  мкм. Выраженные изменения в морфологии бактерий наблюдаются при воздействии ВЭШ: клетки изменяют свою форму и размеры, при идентичных условиях контрастирования с контролем становятся более прозрачными, т.е. теряют контраст. Кроме того, отмечается образование неупорядоченных агрегатов путем слияния нескольких клеток. Опыты по посеву клеток на питательные среды показали, что клетки *E. coli* после воздействия ВЭШ показали малый, рассредоточенный рост колоний.

На рис. 7 представлены электронные микрофотографии *Pasreurella multocida* из контрольного и опытного образцов. Из изображения “а” видно, что интактные клетки бактерий – это полиморфные короткие палочки с закругленными конца-

ми, у которых отсутствуют жгутики. Помимо эллипсоидных палочек отмечается присутствие клеток по форме близкой к сферической с губчатой поверхностью. Воздействие ВЭШ на клетки бактерий также сопровождается изменением поверхностной структуры с потерей выраженного негативного контраста – они становятся более прозрачными, их форма явно отличается от интактных клеток. Бактерии становятся неузнаваемыми по морфологическим признакам: форме и размерам. На микрофотографиях видоизмененные бактериальные клетки просматриваются в смеси со структурами, по-видимому, полностью разрушенных клеток.

Продолжением данных исследований послужили опыты с воздействием ВЭШ на клетки

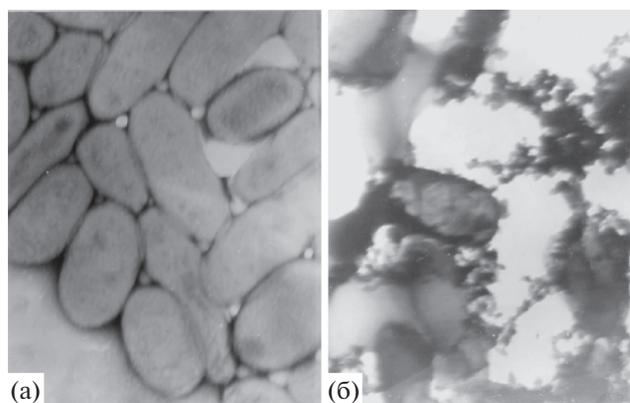
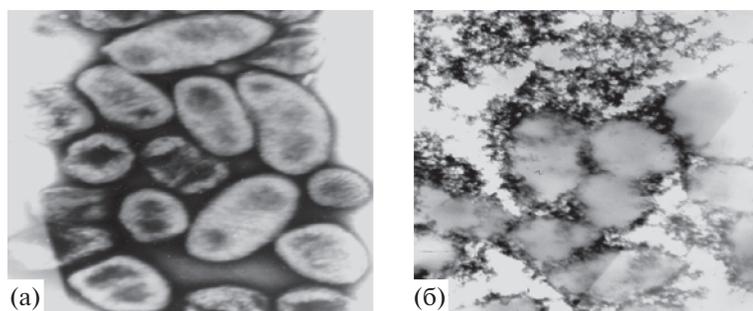


Рис. 6. Морфология бактерий *E. Coli*: а – контроль в буферном растворе STE; б – экспозиция в водном экстракте шунгита. Увеличение: 40000.



**Рис. 7.** Морфология бактерий *P. multocida*: а – контроль в буферном растворе STE; б – экспозиция в водном экстракте шунгита. Увеличение: 40000.

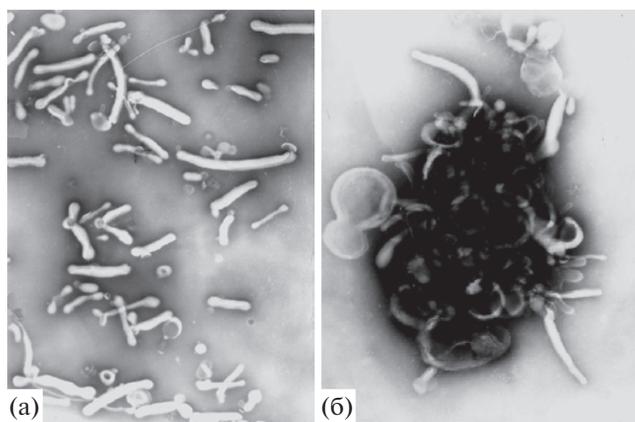
нанобактерий и на антиген вируса ящура. Методика получения клеток нанобактерий и их электронно-микроскопические исследования детально изложена ранее (Пономарев, 2011). Вегетативные формы клеток нанобактерий представляют собой палочко- и нитевидные структуры с признаками бинарного деления. Выявляемые структуры при диаметре 40–50 нм имеют длину 100–150 нм (рис. 8).

У нитевидных клеток длина может достигать до 1 мкм при диаметре 40–50 нм. Второй разновидностью бесполого размножения клеток нанобактерий является почкование, когда от материнской клетки диаметром 300–500 нм отпочковываются дочерние элементарные тельца диаметром 50–60 нм. При суспендировании в бидистиллированной воде морфология клеток не изменяется по сравнению с буферным раствором. Следствием суспендирования клеток нанобактерий в ВЭШ с экспозицией в течение 24 ч явилось образование различных скоплений от небольших агрегатов до более крупных – агломератов из большого числа клеток. При этом свободных кле-

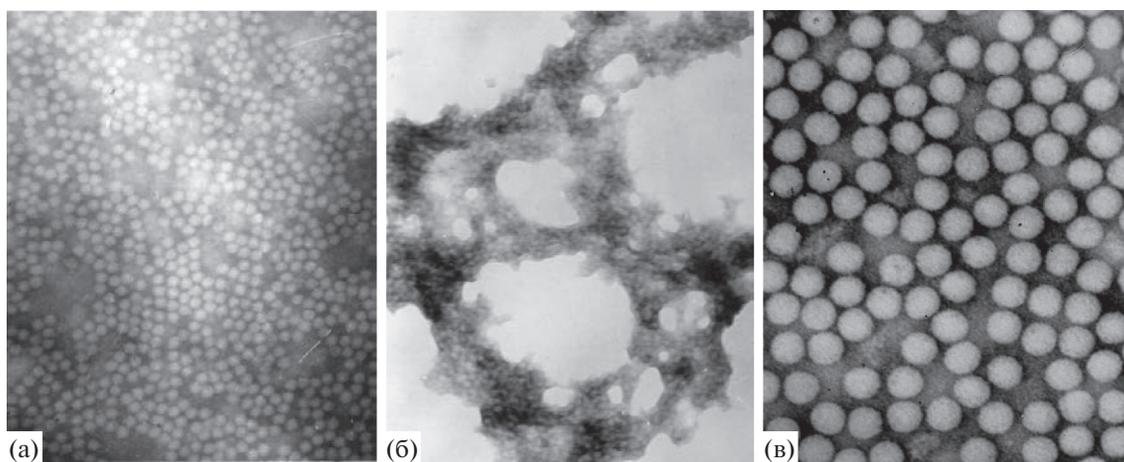
ток не остается, практически все они включены в агрегаты. Кроме того, отмечено воздействие на их структуру, обусловленное образованием “пустых” капсул, то есть отмечается разрушение структуры интактных клеток. Наиболее вероятной гипотезой воздействия ВЭШ на клетки нанобактерий является присутствие в ее составе РЗЭ, обладающих способностью к комплексобразованию биоструктур. Это обусловлено тем, что катионы этих элементов образуют химические связи с отрицательно заряженными фосфатными остатками в составе клеточных мембран и нуклеиновых кислот (Искандаров, 2016; Пономарев, 2011). Кроме того, нарушение структуры клеток нанобактерий, которые содержат в своем составе до 50% кальция, также возможно связать с действием РЗЭ, обладающих способностью замещать  $Ca^{+2}$ , что сопровождается образованием пустых оболочек.

Оценка воздействия ВЭШ на вирионы вируса ящура осуществлялась по методике, как и с бактериальными клетками. Вирионы вируса ящура представляют из себя шарообразные частицы размером 29–30 нм и состоят только из белка и *рибонуклеиновой кислоты* (РНК). В наших опытах очищенные и концентрированные препараты вируса ящура экспонировали с ВЭШ в течение 24 ч при температуре +4°C. При исследовании контрольных и опытных образцов методом электронной микроскопии было установлено, что под воздействием ВЭШ из вирионов вируса ящура формируются конгломераты (рис. 9). В контрольном препарате вирионы равномерно распределены на поверхности пленки-подложки.

Образовавшиеся конгломераты из вирусных частиц вновь обрабатывали ВЭШ, а затем центрифугировали при 8000 об./мин в течение 20 мин на лабораторной центрифуге ОПн-8 УХЛ 4.2. Надосадочную жидкость из центрифужных пробирок удаляли, а осадки суспендировали в буфере STE рН 7.4. Последующая электронная микроскопия суспендированных образцов вируса показала отсутствие конгломератов. Произошел их распад,



**Рис. 8.** Клетки нанобактерий: а – суспендированные в бидистиллированной воде, б – агрегированные нанобактерии после экспозиции в водном экстракте шунгита. Увеличение: 50000.



**Рис. 9.** Вирионы вируса ящура в исходном препарате (а), увеличение: 90000; в составе агрегатов после экспозиции водным экстрактом шунгита (б), увеличение: 70000; после очистки с использованием водным экстрактом шунгита (в), увеличение: 120000.

свидетельством чему является наличие морфологически полноценных вирионов вируса ящура. Таким образом, нами разработан способ очистки концентрированного препарата вируса ящура без использования высокоскоростных центрифуг. По нашему мнению, избирательное комплексообразование вирионов вируса ящура, обусловленное взаимодействием отрицательно заряженных фосфатных групп РНК вирионов с РЗЭ, позволяет отделить их от белковой составляющей вирусосодержащей суспензии и перевести в осадок в условиях низкоскоростного центрифугирования. Все сопутствующие структуры, не содержащие нуклеинового компонента, и растворенный ПЭГ удаляются при сливе надосадочной жидкости.

Таким образом, выполненные исследования позволяют заключить, что основой бактерицидного действия ВЭШ является присутствие в нем РЗЭ, катионы которых эффективно взаимодействуют с противоположно заряженными группировками в структуре бактериальных клеток, нанобактерий и вирусов.

#### *Использование ВЭШ в биотехнологии*

Одним из недостатков сыворотки крови, как главного компонента ростовых питательных сред, применяемых в биотехнологии, является ее возможное загрязнение различными вирусами, дрожжами, грибами, L-формами бактерий, микоплазмами, нанобактериями и прионами, а также непостоянство состава. Это не только отрицательно сказывается на размножении клеток и репродукции вирусов, но и сопровождается загрязнением клеточных культур, а следовательно, и конечного продукта, получаемого на их основе (Животная клетка., 2009). Авторами была разработана технологии получения ВЭШ,

специально предназначенного для очистки сыворотки крови от загрязнителей, включающая прогрев щебня шунгита при температуре  $+200^{\circ}\text{C}$  в течение 2.0 ч в сушильном шкафу ШСВЛ-80 и двухэтапное его растворение в сильно кислой среде (рН 1.3–1.5) с дополнительной ультразвуковой обработкой.

Сущность метода заключается в том, что замороженный исходный материал после оттаивания осветляли микрофльтрацией через микрофильтр с диаметром пор 450 нм. К осветленной сыворотке в полипропиленовых емкостях, заполненных по 15 л, добавляли 1% ВЭШ, с показателем солесодержания около 5000 ppm. Сыворотку оставляли при комнатной температуре на 48 ч с периодическим перемешиванием. В результате экспозиции в сыворотке образуется взвесь, размеры и концентрация которых могут различаться в отдельных партиях. Данный критерий свидетельствует об эффективности комплексообразования РЗЭ. Отделение коагулированных частиц проводили с использованием центробежного проточного сепаратора «Сокол» при скорости вращения барабана сепаратора 11 000 об./мин и производительностью 100 л/ч в несколько этапов. На каждом этапе проводили отбор проб сыворотки и коагулированного биосубстрата для контроля (рис. 11).

Установлено, что при фактическом 100-кратном разведении ВЭШ содержание РЗЭ в сыворотке меньше расчетного. Из всей группы исследуемых элементов содержание в образцах эрбия, иттербия, гольмия и тулия оказались ниже предела обнаружения, но они достоверно присутствовали в биосубстрате. Это можно оценить, как результат полного связывания данных РЗЭ коагулированием с последующим отделением взвеси в процессе сепарирования и микрофльтрации. По

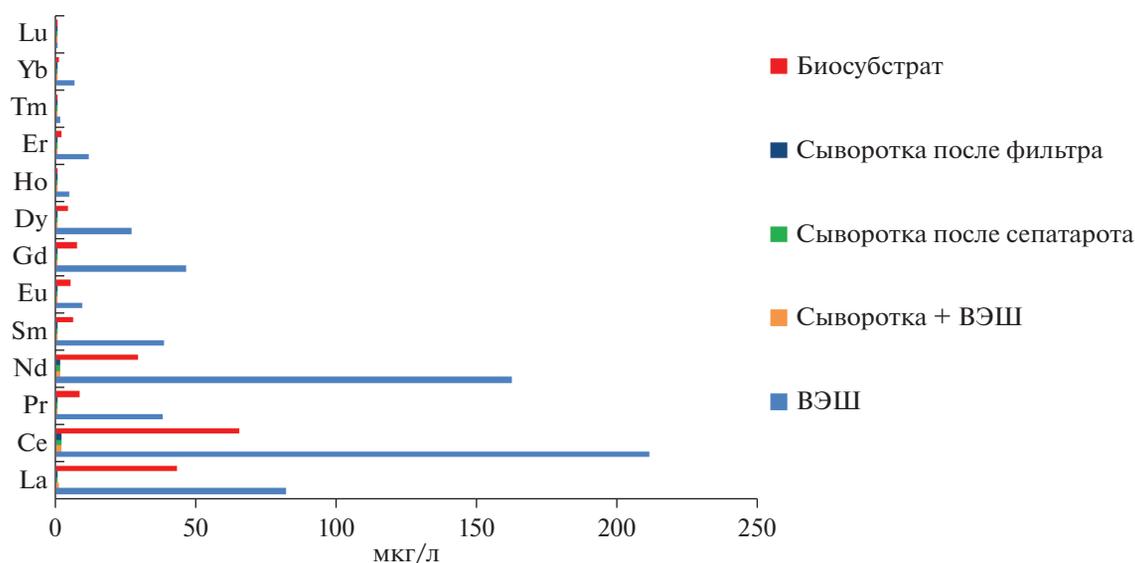


Рис. 10. Содержание РЗЭ в ВЭШ, сыворотке крови и биосубстрате в процессе очистки.

нашему мнению, это обусловлено тем, что при переходе от La к Lu ионные радиусы плавно уменьшаются (La – 1.061 Å и Lu – 0.848 Å), а ионные потенциалы и потенциалы ионизации увеличиваются, что усиливает склонность РЗЭ к комплексобразованию. При этом устойчивость комплексов также увеличивается с уменьшением радиуса от лантана к лютецию (Грошева, 2006).

По результатам микробиологических исследований сыворотки отмечено отсутствие роста бактериальных клеток во всех питательных средах на протяжении всего срока инкубации (7 дней). Установлено, что образцы сыворотки крови нативные неспецифические без консерванта первой категории, очищенные РЗЭ, стерильны. Они также не содержат микоплазм и вирусов. По данным люминисцентной микроскопии, биосубстрат, напротив, содержит большое количество бактериальных клеток. Данный способ очистки сыворотки крови крупного рогатого скота защищен патентом РФ (Патент на изобретение № 2664729).

## ВЫВОДЫ

1. В результате получения водного экстракта шунгита образуется сложный молекулярно-коллоидный раствор, содержащий фуллерен C<sub>60</sub>, макро-, микро- и ультрамикроэлементы, а также редкоземельные элементы.

2. Уровни содержания и закономерности перехода фуллерена и химических элементов из твердой фазы шунгита в водный экстракт представляют интерес в плане познания химического состава и особенностей биосферы в древнейшие геологические эпохи.

3. Открытый нами эффект термодиффузии химических элементов из глубинных слоев на поверхность является характерной особенностью шунгита, расширяющей возможности его технологического применения.

4. Образование конгломератов из бактериальных клеток, нанобактерий и вирионов вируса ящура связано с наличием в их составе одинаковых структурных составляющих органической природы, имеющих отрицательную электрическую поляриность (фосфатные остатки клеточных мембран и нуклеиновых кислот). Эффект воздействия водного экстракта шунгита *in vitro* на микроорганизмы обусловлен физико-химическими свойствами катионов редкоземельных элементов – их способностью к комплексобразованию в биологических и биокосных системах.

5. Проведенные исследования шунгита Зажонгинского месторождения открывают широкие возможности для разработки биотехнологии очистки сыворотки крови от различных бактерий, вирусов и нанобактерий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вернадский В.И. (1994) *Живое вещество и биосфера / Отв. ред. Академик А.Л. Яншин*. М.: Наука, 671 с.
- Грошева В.И. (2006) Особенности комплексобразования тетрациклина с ионами редкоземельных металлов. Дис. ... к. физ.-мат. н. Москва, 127.
- Гуляев С.М. (2004) Церебропротекторное действие лантана ацетата при экспериментальной ишемии головного мозга. Автореф. ... дис. к. мед. н. Улан-Удэ, 21.
- Животная клетка в культуре (2009) / Под ред. Л.П. Дьяконова. М: "Спутник+" 2009, 656 с.

- Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. (2009) Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. *Успехи химии*. **78**(9), 924-941.
- Искандаров М.И. (2016) Биологические свойства препаратов на основе редкоземельных элементов. *Ветеринария и кормление*. (3), 13-15.
- Искандарова С.С., Гулюкин М.И., Гулюкин А.М. и др. (2019) Разработка лекарственной формы препарата на основе редкоземельных металлов для защиты кожных покровов от воздействия патогенной микрофлоры и неблагоприятных факторов внешней среды // Методическое пособие. Новосибирск: ИздАНС "СибАК", 68 с.
- Калинин Ю.К., Ковалевский В.В. (2013) Шунгитовые породы: горизонты научного поиска. *Наука в России*. (6), 66-72.
- Камакин Н.Ф., Мартусевич А.К., Кошкин А.Н. (2003) Перспективы развития кристаллографических методов исследования. *Вятский медицинский вестник*. (3), 6-11.
- Кротоус В.А. (2016) Лечебные свойства шунгита. Изд. 6-е, испр. и доп. Петрозаводск, 39 с.
- Лапо А.В. (1987) *Следы былых биосфер*. М.: Знание, 196 с.
- Патент на изобретение № 2664729 (RU 2664729, МПК G01N 33/49) "Способ очистки сыворотки крови крупного рогатого скота от контаминирующих агентов"// Авторы: Пономарев А.П., Белик Е.В., Манин Б.Л., Коган М.М. Дата публикации: 22.08.18 г. Бюлл. № 24.
- Пономарев А.П. (2011) Электронная микроскопия нанобактерий и других представителей микро- и наномира. (монография). Владимир: ИП Журавлева, 180 с.
- Тремасова А.М., Ахметов Ф.Г., Коростылева В.П. (2011) Влияние шунгитов на иммунный статус телят. *Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии*. (3), 72-74.
- Vaati T., Bourasset F., Gharbi N. et al. (2012). The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of fullerene. *Biomater*. **33**(8), 4936-4946.
- Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. (1992) Fullerenes from the Geological Environment. *Science*. **257**(5), 215-217.
- Pol A., Barends T., Dietl A. et al. (2014) Rare earth metals are essential for methanotrophic life in volcanic mudpots. *Envir. Microbial*. **16**(1), 255-264.

## ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РТУТИ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДВУХ АРКТИЧЕСКИХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2022 г. Ю. Г. Тацкий<sup>а</sup> \*, Д. Ю. Баранов<sup>а</sup> \*\*

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
ул. Косыгина, 19, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: yutatsy@mail.ru

\*\*e-mail: mitya.baranov.90@bk.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Изучены особенности распределения и поступления ртути в датированные донные отложения арктических озер, расположенных на полуострове Ямал (Лонгтибейто) и полуострове Гьдан (Гольцовое). Концентрации Hg показали значительное увеличение в верхних слоях отложений, концентрационные коэффициенты обогащения 14 и 10, фоновые содержания 4.3 и 5.2 нг/г, соответственно. Скорости седиментации в обоих озерах достаточно высоки. Для Лонгтибейто она относительно постоянна, среднее значение  $660 \pm 75$  г/м<sup>2</sup> год, а для Гольцового снижается к верхним слоям с 791 до 513 г/м<sup>2</sup> год. Потоки общей Hg между озерами сильно различаются, но литогенный поток примерно одинаковый (5–7 мкг/м<sup>2</sup> год). Поток Hg в Лонгтибейто существенно превышает поток в Гольцовом и составляет 41.5 мкг/м<sup>2</sup> год. Послойный гранулометрический анализ с определением Hg в каждой фракции позволил выявить различия между озерами. В Гольцовом общую концентрацию в слое определяют высокие концентрации в самой мелкой (<0.045 мм) фракции, в Лонгтибейто эта фракция доминирует за счет высокой массовой доли. Показано появление в донных отложениях крупных (>0.2 мм) частиц с высоким содержанием Hg. Возможной причиной повышения концентраций Hg в верхних слоях может быть влияние нефте- и газодобычи в этом регионе.

**Ключевые слова:** арктические озера, Западная Сибирь, донные отложения, ртуть, скорость осадконакопления, потоки ртути, гранулометрия

DOI: 10.31857/S0016752522020091

Антропогенные выбросы ртути, способность длительное время находиться в атмосфере и переноситься на большие расстояния существенно изменили ее биогеохимический цикл в арктическом регионе. Способность ртути к биоаккумуляции в трофической структуре привело к ситуации, которая может представлять опасность для наземных и морских млекопитающих, рыб и человека (АМАР, 2011).

В отсутствие данных долгосрочного экологического мониторинга для отдаленных районов Арктики, озерные отложения являются неоценимым источником информации об изменении атмосферного осаждения ртути и о величине этого изменения, своего рода естественными палеолимнологическими архивами. Это позволяет отслеживать изменения в поступлении Hg и вклад антропогенных выбросов в ее накопление, что широко используется для реконструкции истории осаждения Hg (например, Biester et al., 2007; Fitzgerald et al., 2005; Johansson, 1985; Landers et al., 1998; Lockhart et al., 1998). В случае датирования

по <sup>210</sup>Pb профили накопления общей Hg представляют надежную запись изменений осаждения Hg на озеро и водосбор. При этом концентрации общей Hg в озерных отложениях не изменяются в результате диагенетического процесса, и озерные отложения являются надежным архивом для изучения нагрузки Hg на озеро (Rydberg et al., 2008).

В большинстве работ по накоплению Hg в озерных отложениях отмечалось почти повсеместное увеличение уровней накопления Hg с доиндустриального периода (до 1850 г.) до настоящего времени, однако степень увеличения варьируется. Это обусловлено различиями в физических и биологических характеристиках озер и водосборов. В термокарстовых озерах на поставку Hg существенно может влиять и деградация вечной мерзлоты.

В настоящее время время имеется мало информации об отложениях Hg в Арктике. Появившиеся в последние годы публикации по осаждению Hg в арктических и субарктических озерах Северной Америки на основе колонок донных отложений (Hermanson, 1998; Lockhart et al., 2000; Fitzgerald et al., 2005;

Outridge et al., 2005, 2011; Muir et al., 2009; Drevnick et al., 2016; Burke et al., 2018) отмечали недостаточность информации по этим регионам по сравнению со средними широтами. При этом публикации об отложении Hg в арктических озерах России почти отсутствуют, за исключением работ (Даувальтер и др., 2015; Даувальтер, Кашулин, 2018; Landers et al., 1998; Rognerud et al., 1998; Allen-Gil et al., 2003).

Крупнейшими точечными источниками Hg в российской Арктике являются атмосферные выбросы горно-металлургических предприятий, расположенных в Мурманской области и в районе Норильска. Данные по выбросам Hg с этих предприятий отсутствуют, так как Hg в Российской Федерации пока не отнесена к числу элементов, подлежащих обязательному контролю. Кроме того, в Ямало-Ненецком округе, в том числе на Ямале, в районе нефтяных и газо-конденсатных месторождений продолжают гореть факелы, сжигающие попутный газ, также являющийся источником поступления в атмосферу разнообразных загрязнителей (полициклических ароматических углеводородов, тяжелых металлов, в том числе ртути). Ртуть является одним из основных индикаторов воздействия факелов сжигания попутного нефтяного газа (Московченко, Бабушкин, 2012). При длительности периода с устойчивым снежным покровом 240–260 дней (Атлас..., 2004), серьезным источником может быть поступление Hg со снеговыми водами.

Целью работы было количественное определение потоков осаждения Hg, изучение возможных источников поступления Hg в донные отложения озер Западной Сибири и влияние гранулометрического состава на содержание общей Hg.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Колонки донных отложений были отобраны из озер, расположенных на северо-западе Сибири, в Ямало-Ненецком автономном округе, в зоне арктической тундры. Озеро Гольцовое в северной части полуострова Гыдан (71°25.4' с.ш., 78°50.967' в.д.), озеро Лонгтибейто на севере полуострова Ямал (71°3.835' с.ш., 70°19.308' в.д.).

Описание озер, отбор, хранение и обработка проб, датирование по  $^{210}\text{Pb}$ , определение элементного состава и потерь при прокаливании описано в Тащий и др. (2020). Длина отобранных буром колонок на Лонгтибейто и Гольцовом составляла 57 и 48 см, стратометром — 10 и 23 см, соответственно

**Гранулометрический анализ** выполняли методом сухого ситования. Для слоев донных отложений толщиной 1 см, отобранных буром, рассев проводили на три фракции: >0.1 (песок), 0.1–0.045 (крупный алеврит) и <0.045 мм (алевро-

пелит), а для отдельных наиболее характерных слоев толщиной 0.5 см, отобранных стратометром, рассев проводили на 5 фракций >0.5, 0.5–0.2, 0.2–0.1, 0.1–0.045 и <0.045 мм.

**Определение ртути.** Ртуть в донных отложениях каждого озера определяли, как в слоях толщиной 1 см, так и в слоях 0.5 см. Определения проводили из навески 20–100 мг сухого веса ( $n = 3$ ) методом пиролиза из твердой пробы с предварительным накоплением Hg на золотом коллекторе и последующей регистрацией на АА спектрометре. Предел обнаружения 0.5 нг/г (для 100 мг пробы). Калибровку осуществляли по насыщенным парам ртути при температуре 0°C (Тащий, Стахеев, 2001).

**Коэффициент обогащения EF** (Enrichment Factor) определяли, как отношение концентраций в верхнем слое отложений к концентрациям в нижних слоях колонки, которые по результатам датирования относились к доиндустриальному периоду. Эти доиндустриальные концентрации рассматривали, как фоновые не только для Hg, но и для других элементов. Недавние и доиндустриальные горизонты в каждой колонке определяли по средним возрастам, присвоенным середине каждого слоя колонки при датировке по  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с использованием модели CRS.

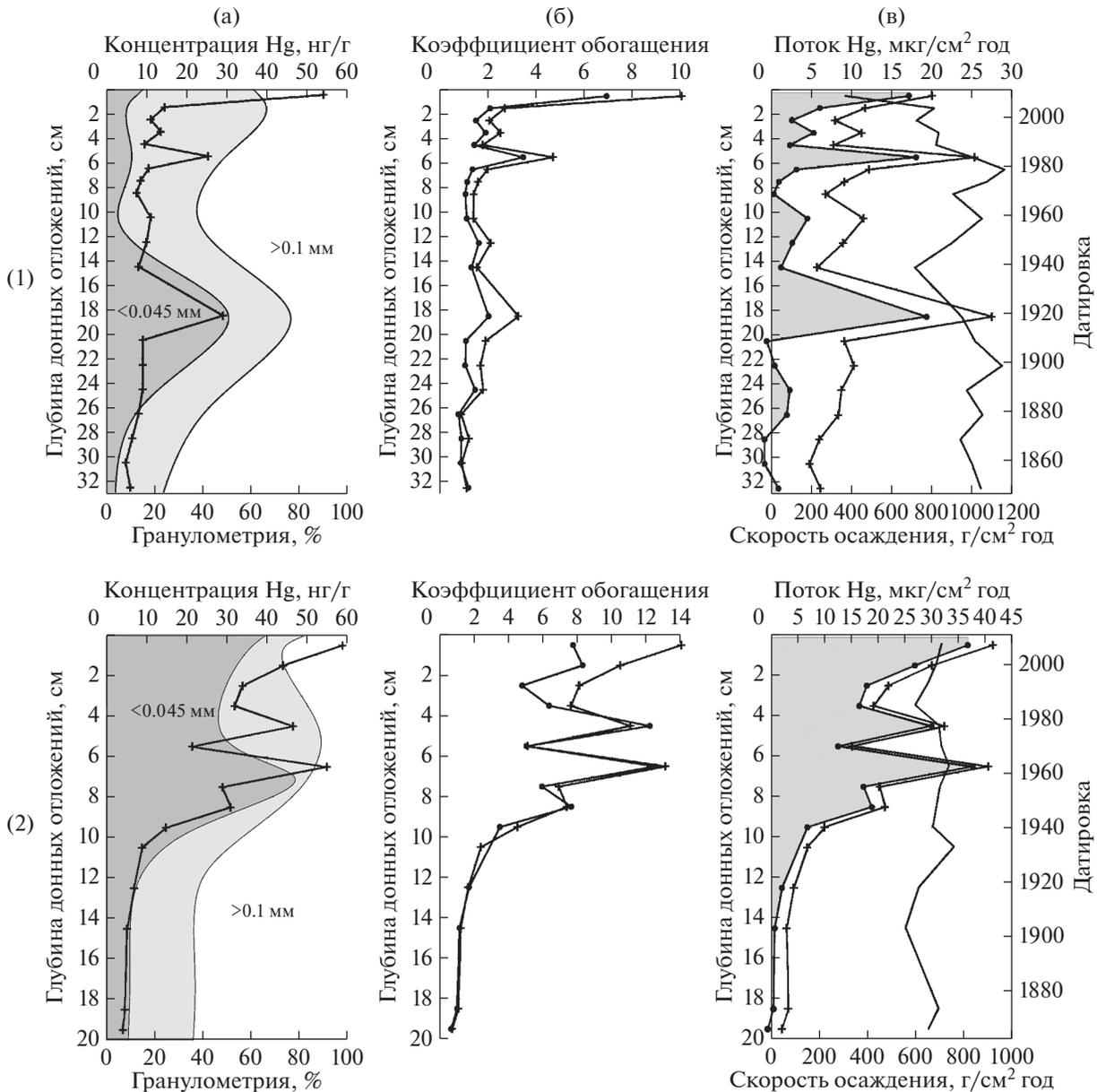
**Расчет потоков.** Общую скорость осаждения ( $F$ , г/см<sup>2</sup> год) определяли для каждого слоя по количеству материала в слое (г), объему слоя (см<sup>3</sup>) и данным датирования по  $^{210}\text{Pb}$  (см/год).

Поток Hg ( $F_{\text{Hg}}$ ) или скорость поступления Hg (мкг/см<sup>2</sup> год) определяли, как произведение концентрации Hg на скорость осаждения, т.е.  $F_{\text{Hg}} = C_{\text{Hg}}F$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение элементов в колонках донных отложений исследованных озер во многом определяется литологическими особенностями осадка, который четко разделяется на два слоя. Для верхнего слоя характерны более высокое содержание органического вещества и частиц мелких фракций (<0.1 мм). Нижний слой сложен литогенным материалом с низким содержанием органики и преобладанием песчаной фракции.

Как было отмечено в предыдущей публикации, поведение ртути в донных отложениях исследуемых озер отличается от распределения других элементов. В обоих озерах увеличение концентрации Hg начинается на участке резкого перехода от песчаной части колонки к суглинистой (рис. 1а). В оз. Лонгтибейто это увеличение носит более резкий характер. В распределении других элементов такого резкого перехода не наблюдается.



**Рис. 1.** Особенности распределения Hg в озерах Гольцовое (1) и Лонгтибейто (2). а – распределение Hg и гранулометрия; б – факторы обогащения (EF); в – скорость осаднения, скорость поступления (поток) Hg и датировка отложений. + – рассчитанные относительно фоновое значения; ● – скорректированные на Sc.

Полученные стратиграфические тренды концентраций Hg вполне вписываются в диапазон, приводимый в литературе для арктических и субарктических озерных отложений. Концентрации в приповерхностных слоях в большинстве озер выше, чем в нижних доиндустриальных горизонтах (Landers et al., 1998; Lockhart et al., 1998; Hermanson, 1998; Outridge et al., 2005, 2011; Muir et al., 2009; Sanei et al., 2012).

Похожие, но в меньшей, степени тренды наблюдаются и для других элементов, хотя все концентрации низки и даже их максимальные значе-

ния не превышают средние содержания для осадочных пород (глинистые сланцы). Более выражено это в оз. Лонгтибейто (Таций и др., 2020, рис. 4), где наблюдается медленное монотонное увеличение содержаний большинства элементов к поверхности отложений. В верхнем 2 см слое резко, примерно в 2 раза, увеличиваются концентрации Cu, Zn, Ni, Co, Cr, V, а также серы и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В донных отложениях оз. Гольцовое такого резкого увеличения содержания элементов в верхней части колонки не наблюдается. Однако в слоях с 15 по 20 см повышаются концентрации практически всех элементов, включая Hg.

Остается пока неясной причина резкого увеличения концентрации Hg в самых верхних слоях донных отложений, особенно в Гольцовом, где концентрация в верхнем 1 см слое увеличилась сразу почти в 4 раза. Если в Лонгтибейто менее резкое увеличение (в 1.5 раза) можно объяснить повышенным содержанием в этом слое серы, железа и марганца, около 8% потерями при прокаливании и 60% аргиллит-пелитовой фракции, то в Гольцовом эти факторы или отсутствуют, или незначительны.

*Коэффициенты обогащения* определяли для каждого слоя колонки, как отношение концентрации Hg в слое к фону. Проблема естественного фона является одной из основных при определении показателей загрязнения озерных донных отложений. Ее можно решать двумя способами – по общим геологическим данным (например, по средним содержаниям элементов в континентальной земной коре, так называемым “кларкам”) или по уровню содержания элементов в нижней части осадочной колонки, соответствующей доиндустриальному периоду (до 1850 г.). В первом случае не учитываются местные особенности, а во втором – учитываются в основном они. Второй способ является предпочтительным, т.к. в местных геологических условиях концентрации большинства элементов в подстилающих и коренных породах могут существенно отличаться от средних содержаний в земной коре. Для оценки изменений содержания Hg со временем, ее доиндустриальные значения можно рассматривать как фоновые, которые для каждого озера являются уникальными и определяются физическими, геологическими, биологическими и химическими характеристиками озера и его водосборного бассейна, а также расположением озера относительно атмосферного переноса природной Hg. Эти фоновые значения являются референтной точкой для каждого озера.

Локальные фоновые содержания ртути (и некоторых других элементов) в донных отложениях озер определяли, как среднее из измеренных значений в нескольких нижних слоях колонок. Эти содержания слегка варьировали от слоя к слою, но не показывали никакого определенного тренда. Фоновые содержания составили  $5.2 \pm 0.9$  нг/г для Гольцового (с 26 по 55 см) и  $4.3 \pm 0.9$  для Лонгтибейто (с 20 по 47 см). Согласно результатам уточненного датирования по  $^{210}\text{Pb}$  возраст этих слоев превышает 120 лет, то есть до 1890 г.

На рис. 16 приведены коэффициенты обогащения, рассчитанные относительно фоновых значений Hg, и скорректированные на Sc (т.е. на литогенную составляющую). Для оз. Гольцовое скорректированные коэффициенты обогащения не превышают 2 до глубины 2 см (исключение слой 5–6 см), но в самом верхнем 1-см слое EF

достигает значения 7.4. В оз. Лонгтибейто обе кривые начинают расти сразу после перехода от песчаной части колонки к суглинистой, практически совпадая до верхних 4 см. В верхнем слое скорректированный коэффициент обогащения показал значение 7.7.

Для оценки литогенного поступления Hg разные авторы использовали кроме Sc также Al, Ni, Zr (Muir et al., 2009; Fitzgerald et al., 2005; Reimann, de Caritat, 2005). Для сравнения нами были рассчитаны также EF с коррекцией по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и MgO. Они фактически совпали с кривой для Sc за исключением самых верхних слоев, где наблюдался небольшой разброс для разных элементов, но общая картина оставалась той же. Полученные значения EF могут свидетельствовать лишь о том, что верхние слои донных отложений Гольцового и Лонгтибейто имеют концентрации Hg в 10 и 14 раз, соответственно, превышающие фоновые значения. Максимальный коэффициент обогащения для Sc в Гольцовом составил 2.5 (слой 20–21 см), а для Лонгтибейто 1.8 (слой 0–1 см).

Конечно, коэффициенты обогащения, полученные для двух озер, не могут претендовать на какие-то региональные обобщения, но они в определенной степени могут характеризовать поступление и поведение Hg в арктических озерных донных отложениях.

**Потоки ртути.** При сравнении уровней Hg (как и любого элемента) вдоль колонки донных отложений, важно учитывать, что концентрации в исследуемом слое отложений являются скорее качественной характеристикой, так как не учитывают скорость седиментации, то есть количество отложенного материала и времени отложения конкретного слоя. По этой причине концентрационные профили лишь косвенно отражают характер поступления металла в донные отложения и его источник. Способом обойти некоторые трудности интерпретации поступления Hg при использовании только изменения концентрации является определение скорости седиментации или потока. Однако надежность показателей накопления, в свою очередь, зависит от точности разделения слоев и надежности определения возраста.

Скорости седиментации представлены на рис. 1в. Для обоих озер они достаточно высоки и средние значения различаются примерно в полтора раза –  $953 \pm 128$  г/м<sup>2</sup> год для Гольцового (без учета верхнего 1 см слоя) и  $660 \pm 75$  г/м<sup>2</sup> год для Лонгтибейто. Разброс значений составил 370–1154 и 513–791 г/м<sup>2</sup> год для Гольцового и Лонгтибейто, соответственно. Вариации скорости седиментации в Гольцовом существенно выше, чем в Лонгтибейто. В какой-то степени, это можно объяснить различием в размере озер, так как площадь Гольцового примерно в 3 раза меньше Лонгтибейто. Ни одно из озер не показало устойчиво-

го повышения скорости седиментации от нижних слоев к верхним. Более того, в Гольцовом за последние примерно 30 лет она снизилась примерно в 3 раза.

Потоки общей Hg, рассчитанные по концентрации Hg в каждом слое и скорости седиментации, также представлены на рис. 1в. Для учета количества Hg, поступающей с водосбора, Perry et al. (2005) предложили формулу, основанную на изменении количества поступающего в озеро материала, то есть скорости седиментации. Однако эта формула работает только в случаях, когда скорость седиментации постоянно увеличивается, что подразумевает либо хозяйственную деятельность, либо какие-то физические изменения на водосборе. В нашем случае скорость седиментации в озере Лонгтибейто с доиндустриального периода остается примерно на одном уровне, в озере Гольцовое она снижается. Предложенная формула скорее относится к озерам, в которых потоки поступления Hg коррелируют со скоростью седиментации. В нашем случае в обоих озерах потоки слабо коррелируют со скоростью седиментации и довольно сильно с концентрациями, потерями при прокаливании и гранулометрией.

Фоновые потоки общей Hg (до 1890 г.) в исследованных озерах оказались похожими и оценены как  $5.1 \pm 0.9$  мкг/м<sup>2</sup> год для Гольцового и  $2.5 \pm 0.5$  мкг/м<sup>2</sup> год для Лонгтибейто. Поток Hg по сравнению с доиндустриальным периодом увеличился в Гольцовом в 3.9 раза. В Лонгтибейто это увеличение составило 16.4 раза, что необычно много для полярных озер и может свидетельствовать о возможном сильном антропогенном влиянии.

Для выявления условно “антропогенного” (не литогенного) потока была использована формула, предложенная Norton и Kahl (1987) для выделения антропогенных концентраций. Мы ее использовали для выделения потоков Hg не литогенного происхождения:

$$F_{\text{HgA}} = F_{\text{HgT}} - [F_{\text{Sc}}/F_{\text{ScФ}}]F_{\text{HgФ}},$$

где  $F_{\text{HgA}}$ ,  $F_{\text{HgT}}$  и  $F_{\text{HgФ}}$  – потоки “антропогенной” и общей Hg и фоновый поток Hg,  $F_{\text{Sc}}$  и  $F_{\text{ScФ}}$  – поток Sc в каждом слое и фоновый поток Sc.

Полученные результаты отражает нижняя кривая на рис. 1в. Аналогичные кривые были рассчитаны и построены для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и MgO. Они практически совпали с кривой для Sc.

Заштрихованную область можно представить, как условно антропогенный поток Hg, то есть не литогенный. Этот поток помимо прямого атмосферного осаждения включает поступления с водосбора, а также поступления в результате оттаивания вечной мерзлоты.

Начало “антропогенного” атмосферного вклада Hg для разных озер варьирует и исследуемые озера не являются исключением. В Гольцовом

“антропогенный” поток до 1970-х годов незначителен, не превышает 3 мкг/м<sup>2</sup> год, за исключением периода начала XX века, когда поток Hg возрос почти до 20 мкг/м<sup>2</sup> год и сопоставим с современным потоком. Возможным объяснением этого повышения может быть потепление, затронувшее этот регион в начале века, когда граница вечной мерзлоты отступила на север, а температура мерзлых грунтов повысилась на 1.5–2 град. (Bengtsson et al., 2004). Максимум потепления достигло в 20–30 гг. XX в. Устойчивое климатическое потепление обычно приводит к увеличению среднегодовых значений температуры озерных вод. Это, в свою очередь, могло временно изменить трофический статус озера с олигосапробного на β-мезосапробный за счет интенсификации трофо-метаболических процессов протекающих в водной среде. Все это косвенно показано биоиндикационным методом на основе диатомового анализа (Моисеенко и Разумовский, 2019). Это также подтверждает увеличение потерь при прокаливании и гранулометрический анализ, показавший на этих глубинах резкий рост самой мелкой (<0.045 мм) фракции – с ~10 до 50% (рис. 1а). Если это возрастание потока действительно связано с потеплением, с оттаиванием вечной мерзлоты, то не совсем корректно относить этот поток к антропогенному.

Изменение условно литогенных потоков по данным колонок из исследованных озер находится в пределах 5–7 мкг/м<sup>2</sup> год в течение всего постиндустриального периода (рис. 1в). О незначительности литогенного вклада сообщали и другие исследователи (Lindqvist et al., 1991; Nater, Grigal, 1992; Swain et al., 1992).

В Гольцовом антропогенный поток Hg начинает постепенно возрастать примерно с 1970 г. с эпизодически резким увеличением около 1980 г. и для слоя 0–0.5 см достигает 17.3 мкг/м<sup>2</sup> год. Характерно, что поток ртути увеличился при снижении скорости седиментации. В Лонгтибейто поступление общей Hg начинает нарастать примерно с 1940-х годов, достигая к настоящему времени 41.5 мкг/м<sup>2</sup> год, что является довольно высоким для арктического термокарстового озера. Два эпизодических увеличения примерно в начале 1960-х и в конце 1970-х никак не сопровождалось изменениями в скорости седиментации, но коррелировали с потерями при прокаливании и гранулометрией. Повышенное поступление Hg в начале 1960-х сопровождается резким увеличением до 80% в составе отложений аргиллито-пелитовой фракции (<0.045 мм) и увеличением потерь при прокаливании, величина которых примерно в два раза выше, чем в Гольцовом. Два резких увеличения потока Hg в обоих озерах произошли примерно в одно время (конец 70-х и начало 80-х). Возможно, они были вызваны региональными

погодными явлениями — высоким уровнем осадков или теплым годом.

По литературным данным максимальные уровни накопления общей Hg в течение XX века в сети озер северо-востока США, колебались от 27.1 до 175.4 мкг Hg/м<sup>2</sup> в год. После учета фона и влияния фокусировки, диапазон максимальных скоростей накопления существенно сократился (10.4–66.3 мкг Hg/м<sup>2</sup> год) (Perry et al., 2005). По некоторым оценкам (NADP, 2004; Goodsite et al., 2013; Obrist et al., 2017) атмосферные выпадения Hg в Северной Америке составляют 7–11 мкг/м<sup>2</sup> год, что в несколько раз ниже потоков Hg, оцениваемых по озерным отложениям. По мнению ряда авторов (Fitzgerald et al., 2005; Perry et al., 2005; Outridge et al., 2005), это подразумевает, что во многие озера существенная часть Hg поступает с водораздела. Причем, доля этих поступлений превышает атмосферное осаждение.

Информация об атмосферном осаждении различных форм Hg в Российской Арктике, к сожалению, отсутствует. Поэтому делать какие-либо выводы об источниках повышенных потоков Hg в исследованных озерах затруднительно. Если сами значения фоновых и постиндустриальных потоков Hg в исследованных озерах укладываются в диапазон опубликованных значений для полярных озер (в основном для Северной Америки; (Muir et al., 2009; Kirk, Gleason, 2015)), то их соотношение превышает приводимые величины, особенно для Лонгтибейто. Можно предположить, что источником Hg могут служить факелы, сжигающие попутный газ, на нефтяных и газоконденсатных месторождениях Ямала. Однако разработка и освоение этих месторождений начались значительно позже, в середине 1970-х, (что по времени совпадает с резким увеличением потока Hg в обоих озерах).

**Гранулометрия.** Общее распределение гранулометрического состава по глубине для колонок со слоями толщиной 1 см представлено на рис. 1а. Короткие колонки с толщиной слоев 0.5 см, отбренные в тех же точках, исходно были предназначены для диатомового анализа. Часть материала этих колонок, была использована для определения Hg. Датировку этих колонок по <sup>210</sup>Pb не проводили, поэтому для ориентировки на рис. 2 приводится датирование, выполненное для длинных колонок, описанных выше. В соответствии с этой датировкой, колонка из озера Гольцовое охватывает период примерно с 1890 г., а из озера Лонгтибейто — примерно с 1940 г. Отсутствие точных дат и точного веса слоев не позволило оценить для этих колонок потоки Hg.

Более тонкие слои позволили провести более детальное определение общей Hg в верхней суглинистой части колонок. Общий характер распределения сохранился (рис. 2а), но появились и

некоторые отличия. В самом верхнем 0.5 см слое в обоих озерах концентрации Hg оказались самыми высокими — 78 нг/г (Гольцовое) и 75 нг/г (Лонгтибейто). Это повысило коэффициенты обогащения до 15 и 17, соответственно.

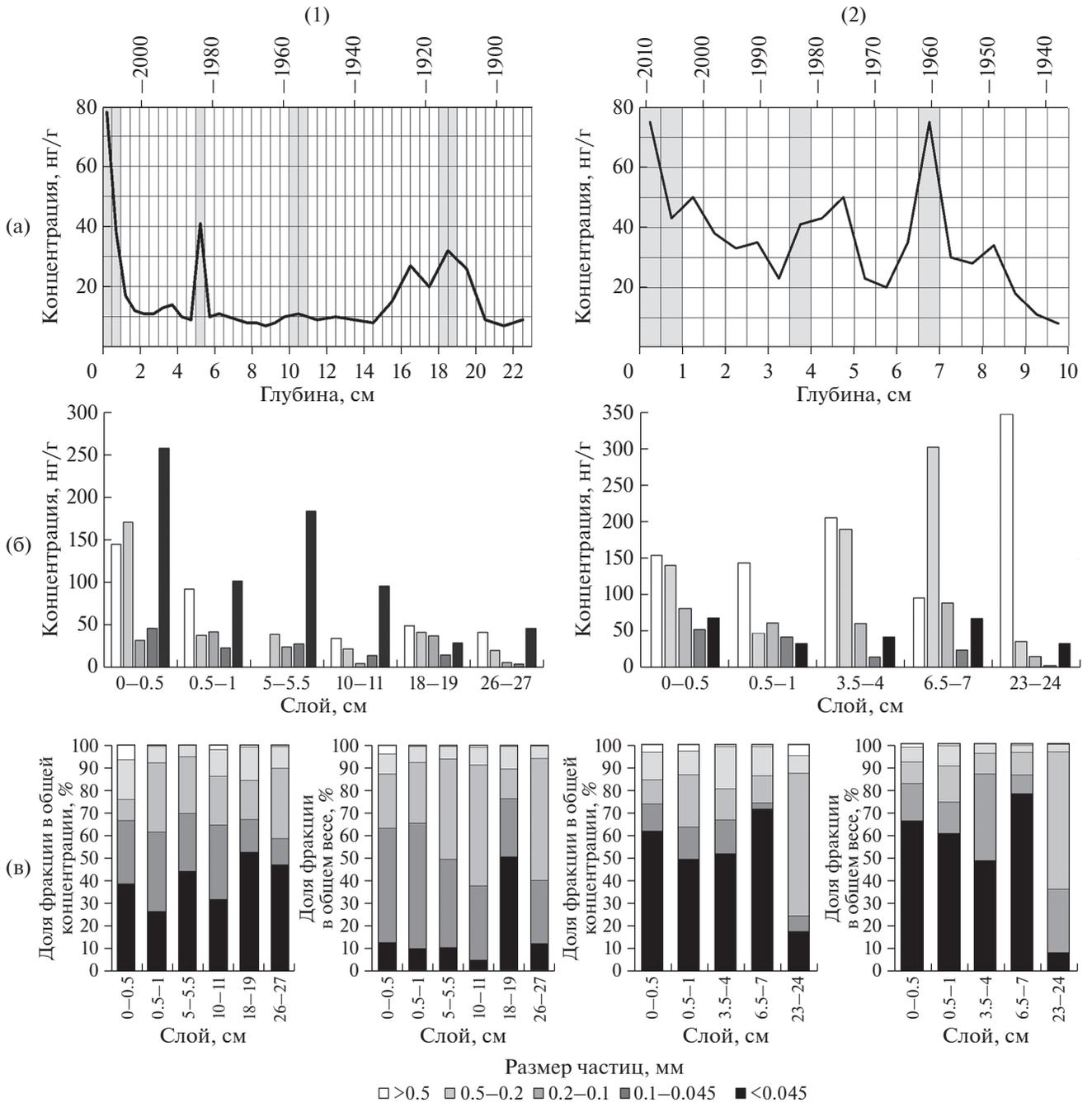
Для коротких колонок, представляющих верхний суглинистый слой донных отложений, более подробно была изучена связь концентрации с гранулометрическим составом в отдельных наиболее характерных слоях концентрационного профиля Hg. Рассев на 5 гранулометрических фракций проводили для 5 слоев в колонке из Гольцового и 4 слоев в колонке из Лонгтибейто. Еще по одному слою взяли из фоновой части длинных колонок для сравнения. В исследованных слоях определяли концентрацию Hg и вес каждой фракции, а затем по полученным данным рассчитывали общую концентрацию в слое и сравнивали с определенной при анализе всего слоя. Различие не превышало 15%.

Распределение концентраций между фракциями в каждом исследованном слое показало существенные различия между озерами, как и в случае с потоками Hg (рис. 2б, 2в).

В оз. Гольцовое самые высокие концентрации Hg найдены в самой мелкой алеврито-пелитовой фракции (<0.045 мм). Концентрации в этой фракции в четырех из пяти верхних слоев превышали общую концентрацию Hg в слое в 3 и более раз (рис. 2-1б, 2-1в). Даже в фоновом слое 26–27 см концентрация Hg в этой фракции превышала концентрацию во всем слое. В слое 18–19 см, где отмечалось повышенное поступление (поток) Hg (рис. 1б), концентрация Hg во фракции <0.045 мм оказалась ниже, чем во всех фракциях >0.1 мм, и ниже, чем в остальных исследованных слоях. Однако вес этой фракции составлял около 50% общего веса слоя, тогда как во всех остальных слоях вес самой мелкой фракции не превышал 13% (рис. 2-1в).

Интересно отметить появление в двух верхних слоях, 0–0.5 и 0.5–1 см, крупных частиц размером >0.2 мм с относительно высокими концентрациями Hg. Причем, в слое 0–0.5 см вклад этих частиц в общую концентрацию составил 24%, а вес составил 12.5% от общего веса слоя.

В оз. Лонгтибейто концентрации в самой мелкой фракции не превышали общие концентрации Hg в слое, но по массе в разных слоях доля фракции составляла от 50 до 80% и коррелировала с общей концентрацией в слое (рис. 2-2в). В этом случае не соблюдается линейное соотношение между концентрацией и размером частиц из-за обратного соотношения количества активных центров (то есть площади поверхности) и размера частиц (диаметра) (Förstner, Salomons, 1980; Groot et al., 1982). В Лонгтибейто самая мелкая фракция играет основную роль в общей концен-



**Рис. 2.** Гранулометрический анализ донных отложений озер Гольцовое (1) и Лонгтибейто (2). а – распределение Hg в верхнем суглинистом слое и датировка; б – концентрации Hg в отдельных гранулометрических фракциях выбранных слоев; в – доля каждой фракции в общей концентрации и в общей массе в слое.

трации в слое не за счет самой высокой концентрации, а за счет большой массовой доли.

Еще одной особенностью колонки из Лонгтибейто является присутствие крупных частиц (>0.2 мм) с высокими концентрациями Hg во всех гранулометрически исследованных слоях. Концентрации Hg в этих частицах менялись в разных слоях от 98 до 349 нг/г для фракции

>0.5 мм и от 38 до 304 нг/г для фракции 0.2–0.5 мм. Самые высокие концентрации (349 нг/г) имели частицы размером >0.5 мм в фоновом слое (23–24 см), правда их массовая доля составляла всего 0.2% в общей массе слоя.

Несмотря на различия в распределении частиц в сумме две самые мелкие фракции (<0.045 и 0.045–0.1 мм) в обоих озерах во всех слоях вноси-

ли в общую концентрацию Hg до 70%, а вклад фракции <0.045 мм составлял от 27 (0.5–1 см) до 53% (18–19 см) в Гольцовом и от 50 (0.5–1 см) до 72% (6.5–7 см) в Лонгтибейто.

### ВЫВОДЫ

В арктическом регионе России данные по антропогенному атмосферному осаждению Hg практически отсутствуют. Поэтому архивы осадконакопления, которые представляют озерные отложения, являются важным источником, позволяющим проследить изменение поступления Hg и их связь с изменением климата. Основной проблемой остается выделение реально антропогенной составляющей.

В настоящее время нет единого мнения относительно того, в какой степени и насколько точно отложения арктических озер отражают потоки Hg из атмосферы. Полученные результаты и литературные данные свидетельствуют о переоценке озерными отложениями атмосферного осаждения Hg. Источниками такого дополнительного поступления Hg могут быть поступления с водораздела, оттаивание вечной мерзлоты или другие факторы.

Одним из объяснений резкого повышения содержания Hg в самом верхнем слое отложений исследованных озер, при общем снижении общемировых выбросов за последние 20 лет, может быть увеличение масштабов нефте- и газодобычи в этом регионе или влияние Норильского промышленного района.

Несмотря на различия между озерами в гранулометрическом составе отложений (как по концентрации, так и по весу), концентрацию общей Hg в основном определяет фракция частиц размером менее 0.1 мм.

Если концентрация общей Hg является качественной характеристикой с точки зрения объяснения процессов осаждения и накопления в отложениях, то она является количественной с точки зрения токсичности и влияния на биоту.

*Исследования выполнены в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН № 0137-2019-0008 и при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-05-60012.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Атлас Ямало-Ненецкого автономного округа. Омск: ФГУП "Омская картографическая фабрика", 2004. 303 с.

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Денисов Д.Б. (2015) Тенденции изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Севера Фенноскандии в последние столетия. *Труды Карельского научного центра РАН*. (9), 62–75.

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2018) Оценка экологического состояния Арктической пресноводной си-

стемы по результатам исследований содержания тяжелых металлов в донных отложениях. *Геохимия*. (8), 805–819.

Dauvalter V.A., Kashulin N.A. (2018) Assessment of the Ecological State of the Arctic Freshwater System Based on Concentrations of Heavy Metals in the Bottom Sediments. *Geochem. Int.* **56**(8), 842–856.

Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В. (2019) Реконструкция геоэкологических изменений в Западной Сибири по диатомовым комплексам из озерных отложений. *ДАН*. **487**(2), 192–197.

Московченко Д.В., Бабушкин А.Г. (2012) Особенности формирования химического состава снеговых вод на территории Ханты-Мансийского автономного округа. *Криосфера Земли*. **16**(1), 71–81.

Таций Ю.Г., Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Борисов А.П., Хорошавин В.Ю., Баранов Д.Ю. (2020) Донные отложения арктических озер Западной Сибири как индикаторы изменений окружающей среды. *Геохимия*. **65**(4), 362–378

Tatsii Yu.G., Moiseenko T.I., Razumovskii L.V., Borisov A.P., Khoroshavin V.Yu., Baranov D.Yu. (2020) Bottom Sediments of the West Siberian Arctic Lakes as Indicators of Environmental Changes. *Geochem. Int.* **58**(4), 408–422.

Таций Ю.Г., Стахеев Ю.И. (2001) Определение содержания ртути в пробах сложного состава. *Партнеры и конкуренты*. (4), 29–34.

Allen-Gil S.M., Ford J., Lasorsa B.K., Monetti M., Vlasova T., Landers D.H. (2003) Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula, Siberian Arctic. *Sci. Tot. Environ.* **301**, 119–138.

AMAP. AMAP assessment 2011: mercury in the Arctic. Oslo, Norway: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). 2011. 193 p.

Bengtsson L., Semenov V.A., Johannessen O.M. (2004) The Early Twentieth-Century Warming in the Arctic—A Possible Mechanism. *J. Climate*. **17**(20), 4045–4057.

Biester H., Bindler R., Martinez-Cortizas A., Engstrom D.R. (2007) Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4852–4860.

Burke S.M., Zimmerman C.E., Branfireun B.A., Koch J.C., Swanson H.K. (2018) Patterns and controls of mercury accumulation in sediments from three thermokarst lakes on the Arctic Coastal Plain of Alaska. *Aquatic Sciences*. **80**, 1. <https://doi.org/10.1007/s00027-017-0553-0>

Drevnick P.E., Cooke C., Barraza D., Blais J., Coale K., Cumming B. et al (2016) Spatiotemporal patterns of mercury accumulation in lake sediments of western North America. *Sci. Total Environ.* **568**, 1157–1170.

Fitzgerald W.F., Engstrom D.R., Lamborg C.H., Tseng C.-M., Balcom P.H.; Hammerschmidt C.R. (2005) Modern and historic atmospheric mercury fluxes in northern Alaska: Global sources and Arctic depletion. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 557–568.

Förstner U., Salomons W. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.* **1**, 494–505.

Goodsite M.E., Outridge P.M., Christensen J.H., Dastoor A., Muir D., Travnikov O., Wilson S. (2013) How well do environmental archives of atmospheric mercury deposition in the Arctic reproduce rates and trends depicted by atmo-

- spheric models and measurements? *Sci. Tot. Environ.* **452–453**, 196–207.
- Groot de A.J., Zschuppe K.H., Salomons W. (1982) Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. *Hydrobiologia.* **92**, 689–695.
- Hermanson M.H. (1998) Anthropogenic mercury deposition to Arctic lake sediments. *Water Air Soil Pollut.* **101**, 309–321.
- Johansson, K. (1985) Mercury in sediment in Swedish forest lakes. *Verh. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol.* № 22. 2359–2363.
- Kirk J., Gleason A. (2015) Tracking Long-range Atmospheric Transport of Contaminants in Arctic Regions Using Lake Sediments. In: Blais J., Rosen M., Smol J. (eds) *Environmental Contaminants. Developments in Paleoenvironmental Research*, vol 18. Springer, Dordrecht. 223–262. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8\\_10](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9541-8_10)
- Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., Andersson A., Bringmark L., Hovsenius G., Hakanson L., Iverfeldt A., Meili M., Timm B. (1991) Mercury in the Swedish environment — Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air Soil Pollut.* **55**(1–2), 1–261.
- Landers D., Gubala C., Verta M., Lucotte M., Johansson K., Vlasova T., Lockhart W.L. (1998) Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate the regional and continental dimensions of mercury deposition in Arctic and boreal ecosystems. *Atmos. Environ.* **32**(5), 919–928.
- Lockhart W.L., Macdonald R.W., Outridge P.M., Wilkinson P., DeLaronde J.B., Rudd J.W.M. (2000) Tests of the fidelity of lake sediment core records of mercury deposition to known histories of mercury contamination. *Sci. Total Environ.* **260**, 171–180.
- Lockhart W.L., Wilkinson P., Billeck B.N., Danell R.A., Hunt R.V., Brunskill G.J., Delaronde J., St. Louis V. (1998) Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores. *Biogeochemistry* **40**, 163–173.
- Muir D., Wang X., Yang F., Nguyen N., Jackson T., Evans M., Douglas M., Köck G. (2009) Spatial trends and historical deposition of mercury in eastern and northern Canada inferred from lake sediment cores. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4802–4809.
- Nater E.A., Grigal D.F. (1992) Regional trends in mercury distribution across the Great Lakes states, north central USA. *Nature.* **358**, 139–141.
- National Atmospheric Deposition Network (NADP). (2004). <http://nadp.sws.uiuc.edu/mdn/>
- Norton S., Kahl J. (1987) A Comparison of Lake Sediments and Ombrotrophic Peat Deposits as Long-Term Monitors of Atmospheric Pollution. In *New Approaches to Monitoring Aquatic Ecosystems*, ed. T. Boyle (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1987), 40–57.
- Obrist D., Agnan Y., Jiskra M., Olson C.L., Colegrove D.P., Hueber J., Moore C.W., Sonke J.E., Helmig D. (2017) Tundra uptake of atmospheric elemental mercury drives Arctic mercury pollution. *Nature.* **547**(7662), 201. <https://doi.org/10.1038/nature22997>
- Outridge P., Stern G., Hamilton P., Percival J., McNeely R., Lockhart W. (2005) Trace metal profiles in the varved sediment of an Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**, 4881–4894.
- Outridge P.M., Rausch N., Percival J.B., Shotyk W., McNeely R. (2011) Comparison of mercury and zinc profiles in peat and lake sediment archives with historical changes in emissions from the Flin Flon metal smelter, Manitoba, Canada. *Sci. Total Environ.* **409**, 548–563.
- Perry E., Norton S.A., Kamman N.C., Lorey P.M., Driscoll C.T. (2005) Deconstruction of Historic Mercury Accumulation in Lake Sediments, Northeastern United States. *Ecotoxicology.* **14**, 85–99.
- Reimann C., de Caritat P. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors // *Sci. Tot. Environ.* 2005. V. 337. P. 91–107.
- Rognerud S., Skotvold T., Fjeld, Norton S.A., Hobæk A. (1998) Concentrations of trace elements in recent and pre-industrial sediments from Norwegian and Russian Arctic lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **55**, 1512–1523.
- Rydberg J., Gälman V., Renberg I., Lambertsson L., Martínez-Cortizas, A. & Bindler R., 2008. Assessing the Stability of Mercury and Methylmercury in a Varved Lake Sediment Deposit. *Environmental Science and Technology.* **42**(12), 4391–4396.
- Sanei H., Outridge P.M., Dallimore A., Hamilton P.B. (2012) Mercury-organic matter relationships in the pre-pollution sediments of thermokast and tundra lakes from the Mackenzie River Delta. *Biogeochemistry.* **107**, 149–164.
- Swain, E.B., Engstrom, D.R., Brigham, M.E., Henning, T.A. and Brzonik, P.L. (1992) Increasing Rates of Atmospheric Mercury Deposition in Midcontinental North America. *Science.* **257**, 784–787.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ И АККУМУЛЯЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ РАСТЕНИЯМИ В АКВАСИСТЕМЕ СБРОСНОГО КАНАЛА КОЛЬСКОЙ АЭС

© 2022 г. И. Р. Елизарова<sup>а</sup>, \*, Д. С. Бернадская<sup>а</sup>, \*\*, Д. Б. Денисов<sup>а</sup>, А. В. Разумовская<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем промышленной экологии севера КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: elizarir@yandex.ru

\*\*e-mail: daria.tskp@mail.ru

Поступила в редакцию 08.03.2020 г.

После доработки 11.10.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определен максимально полный химический состав воды и тканей некоторых представителей высшей водной растительности в сбросном канале Кольской АЭС. Проведена оценка качества вод и рассчитаны коэффициенты биологического поглощения химических элементов в водных растениях. Определяющим фактором при накоплении в растениях химических элементов может являться их поглощение в виде гуматных комплексов, гидроксидных и карбонат-ионов. Установлено, что накопление катионов металлов, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ), в тканях растений коррелирует с константой стойкости гуминовых комплексов этих металлов. Наиболее активно происходит аккумуляция растениями Al, Ti, Fe, Ce, V, Y, Rg и La. Интенсивность бионакопления элементов в условиях влияния подогретых вод КАЭС на порядки выше, чем в озерах с естественным температурным режимом. Впервые для изучения миграции РЗЭ из водной среды в ткани растений было использовано нормирование на состав хондрита C1, которое позволило выявить приоритетное биопоглощение легких РЗЭ.

**Ключевые слова:** водные растения, сбросной канал, коэффициент биологического накопления, тяжелые металлы, редкоземельные элементы, масс-спектрометрический анализ

DOI: 10.31857/S0016752522020030

### ВВЕДЕНИЕ

Кольский полуостров входит в арктическую зону России и является уникальной территорией, где наряду с мощным горнопромышленным комплексом сосредоточены объекты энергетики, что обуславливает значительное влияние на биогеохимические процессы в окружающей природной среде. Распространенность в водных экосистемах, миграционные свойства и биогеохимические особенности поведения химических элементов, в том числе тяжелых металлов (ТМ) и РЗЭ, представляют собой значительный научный интерес и требуют детального изучения. Реакторы Кольской АЭС (КАЭС), введенной в эксплуатацию в 1974 году, охлаждаются посредством прямой системы перекачки вод из одного плеса озера Имандра в другой (рис. 1). Поступление подогретых вод в значительной степени изменили температурный режим приустьевых участка акватории, кроме того, перекачка вод из сравнительно более загрязненного плеса негативно сказалась на качестве вод (Моисеенко и др., 2002). В то же время, сбросной канал КАЭС представляет

собой уникальный тепловодный модельный объект, позволяющий анализировать процессы преобразования экосистем арктических водоемов в условиях современного потепления климата Арктики. Изучение биогеохимических процессов в арктических экосистемах, подверженных интенсивному промышленному загрязнению является актуальной научной задачей. Знание темпов биоаккумуляции различных химических элементов водными организмами необходимо для адекватной региональной оценки качества среды и уровня загрязнения токсичными соединениями, а также для разработки эффективных способов биологической очистки сточных вод. Количественные данные о содержании ТМ и РЗЭ в водных организмах могут послужить научной базой для нормирования антропогенной нагрузки на водоемы промышленного, рыбохозяйственного и питьевого назначения в АЗРФ.

Исследование химического состава водных растений является важным направлением современной аналитической химии и экологии. Определение элементного состава с целью выявления

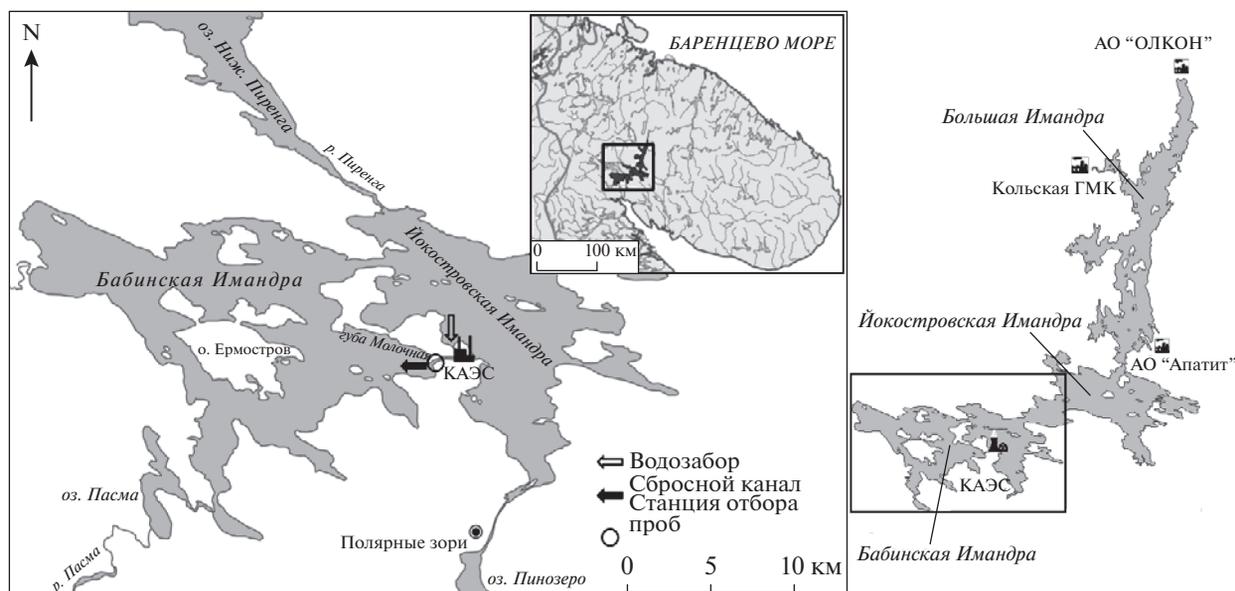


Рис. 1. Карта-схема расположения сбросного канала КАЭС.

у растений аккумуляционных способностей производится при помощи таких высокотехнологичных методов анализа, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (Ефремов и др., 2017; Колесников и др., 2014; Васильева и др., 2014), атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) (Комулайнен, Морозов, 2010; Ткаченко, 2015), ИСП-МС анализ растений также является рабочим инструментом для биологов, которые исследуют свойства и физиологические особенности растений (Елисеева, Елисеев, 2011; Колесников, 2014) и экологов — для мониторинга окружающей среды (Бражная, 2012; Сорокина, 2012; Кузьмина, 2015).

Возрастание роли редкоземельных элементов (РЗЭ) в создании новых функциональных материалов, в развитии электроники, металлургии спечсплавов, магнитных материалов и т.д., а также активный рост цен на рынке редкоземельных металлов (РЗМ) приводят к увеличению добычи этих металлов (Баренбойм, Авандеева, 2014). Это позволяет рассматривать группу РЗЭ (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) как модельную для оценки антропогенного влияния на экосистемы, а изучение их распределения использовать для выявления путей и механизма миграции токсичных, тяжелых металлов.

Таким образом, распространенность в водных экосистемах, миграционные свойства, токсикологические и биогеохимические особенности редкоземельных элементов представляют собой значительный научный интерес и требуют де-

тального изучения, особенно для арктических регионов и Кольского полуострова, где расположены крупнейшие месторождения редких, тяжелых и редкоземельных металлов.

Цель работы — изучение биогеохимической миграции и аккумуляции химических элементов высшими водными растениями экосистемы сбросного канала КАЭС.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Химическое поведение ионов РЗЭ обусловлено сходством их свойств из-за того, что они находятся в одной группе периодической системы, в природных средах имеют степень окисления +3, за исключением церия с его частичным окислением до +4 и европия с восстановлением до +2. Индивидуальные свойства РЗЭ постепенно меняются в пределах группы. Добавление электронов в 4f-оболочке приводит к увеличению заряда ядра, ионный радиус уменьшается на 0.02 нм от La к Lu (“лантаноидное сжатие”) (Шукарев, 1970–1974), происходит увеличение прочности связи металл–лиганд из-за уменьшения её длины и увеличения ковалентности в ряду РЗЭ. Такие физико-химические особенности РЗЭ приводят к их фракционированию в системах природные воды–водные растения–грунты и донные отложения, содержащие техногенные соединения РЗЭ. Кроме того, растворенные формы РЗЭ в природных водах находятся в контакте с растворенным коллоидным органическим веществом, гидроксидами, глинистыми минералами и неорганическими лигандами (Tang, Johannesson, 2003). Исследования авторов работы (Волков, 2016) под-

тверждают, что коллоидная фракция (от 1 нм до 0.45 мкм) воды рек и ручьев преобладает среди форм состояния РЗЭ.

Взаимодействие лантанидов (Ln) с гумусными кислотами (ГК) исследовали с помощью метода ИСП-МС в (Волков, 2016). Количественно описано связывание всех 13 редкоземельных элементов, а также Sc, Y, La речными и почвенными ГК в природных условиях. Авторами были установлены условные константы комплексообразования комплексов (Kс) в пределах  $8.9 < \lg K_c < 16.5$  в зависимости от условий. Отмечено постепенное увеличение Kс от La к Lu на 2–3 порядка, что связано с уменьшением ионного радиуса Ln. Установлено, что ГК являются сильными комплексообразователями по отношению к Ln.

Авторы (Luo, Вугне, 2004) утверждают, что гидроксидные и карбонат-ионы являются основными неорганическими комплексообразователями РЗЭ. Тем не менее, комплексообразование с участием органических лигандов, особенно с ГК часто не принимают во внимание при расчетах химического состояния ионов. Исследователи, изучающие органические комплексы РЗЭ в речных водах (Tang, Johannesson, 2003), предполагают, что гуматные комплексы являются основной формой РЗЭ в “среднемировой речной воде” при рН от 5 до 8, в то время как неорганические карбонатные формы ионов преобладают в грунтовых водах. Эти прогнозы подтверждают результаты работы (Sonke, 2006).

Авторы (Балашов, 1976; Дубинин, 2006) считают РЗЭ слабо и средне распространенными в гидросфере и не рассматривают их в качестве загрязнителей водных экосистем, а автор (Иванов, 1997) считает РЗЭ и их соединения в природных водах токсичными. До 2014 г. полагали, что роль РЗЭ в процессах жизнедеятельности живых многоклеточных организмов не установлена (Баренбойм, Авандеева, 2014). В то же время нормативные документы ГН 2.1.5.1315-03 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. От 15.06.2003, с изменениями на 13.07.2017 г.) и Приказ от 13 декабря 2016 г. № 552 (Министерство сельского хозяйства Российской Федерации. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Ред. от 12.10.2018) не содержат сведений для РЗЭ по предельно допустимым концентрациям (ПДК) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Однако, авторы работы (Chua, 1998) отмечают, что

растворимые формы РЗЭ в природных водоемах, накапливаясь в макрофитах, которые могут употребляться на корм скоту, далее попадают в пищевую цепь человека, а это потенциально опасно для здоровья.

Исследование биогеохимических особенностей накопления РЗЭ макрофитами Ивановского водохранилища проведено авторами (Гришанцева и др., 2017) с использованием метода ИСП-МС. Работа приводит коэффициенты биологического поглощения ( $K_b$ ) РЗЭ в макрофитах относительно воды. Авторами показано, что макрофиты накапливают большое количество РЗЭ. Установлена ассоциация РЗЭ с Fe и Al. Предполагается, что процессы сорбции и соосаждения РЗЭ на оксигидроксидах железа, а также образование ассоциированных с Fe и Al и органоминеральных коллоидов и соединений играют важную роль в миграции РЗЭ в водных экосистемах, в результате чего РЗЭ активно участвуют в биохимических процессах у высших водных растений. В работе (Фомина и др., 2016) исследовано содержание тяжелых металлов в двух видах рдеста и в урути, показано, что эти водные растения целесообразно применять в качестве индикаторов загрязнения водных объектов. Также установлено, что накопление тяжелых металлов растениями уменьшается в следующем ряду:  $Fe^{2, 3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ .

Сбросной канал КАЭС является объектом многолетнего комплексного экологического мониторинга, осуществляемого Институтом проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. За более чем 30-летний период исследований изучены особенности термического загрязнения единственного в мире природного водоема-охладителя, расположенного в арктической зоне — оз. Имандра (Моисеенко, 2002; Денисов и др., 2017; Сандимиров и др., 2017).

Специфический температурный режим сбросного канала определяет интенсивность развития макрофитов, активность поглощения ими химических элементов из водной среды. Повышение температуры воды начинается с конца апреля (около +12.2°C); наиболее высокие температуры наблюдаются обычно в конце июля и в первой половине августа. Так, в третьей декаде июля 2011 г. температура подогретых вод в канале держалась в пределах +26.9°C, тогда как на остальной акватории озера температура поверхностных слоев воды составляла +16.0...+21.3°C. Понижение температуры воды начинается в конце августа (+20.7°C) и продолжается до образования ледового покрова в озере (III декада октября—I декада ноября). Вероятно, аккумуляция растениями элементов, в том числе и тяжелых металлов, в зоне влияния подогретых вод КАЭС, происходит интенсивнее, чем в

условиях естественного температурного режима (Fritioff, 2005).

Многочисленные гидрохимические и биогеохимические исследования оз. Имандра в зоне воздействия подогретых вод КАЭС были посвящены, преимущественно, накоплению тяжелых металлов в донных отложениях (Даувальтер, Кашулин, 2015) и организмах рыб (Даувальтер, Терентьев, 2018). При этом информация о процессах аккумуляции химических элементов (включая РЗЭ) водными растениями практически отсутствует. Высшая водная растительность, представленная сообществами рдеста злаколистного и урути очередноцветковой, обильно развивается в сбросном канале КАЭС в силу благоприятного температурного режима, и является важнейшим компонентом экосистемы, участвующим в биогеохимических циклах.

## МЕТОДИКА

Подогретые воды Кольской АЭС поступают в губу Молочная плеса Бабинская Имандра, что значительно изменяет температурный режим на расстоянии 20–50 м от устья сбросного канала (рис. 1). Температура вод зимой 10–15°C, летом – до 26°C, что определяет не типичный для региона продолжительный вегетационный сезон (Денисов и др., 2017). В незамерзающей зоне теплого потока расположено рыбоводческое хозяйство, являющееся источником биогенных элементов. Эти обстоятельства позволяют активно развиваться высшей водной растительности, максимальная биомасса которой формируется в приустьевом участке сбросного канала. Специфические условия привели к формированию не типичной для холодноводных водоемов экосистемы, отличающейся присутствием гидробионтов, характерных для низких широт (Денисов и др., 2017), а также усиленной роли макрофитов в процессах первичного продуцирования.

Отбор проб для гидрохимического анализа осуществлялся в период с 2011 по 2016 гг. в районе водозабора и приустьевом участке сбросного канала из поверхностного слоя воды. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам Standard method for examination for water and wastewater (14-th edition, ALHA-AWWA-WPCF Washington, American Public Health Association. 1975. 1195 p.) и (Моисеенко, 2002). В качестве условно фоновых, использовали усредненные гидрохимические показатели озер тундровой и северо-таежной зоны Мурманской области, удаленных от промышленных предприятий (Моисеенко, Яковлев, 1990; Kashulin et al., 2017).

Пробы воды и фитомассы водных растений отбирали 27.03.2019 г. в литоральной зоне приустье-

вого участка сбросного канала КАЭС на глубине примерно 20 см от поверхности воды (рис. 1). Материал был помещен в пластиковые контейнеры с герметичной крышкой, предварительно подготовленные в соответствии с ГОСТ 31861-2012. При помощи навигатора “Garmin 78s” определены координаты места отбора: 67.461667°, 32.434444°.

Пробы воды консервировали добавлением перекиси водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (конц.) из расчета 10 мл кислоты на 1 л воды непосредственно после доставки в лабораторию, примерно через один час. Далее пробы воды и фитомассы (рдеста злаколистного – *Potamogeton gramineus* L., урути очередноцветковой – *Myriophyllum alterniflorum* DC. и водного мха фонтиналиса – *Fontinalis antipyretica* Hedw.) хранили в соответствии с ГОСТ 31861-2012 в пластиковых контейнерах при температуре 4°C.

Растения при подготовке воздушно-сухой пробы сначала промывали деионированной водой, затем двухступенчато сушили до постоянной массы при 65 и 105°C, перетирали в агатовой ступке и упаковывали в пакеты из кальки, которые хранили в сухом, защищенном от света месте.

Навески проб растений 40–80 мг помещали в полипропиленовые пробирки с завинчивающимися крышками, добавляли смесь из перегнанных концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 1 (суммарный объем кислот 30 мл) и выдерживали 15 ч на водяной бане при 95°C. Затем добавляли 1 мл перегнанной фторводородной кислоты и продолжали разложение при этой же температуре в течение 3–5 ч. После полного растворения проб добавляли 5 капель пероксида водорода для комплексообразования и подавления гидролиза поливалентных металлов.

ИСП-МС анализ воды сбросного канала КАС водных растений проводили на масс-спектрометре “ELAN 9000” (PerkinElmer, США) в Центре коллективного пользования физико-химических методов анализа природных сред и биологических объектов Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. Настройками масс-спектрометра устанавливали уровень оксидных и двухзарядных ионов не более 2.6–2.8%, что существенно снижало полиатомные и изобарные спектральные помехи. Дополнительно для корректировки изобарных спектральных наложений использовали математическую коррекцию с учетом природной распространенности изотопов, так, как это описано в инструкции пользователя масс-спектрометра, прилагаемой к прибору.

Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные мультиэлементные растворы “Multi-element ICP-MS Calibration Std” (PerkinElmer, США) 68A Solution A, содержащий Ni, Cu, Cr, Sr, Zn, Pb, Mn, Cd, Co, Al, Li, B, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb,

**Таблица 1.** Некоторые гидрохимические характеристики вод сбросного канала КАЭС (2011–2016 гг.) в сравнении с региональными “фоновыми” значениями

Показатель	Гидрохимические характеристики		“Фоновые” гидрохимические характеристики
	водозабор	сбросной канал	
pH	7.12–7.39	7.25–7.45	6.80
Щелочность, мэкв · дм <sup>-3</sup>	296–309	299–328	307
Общий органический углерод (ТОС), мг · дм <sup>-3</sup>	3.4–4.1	3.6–4.1	5.00
Перманганатная окисляемость (COD Mn), мг · дм <sup>-3</sup>	2.49–3.32	2.74–2.87	4.50
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мкг · дм <sup>-3</sup>	1–3	1–4	0.80
N общ, мкг · дм <sup>-3</sup>	117–181	156–205	130.0
Цветность, ° (Pt-Co)	8–11	8–16	21
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг · дм <sup>-3</sup>	8.7–11.9	8.0–12.5	2.0
Cl <sup>-</sup> , мг · дм <sup>-3</sup>	1.8–2.9	1.7–3.2	1.60

Lu, Y, Ba, As, V, Cs, Bi, Be, Rb, Mg, Na, K в концентрации 10 мг · дм<sup>-3</sup> и 68A Solution B, содержащий Sb, Sn, и Ti в концентрации 10 мг · дм<sup>-3</sup>, моноэлементные растворы Fe и Ca с концентрацией 50 мг · дм<sup>-3</sup>, приготовленные из ГСО 7835-2000 и ГСО 7682-99 соответственно. При построении градуировочной зависимости для определения фосфора использовали ГСО 7018-93 фосфат-ионов. Аликвоты отбирали автоматическими дозаторами “ВЮНИТ” с использованием одноразовых наконечников.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ воды проводили, руководствуясь ГОСТ Р 56219-2014 (ИСО 17294-2:2003) “Вода. Определение содержания 62 элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой”. Пробы воды анализировали на микрокомпонентный без разбавления, учитывая аналитический сигнал, полученный при пропускинии через систему ввода образца высокочистого аргона в качестве контрольной (холостой) пробы. Для определения макрокомпонентов пробу воды разбавляли в соотношении 1 : 50–1 : 5 2% перегнанной азотной кислотой, которая являлась контрольной пробой. Рабочие растворы проб водных растений после разложения разбавляли 2% перегнанной азотной кислотой (ос. ч.) в соотношении 1 : 50–1 : 15. Контрольная проба в этом случае – раствор кислот разложения, прошедших такую же процедуру пробоподготовки, как и пробы растений, разбавленный в таком же соотношении 2% перегнанной азотной кислотой (ос. ч.), как и пробы растений. Для контроля качества количественного элементного анализа использовали стандартный образец состава элодеи канадской ГСО 8921-2007 (ЭК-1, СО КООМЕТ 0065-2008-RU),

прошедший процедуру разложения и разбавления одновременно с исследуемыми образцами водной растительности.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предыдущими исследованиями (Моисеенко и др., 2002; Сандимиров и др., 2017; Денисов и др., 2017) показано, что качество вод сбросного канала КАЭС во многом определяется перекачкой вод из более загрязненного плеса Йокостровская Имандра, которая после технологического цикла АЭС сбрасывается в губу Молочную (Денисов и др., 2017). Воды канала характеризуются слабощелочными значениями pH, содержание органического вещества менее фоновых показателей. Последствия антропогенного загрязнения выражаются в повышенных концентрациях сульфатов, хлоридов и биогенных элементов – фосфатов и общего азота, которые поступают в составе сбросов промышленных предприятий в плесы Большая и Йокостровская Имандра (табл. 1).

Впервые сделан подробный элементный анализ водной растительности сбросного канала КАЭС (43 элемента). Полученные результаты позволили проследить, какие элементы наиболее активно усваиваются растениями, а к каким они относительно толерантны. Результаты ИСП-МС анализа представлены в табл. 2 и 3.

Элементный состав воды сбросного канала КАЭС по результатам ИСП-МС анализа удовлетворял требованиям по уровню ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, для водных объектов рыбохозяйственного значения исключение составляла концентрация меди (превышение в 3 раза), что объясняется относительной близостью к

**Таблица 2.** Соответствие проб воды сбросного канала КАЭС региональным “фоновым” показателям

Элемент	Концентрация, мкг · дм <sup>-3</sup>	“Фон”, мкг · дм <sup>-3</sup>	Элемент	Концентрация, мкг · дм <sup>-3</sup>	“Фон”, мкг · дм <sup>-3</sup>
Ni	3.36	<1	Tm	0.0010	—
Cu	3.15	<1	Yb	0.0076	—
Cr общ.	2.90	<2.5	Lu	0.0012	—
Sr	46.9	18	Y	0.012	—
Zn	3.49	2	Ba	7.28	—
Pb	0.077	<0.001	Sb	0.063	—
Mn	3.20	1.7	Sn	1.13	—
Cd	0.10	<0.5	As	10	<0.001
Co	0.038	<2	V	0.18	—
Li	0.67	—	Cs	0.010	—
B	12.9	—	Bi	<0.050	—
La	0.017	—	Be	0.031	—
Pr	0.0039	—	Rb	2.04	—
Nd	0.023	—	Al	8.22	5
Sm	0.0082	—	Fe общ.	17.9	197
Eu	0.0020	—	Ti	0.72	—
Gd	0.0091	—	Ca	6020	1750
Tb	0.0016	—	Mg	1420	640
Dy	0.0086	—	Na	7650	2650
Ho	0.0020	—	K	1470	460
Er	0.0055	—	P общ.	<50	6

АО “Кольской ГМК” и перекачиванием в канал вод из “грязного” плеса.

Химический состав растений был нормирован на состав воды, в которой они росли, и которая была их основной питательной средой, на рис. 2 приведены гистограммы нормированного состава.

Отношение концентрации элемента в растении к его концентрации в воде определял КБП ( $K_6$ ):

$$K_6 = C_{\text{растение}}/C_{\text{вода}}, \quad (1)$$

где  $K_6$  — коэффициент биологического поглощения,  $C_{\text{растение}}$  — концентрация элемента в растении, ppm,  $C_{\text{вода}}$  — концентрация элемента в воде, ppm.

Определено, что абсолютным лидером по концентрированию из воды в ткани растений является группа Al, Ti, Fe, Se. Наибольшая концентрация среди аналитов в воде была у Na, Ca, K и Mg. Однако, эти элементы, наряду с B, Sn, Cd, As аккумулировались растениями в меньшей степени. Концентрация этих элементов в растениях достигала значений на два-три порядка больше, чем в воде, тогда как у Al, Fe, Ti, Se — на пять-шесть порядков.

Способность растений аккумулировать одни элементы лучше, а другие хуже, можно объяснить физиологическими особенностями погружено-водных макрофитов, связанными с преобладающей над корневым питанием, долей их поглощения ассимиляционной поверхностью, проходящего по безбарьерному типу (Лычагина и др.,

1998; Куриленко, Осмоловская, 2007), и дальнейшей утилизацией/иммобилизацией их во внутриклеточных комплексах или апопласте. При этом накопление катионов металлов в тканях растений находится в корреляции с константой стойкости гуминовых комплексов этих металлов, что может свидетельствовать в пользу их “гуматного” пути поступления в растение, описанного в качестве ведущего для более эвтрофных регионов (Моисеенко, Яковлев, 1990). Однако, в условиях дефицита стока гуминовых кислот в воды оз. Имандры, выражающемся с пониженным содержанием органических соединений, характерном для субарктических регионов, возможны также иные пути поступления микроэлементов и тяжелых металлов в ткани растения, например, в виде гидроксидных и карбонат-ионов (Моисеенко и др., 2013).

Полученные результаты могут быть полезны для оценки физиологических особенностей жизнедеятельности изученных водных растений и оценки эффективности очистки растениями воды сбросного канала. Так, увеличенный, по сравнению с другими видами,  $K_6$  многих элементов (Al, Ti, Fe, PЗЭ, Pb, Cs, Be, Ba, Cr, Rb, Ni, Li, Sr, Mg, Ca) у фонтаналиса связан с гораздо большим сроком жизни филлома этого зимнезеленого мха, и следовательно, с гораздо большим сроком накопления. Для очистки пресных вод от меди и других тяжелых металлов результате их биоконцентрирования в растительных тканях наиболее перспективны рдест и уруть, в меньшей степени —

**Таблица 3.** Результаты ИСП-МС анализа проб водной растительности сбросного канала КАЭС

Элемент	Концентрация, мг/кг		
	фонтаналис	уруть	рдест
Ni	38.9 ± 1.1	23.3 ± 0.7	23.7 ± 0.7
Cu	46.8 ± 0.8	69.5 ± 1.2	78.3 ± 1.4
Cr общ.	67.8 ± 3.7	37.9 ± 2.1	20.7 ± 1.1
Sr	199 ± 5	144 ± 3	132 ± 3
Zn	49.8 ± 1.4	58.6 ± 1.7	55.7 ± 1.6
Pb	5.53 ± 0.53	4.16 ± 0.40	2.50 ± 0.20
Mn	434 ± 17	383 ± 15	358 ± 14
Cd	0.225 ± 0.023	0.288 ± 0.029	0.252 ± 0.025
Co	6.99 ± 0.45	4.42 ± 0.29	2.71 ± 0.18
Li	6.14 ± 0.40	3.77 ± 0.25	1.90 ± 0.12
B	4.20 ± 0.10	14.8 ± 0.5	14.4 ± 0.5
La	7.17 ± 0.11	5.37 ± 0.08	5.00 ± 0.10
Ce	12.4 ± 0.5	7.83 ± 0.34	7.09 ± 0.31
Pr	1.81 ± 0.08	1.20 ± 0.10	1.15 ± 0.05
Nd	6.66 ± 0.22	4.50 ± 0.10	4.11 ± 0.14
Sm	1.30 ± 0.10	0.856 ± 0.021	0.814 ± 0.020
Eu	0.392 ± 0.021	0.265 ± 0.014	0.200 ± 0.011
Gd	1.47 ± 0.11	0.993 ± 0.074	0.872 ± 0.065
Tb	0.198 ± 0.028	0.114 ± 0.016	0.122 ± 0.018
Dy	1.14 ± 0.090	0.754 ± 0.060	0.642 ± 0.051
Ho	0.245 ± 0.015	0.157 ± 0.010	0.144 ± 0.009
Er	0.686 ± 0.037	0.438 ± 0.022	0.340 ± 0.020
Tm	0.122 ± 0.015	0.0752 ± 0.0094	0.0568 ± 0.0071
Yb	0.682 ± 0.018	0.466 ± 0.012	0.304 ± 0.008
Lu	0.112 ± 0.012	0.082 ± 0.008	0.0547 ± 0.006
Y	6.52 ± 0.28	4.11 ± 0.17	2.76 ± 0.12
Ba	196 ± 4	122 ± 2	68.2 ± 1.4
Sb	0.157 ± 0.027	0.153 ± 0.026	0.202 ± 0.041
Sn	0.997 ± 0.057	0.952 ± 0.050	0.905 ± 0.045
As	14.7 ± 0.4	24.2 ± 0.6	35.3 ± 0.9
Cs	0.425 ± 0.039	0.287 ± 0.026	0.181 ± 0.017
Bi	0.0336 ± 0.0034	0.0195 ± 0.0020	0.0527 ± 0.0053
Be	1.01 ± 0.13	0.100 ± 0.013	0.384 ± 0.048
Rb	31.8 ± 0.7	14.0 ± 0.3	15.4 ± 0.3
V	101 ± 5	133 ± 7	195 ± 9
		г/кг	
Al	27.5 ± 0.3	14.7 ± 0.1	7.48 ± 0.07
Fe общ.	20.7 ± 0.2	11.5 ± 0.1	8.36 ± 0.06
Ti	1.24 ± 0.05	0.776 ± 0.032	0.274 ± 0.011
Ca	19.1 ± 1.0	13.1 ± 0.5	11.6 ± 0.4
Mg	6.01 ± 0.10	4.46 ± 0.07	3.13 ± 0.05
Na	13.4 ± 0.4	9.42 ± 0.27	3.89 ± 0.11
K	21.6 ± 0.1	4.77 ± 0.03	21.7 ± 0.1
P общ.	1.23 ± 0.06	2.42 ± 0.12	2.30 ± 0.11

фонтаналис. Это имеет региональное значение при работах по индикации и биоочистке загрязнений предприятиями Кольской ГМК водного бассейна оз. Имандра и других водных объектов.

Сравнение результатов (Фомина и др., 2016) с данными, полученными в результате наших исследований (табл. 4), показало, что в сбросном канале КАЭС содержание железа на 3 порядка, цветных металлов и цинка на 2 порядка, кадмия

на 1 порядок больше, чем в Волгоградском водохранилище.

Это может быть связано с деятельностью АО Кольской ГМК и поступлением загрязненных вод в водный бассейн озера Имандра, к которому относится канал КАЭС. Результаты анализа макрофитов канала КАЭС подтвердили предложенный авторами (Фомина и др., 2016) ряд уменьшения накопления в водных растениях тяжелых металлов  $Fe^{2, 3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ .

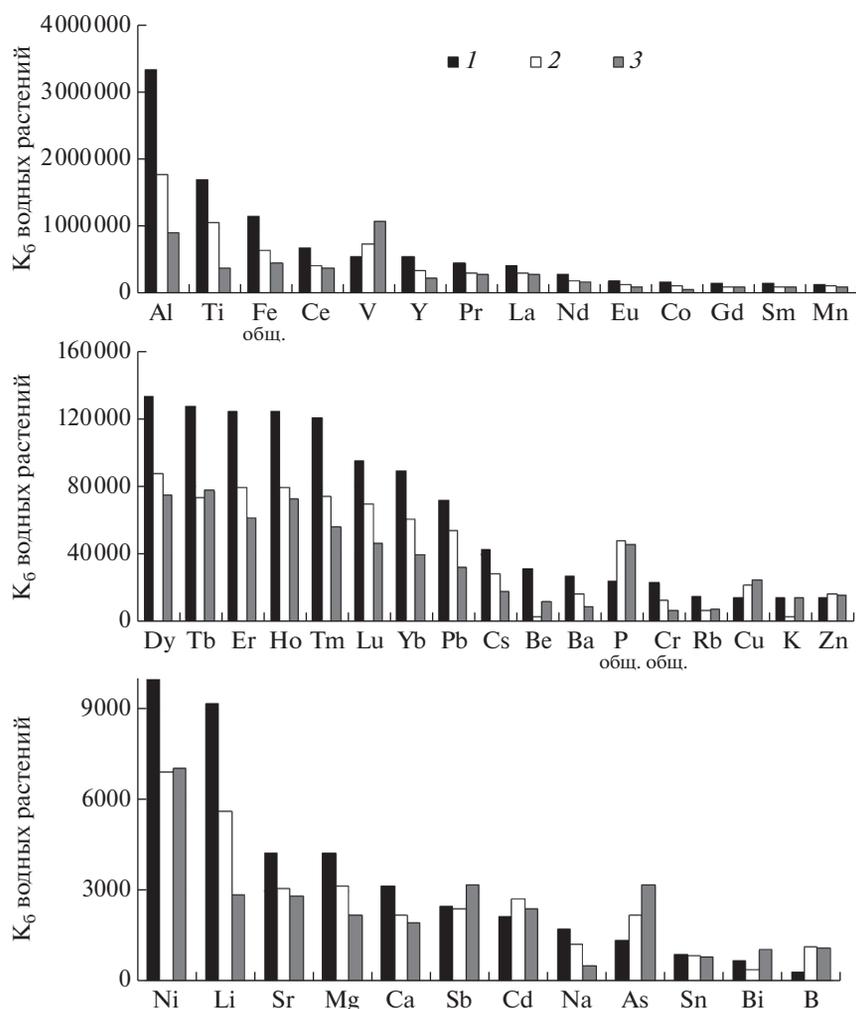


Рис. 2.  $K_6$  растений сбросного канала КАЭС в порядке убывания концентрации элементов. 1 – фонтаналис, 2 – уруть, 3 – рдест.

Работа (Волков, 2016) приводит сведения по изменению величины константы устойчивости гуминовых комплексов РЗЭ при увеличении их порядкового номера (рис. 3). Видно, что устойчивость комплексов тяжелых РЗЭ существенно превышает устойчивость комплексов легких РЗЭ.

На рис. 4 показано изменение  $K_6$  в ряду РЗЭ, определенных в макрофитах сбросного канала КАЭС. Видно, что неоспоримое преимущество в накоплении РЗЭ в растениях имеет их легкая группа, что соответствует изменению константы комплексообразования РЗЭ с ГК и, соответ-

Таблица 4. Сопоставление полученных результатов состава урути и рдеста с литературными данными

Элемент	Концентрация, мг/кг			
	Уруть		Рдест	
	волгоградское водохранилище, с. Квасниковка, 2015 г.*	сбросной канал КАЭС, 2019 г.	волгоградское водохранилище, с. Квасниковка, 2015 г.*	сбросной канал КАЭС, 2019 г.
Fe	$38 \pm 2.5$	$11.5 \times 10^3 \pm 0.1 \times 10^3$	$30 \pm 1.5$	$8.36 \times 10^3 \pm 0.06 \times 10^3$
Cu	$0.72 \pm 0.062$	$69.5 \pm 1.2$	$0.76 \pm 0.088$	$78.3 \pm 1.4$
Zn	$0.57 \pm 0.038$	$58.6 \pm 1.7$	$0.58 \pm 0.055$	$55.7 \pm 1.6$
Co	$0.063 \pm 0.006$	$4.42 \pm 0.29$	$0.068 \pm 0.004$	$2.71 \pm 0.18$
Cd	$0.052 \pm 0.005$	$0.288 \pm 0.029$	$0.087 \pm 0.006$	$0.252 \pm 0.025$

\* – (Фомина и др., 2016).

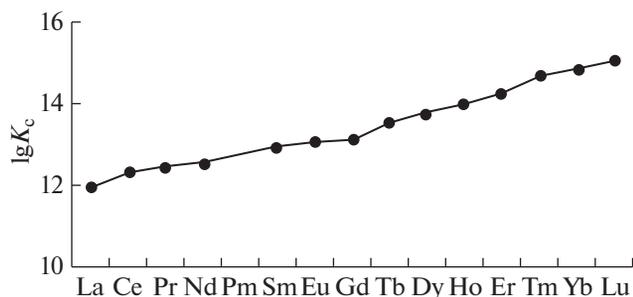


Рис. 3. Диаграмма устойчивости комплексов РЗЭ(III) – ГК.

щения Si(IV)–Ce(IV) и Ca(II)–Eu(II) в тканях и клетках растений.

Результаты, свидетельствующие о накоплении в водных растениях лантана, церия и празеодима хорошо согласуются с литературными данными для макрофитов Иваньковского водохранилища (Гришанцева и др., 2017), где авторы описали накопление этих элементов в маннике водном и рдесте пронзеннолистном. Отличие в том, что  $K_6$  в сбросном канале КАЭС на несколько порядков больше. Это подтверждает распространение потока из плеса Большая Имандра, куда поступают стоки апатитового производства с повышенным содержанием редких земель. Кроме того, тепловодная среда сбросного канала в период более длительной инсоляции в полярных широтах стимулирует активную элементную биоаккумуляцию, что может быть отмечено, как модельная

ственно, с устойчивостью комплексов. Наличие максимума у церия и европия может быть объяснено геоэкологическими процессами фракционирования РЗЭ в результате изоморфного заме-

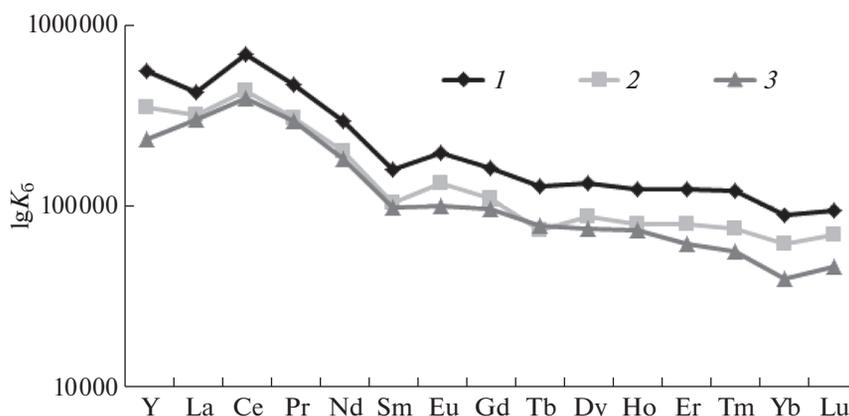


Рис. 4.  $K_6$  растений сбросного канала КАЭС в порядке убывания ионного радиуса РЗЭ. 1 – фонтиналис, 2 – уруть, 3 – рдест.

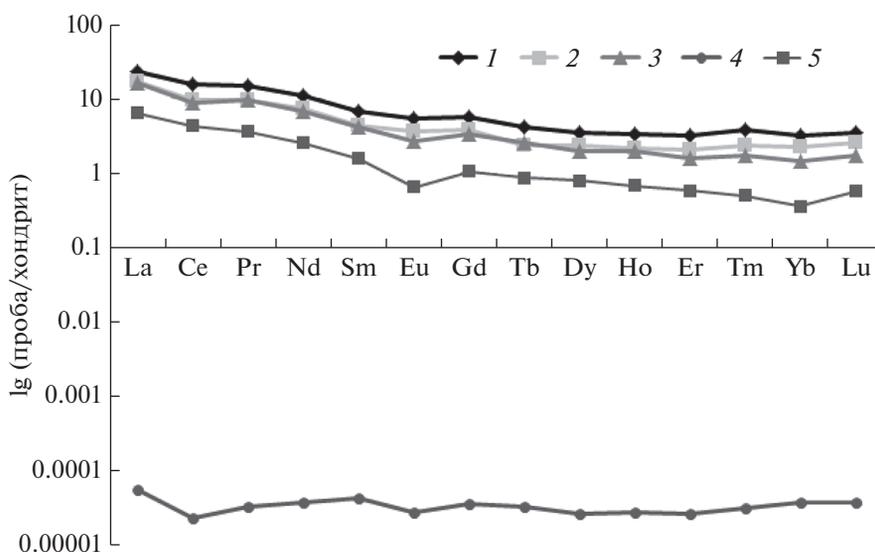


Рис. 5. Распределение РЗЭ, нормированное на состав хондрита C1 в порядке убывания ионного радиуса. 1 – фонтиналис, 2 – уруть, 3 – рдест, 4 – вода КАЭС, 5 – ГСО 8921-2007 (ЭК-1, СО КООМЕТ 0065-2008-RU).

**Таблица 5.** Результаты анализа и аттестованные значения элементного состава стандартного образца элодеи канадской ГСО 8921-2007 (ЭК-1, СО КООМЕТ 0065-2008-RU)

Элемент	Массовая доля, мг/кг			
	найдено	абс. откл. результата анализа	аттестовано	абс. откл. по сертификату ГСО
Ba	74.7	1.5	78	7
Ce	3.46	0.15	3.4	0.3
Co	1.54	0.10	1.5	0.1
Cr	5.43	0.30	5.1	0.5
Cs	0.109	0.010	0.108	0.008
Cu	11.5	0.2	11.2	0.4
Eu	0.048	0.005	0.047	0.008
La	1.98	0.03	2.05	0.14
Li	1.53	0.10	1.44	0.18
Lu	0.0185	0.0010	0.019	0.003
Nd	1.51	0.05	1.59	0.17
Ni	3.41	0.10	3.7	0.4
Rb	3.22	0.07	3.5	0.3
Sm	0.31	0.08	0.31	0.03
Sr	174	4	174	9
Tb	0.041	0.003	0.041	0.005
Ti	77.6	3.2	77	14
V	4.1	0.2	3.8	0.4
Yb	0.074	0.001	0.074	0.006
Zn	21.0	0.6	20.6	1.4
			Массовая доля, %	
Al	0.110	0.001	0.099	0.012
Ca	2.89	0.10	2.80	0.17
Fe	0.26	0.002	0.26	0.01
K	3.30	0.02	3.22	0.16
Mg	0.31	0.005	0.32	0.02
Mn	0.051	0.002	0.052	0.003
Na	0.71	0.02	0.69	0.05
P	0.21	0.01	0.24	0.03
B	32.0	1.0	33	10
Be	0.08	0.01	0.07	–
Bi	0.030	0.003	0.023	–
Cd	0.10	0.01	0.10	0.02
Dy	0.25	0.02	0.36	0.13
Er	0.12	0.01	0.13	0.02
Gd	0.27	0.02	0.35	0.08
Ho	0.049	0.003	0.047	0.008
			Массовая доля, мг/кг	
	найдено	абс. откл. результата анализа	ориентировочное значение по сертификату на ГСО	абс. откл. ориентировочного значения
Pb	1.04	0.10	1.1	0.1
Pr	0.44	0.02	0.42	–
Sb	0.10	0.03	0.08	0.02
Sn	0.19	0.03	0.12	–
Tm	0.016	0.002	0.021	0.007
Y	1.18	0.05	1.3	–

особенность поведения водных растений в условиях потепления арктического климата.

Опубликован ряд работ по оценке распространения и геохимическому фракционирования РЗЭ в природных водах (Люо, Вугне, 2004; Дубинин,

2006). Таких данных по водным экосистемам Кольского севера крайне мало (Моисеенко 2002; Моисеенко и др., 2013). Полученные нами данные восполняют этот пробел. На рис. 5 показано распределение РЗЭ в воде сбросного канала КА-

ЭС и в произрастающей в нем урути, рдесте и фонтиналисе, нормированном на состав хондрита C1 (McDonough, Sun, 1995).

Видно, что распределение РЗЭ в воде имеет тренд, близкий к хондритовому, но имеются незначительные цериевая и европиевая отрицательные аномалии. Эти аномалии заметны у рдеста и сглажены у урути и фонтиналиса. В силу меньшей константы устойчивости комплексных форм легких РЗЭ по сравнению с тяжелыми, содержание легких РЗЭ в исследованных нами водных растениях характеризуется более значительным наклоном распределения в области от La до Sm. Для тяжелых РЗЭ от Dy до Lu тренд распределения приближается к водному. Здесь же, на рисунке, приведено распределение РЗЭ, полученное по результатам анализа ГСО 8921-2007 (ЭК-1) элодеи канадской. Видно, что это распределение так же имеет наклон и концентрация легких РЗЭ преобладает над тяжелыми. Общий тренд нормированных на хондрит РЗЭ-распределений в исследованных водных растениях и в ГСО элодеи канадской очень схожи, основное отличие в более значительной концентрации РЗЭ в макрофитах сбросного канала КАЭС по сравнению с элодеей. Распределение РЗЭ у элодеи имеет заметную отрицательную европиевую аномалию, а цериевая практически отсутствует. Данные по распределению РЗЭ, нормированному на состав хондрита водных растений и их сравнение с распределением в водах ранее в литературе не приводились, поэтому приведенные результаты могут быть положены в основу нового направления исследований по геоэкологической оценке фракционирования РЗЭ в аквасистемах. Такие распределения используют в геохимической практике для изучения миграции РЗЭ и протекания обменных процессов, например, между минералами, между корой и мантией, в гидрогеохимии — для оценки фракционирования РЗЭ вследствие дифференциации веществ в воде в целом, а построение такого распределения для объекта живой природы — высших водных растений, подчеркивает тесную взаимосвязь живой и неживой природы.

Оценка качества проведенного ИСП-МС анализа исследованных растений проведена по результатам анализа стандартного образца состава элодеи канадской ГСО 8921-2007 (ЭК-1, СО КООМЕТ 0065-2008-RU), табл. 5.

Отклонения полученных результатов от аттестованных значений характеризовали погрешность определений и находились в допустимом диапазоне по уровню погрешностей, приведенных в аттестате СО.

Данные по распределению РЗЭ в воде сбросного канала КАЭС могут быть использованы для установления регионального геохимического фона РЗЭ в компонентах аквальной экосистемы

озера Имандра, гидросферного объекта Арктической климатической зоны, а так же для мониторингового прослеживания изменения химического состава природных водных сред Кольского полуострова в связи с повышенной антропогенной нагрузкой.

## ВЫВОДЫ

1. Определен максимально полный элементный состав воды и водной растительности сбросного канала КАЭС. Состав воды удовлетворял требованиям по уровню ПДК в водах водных объектов рыбохозяйственного значения, кроме концентрации меди, выявлено соответствие требованиям по уровню ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

2. Установлен коэффициент биологического поглощения химических элементов для урути, рдеста и фонтиналиса. Больше всего исследованные водные растения концентрируют Al, Ti, Fe, Ce, V, Y, Pr и La. В тепловодных водах сбросного канала элементная биоаккумуляция протекает существенно активнее,  $K_b$  на порядки превышает данные для обычных природных водоемов.

3. Показана корреляция накопления катионов металлов в тканях растений с константой стойкости гуминовых комплексов этих металлов. Предположено, что определяющим фактором при накоплении в растениях химических элементов является их поглощение в виде гуматных комплексов. Возможны другие пути поступления микроэлементов и тяжелых металлов в ткани растения, например, в виде гидроксидных и карбонат-ионов.

4. Впервые геохимические распределения РЗЭ, нормированные на состав хондрита, получены для урути, рдеста и фонтиналиса. Проведено их сравнение с распределением в воде произрастания растений. Результаты могут быть положены в основу нового направления исследований по геоэкологической оценке фракционирования РЗЭ в аквасистеме оз. Имандра.

*Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0045 и частично поддержана из средств грантов РФФИ №№ 18-05-60125 и 18-05-00142.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балашов Ю.А. (1976) *Геохимия редкоземельных элементов*. М.: Наука, 267 с.
- Баренбойм Г.М., Авандеева О.П. (2014) Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты). *Вода: химия и экология*. 71(5), 42-55.
- Бражная И.Э. (2012) Исследование безопасности и минерального состава дикорастущего сырья Кольского полуострова. *Вестник МГТУ*. 15(1), 11-14.
- Васильева Е.И., Шабанова Е.В., Суслопарова В.Е., Манохина С.Н. (2014) Оценивание согласованности китайских и российских стандартных образцов расте-

- ний по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Современные методы анализа веществ и материалов. *Масс-спектрометрия*. **3**, 24–32.
- Волков И.В. (2016) Реакции микроэлементов с гуминовыми кислотами как основа сорбционной дезактивации и очистки техногенных отходов. Дис. ... канд. химических наук. Екатеринбург. ФГБУН Институт химии твердого тела УрОРАН, 164 с.
- Гришанцева Е.С., Бычков А.Ю., Шурупова С.А., Федорова Л.П. (2017) Биогеохимические особенности накопления редкоземельных элементов макрофитами Иваньковского водохранилища. *Гидробиология. Труды Карельского научного центра РАН*. **3**, 55–64.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015) Изменение концентраций никеля и меди в поверхностных слоях донных отложений оз. Имандра за последние полвека. *Вестник МГТУ*. **18(2)**, 307–321.
- Даувальтер В.А., Терентьев П.М. (2018) Аккумуляция тяжелых металлов в донных отложениях и органах и тканях сига (*Coregonus lavaretus*) озера Имандра. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. **15**, 445–448.
- Денисов Д.Б., Валькова С.А., Терентьев П.М., Сандимиров С.С., Вандыш О.И. (2017) Современное состояние экосистемы оз. Имандра в зоне влияния Кольской АЭС (Мурманская область). *Вода: химия и экология*. **6**, 41–51.
- Дубинин А.В. (2006) *Геохимия редкоземельных элементов в океане*. М.: Наука, 360 с.
- Елисеева О.В., Елисеев А.Ф. (2011) Содержание некоторых микроэлементов в вегетативных органах редьки (*raphanussativus* l.). *Известия ТСХА*. **2**, 59–68.
- Ефремов А.Н., Иминова Д.Е., Алехина Е.А., Дюсембаев С.Т. (2017) Содержание химических элементов в фитомассе некоторых представителей семейства hydrocharitaceae. *Химия растительного сырья*. **1**, 107–111.
- Иванов В.В. (1997) *Экологическая геохимия элементов: в 6 кн., справочник / Ред. Э. К. Буренков*. М.: Недра, 607 с.
- Колесников Л.Е., Павлова М.Н., Колесникова Ю.Р. (2014) Биохимический состав зерна у устойчивых и восприимчивых к бурой ржавчине сортов яровой мягкой пшеницы. *Известия СПбГАУ*. **36**, 46–49.
- Колесников Л.Е. (2014) Внутривидовая изменчивость элементного состава яровой мягкой пшеницы и ее связь с урожайностью и повреждением листьев вредителями. *Биосфера*. **6(4)**, 359–364.
- Комулайнен С.Ф., Морозов А.К. (2010) Динамика тяжелых металлов в фитоперифитоне малых рек Кольского полуострова. *Водные ресурсы*. **37(6)**, 752–756.
- Кузьминова О.В. (2015) Оценка степени загрязнения тяжелыми металлами компонентов природной среды г. Свирска (Иркутская область). *Известия Иркутского государственного университета Серия “Биология. Экология”*. **11**, 81–92.
- Куриленко В.В., Осмоловская Н.Г. (2007) Биоиндикаторная роль высших растений при диагностике загрязнений водных экосистем на примере малых водоемов г. Санкт-Петербурга. *Водные ресурсы*. **34(6)**, 757–764.
- Лычагина Н.Ю., Касимов Н.С., Лычагин М.Ю. (1998) Биогеохимия макрофитов дельты Волги. *Геология Прикаспия*. **4**, 83 с.
- Моисеенко Т.И., Яковлев В.А. (1990) *Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера*. Л.: Наука, 221 с.
- Моисеенко Т.И. (2002) *Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра*. М.: Наука, 403 с.
- Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. (2013) Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава. *Водные ресурсы*. **4**, 375–385.
- Сандимиров С.С., Кудрявцева Л.П., Петрова О.В. (2017) Современное состояние гидрохимических показателей южных плесов озера Имандра. *Вода: химия и экология*. **2**, 9–19.
- Сорокина И.О. (2012) Свинец в ландшафтах г. Улан-Батор (Монголия). *Аридные экосистемы*. **18(1)**, 81–89.
- Ткаченко А.В. (2015) Определение тяжелых металлов в фитомассе и метод ее утилизации. *Научный журн. КубГАУ*. **106(02)**, 57–69.
- Фомина А.А., Тихомирова Е.И., Кораблева А.И. (2016) Анализ содержания тяжелых металлов в высших водных растениях Волгоградского водохранилища. *Известия Самарского научного центра РАН*. **18(2)**, 822–826.
- Щукарев А.С. (1970–1974) Неорганическая химия. Л.: Высшая школа, 360 с.
- Chua H. (1998) Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China. *The Science of the Total Environment*. **214**, 79–85.
- Fritioff Å., Kautsky L., Greger M. (2005) Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants. *Environmental Pollution*. **133(2)**, 265–274.
- Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Terentjev P.M., Kashulin A.N. (2017) Selected aspects of the current state of freshwater resources in the Murmansk Region, Russia. *Science and Health*. **52(9)**, 921–929.
- Luo, Y.-R., Byrne R.H. (2004) Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **68**, 691–699.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.
- Sonke J.E. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding model V. *Environmental Science & Technology*. **40**, 7481–7487.
- Sonke J.E., Salters J.M. (2006) Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 1495–1506.
- Tang J., Johannesson K.H. (2003) Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**, 2321–2339.