

УДК 550.47:550.424.6

## ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ, МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В ЛИШАЙНИКАХ АРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Кропачева Марья Юрьевна<sup>1</sup>,  
marya@igm.nsc.ru

Восель Юлия Сергеевна<sup>1</sup>,  
vosel@igm.nsc.ru

Мезина Ксения Александровна<sup>1</sup>,  
mezinaka@igm.nsc.ru

Белянин Дмитрий Константинович<sup>1</sup>,  
bel@igm.nsc.ru

Мельгунов Михаил Сергеевич<sup>1</sup>,  
mike@igm.nsc.ru

Макарова Ирина Владимировна<sup>1</sup>,  
makarova@igm.nsc.ru

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3.

**Актуальность** исследования обусловлена началом активного промышленного освоения арктических территорий России. Для корректной оценки техногенного воздействия необходимо знать региональные уровни геохимического фона, а также пути атмосферного переноса вещества. Лишайники широко используются в качестве биоиндикаторов не только антропогенного загрязнения, но и значимых природных процессов, к примеру, локального или глобального атмосферных переносов и биогеохимических процессов перераспределения элементов.

**Цель:** определить содержания микро- и макроэлементов (Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba, La, Ce, Eu, Pb, Nb, Mo, Nd, Hf, Ta, W, Th, U, Sn, REE), природных и искусственных изотопов (<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs) в лишайниках, а также их распределение между фракциями биомассы.

**Объекты:** лишайники из лесотундры арктической зоны Западной Сибири: Ямало-Ненецкий Автономный округ, район Нового Уренгоя.

**Методы:** фракционирование биомассы лишайника с выделением четырех фракций; определение стабильных элементов – ИСП-АЭС и ИСП-МС; определение природных и искусственных изотопов – гамма-спектрометрия с использованием колодезного детектора.

**Результаты.** Содержания микро- и макроэлементов в лишайниках не показывают наличие значительного антропогенного воздействия. Все изученные элементы распределяются на две большие группы по характерным признакам распределения по фракциям биомассы лишайника. В первой группе элементы прочно связываются с биомассой лишайника за счет механического захвата частиц пыли из атмосферных выпадений. Элементы из второй группы испытывают физико-химическое воздействие со стороны лишайника и в различной степени распределяются по всем фракциям биомассы лишайника.

### Ключевые слова:

<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs, микроэлементы, лишайники, SET, атмосферные выпадения, Арктика

### Введение

Использование лишайников в качестве индикаторов качества воздуха практикуется с середины XIX в. [1]. С тех пор исследования атмосферных выпадений с помощью лишайников широко распространены по всем климатическим зонам: Европа [2–7], Северная Америка [8, 9], Шри-Ланка [9], Западная и Восточная Сибирь [9, 10], Южная Африка [11], Антарктика [12]. Наиболее важны такие исследования в полярных областях. Полярные экосистемы сравнительно бедны компонентами, а лишайники являются важнейшей их составляющей, представленной повсеместно, что позволяет соотносить полученные данные из различных регионов. Помимо проблемы биоиндикации атмосферных выпадений различной локализации [7, 13–16], исследования охватывают широкий спектр вопросов:

использование изотопных соотношений для выяснения путей переноса атмосферных загрязнений [17, 18], геохимия лишайников [19, 20], аккумуляция лишайниками химических элементов и неорганических соединений – ртути [1, 21], тяжелых металлов [22, 23], REE и микроэлементов [24], органических веществ [25]; антропогенное воздействие от освоения недр [25–28]; переход тяжелых металлов, органических соединений и изотопов по пищевым цепочкам полярных экосистем [29–31]; содержания изотопов в полярных лишайниках и оценка их радиоактивного загрязнения [31–38].

Важным с геохимической и экологической точек зрения представляется прогнозирование дальнейших путей миграции поглощенных лишайниками элементов: накопление в процессе биоаккумуляции и даль-

нейший переход по трофическим путям или переход в связанное/легкоподвижное состояние при отмирании биомассы; осаждение на биомассе в неизменном виде за счет механической сорбции и освобождение в неизменном виде при отмирании биомассы или смыв с биомассы в результате осадков. Методика ступенчатого выщелачивания биомассы (sequential elution technique, SET) разработана как инструмент для исследований атмосферного загрязнения тяжелыми металлами. Она широко применяется на различных природных планшетах, в том числе и на лишайниках [39–41]. Применение этой методики позволяет разделять фракцию, сорбированную на поверхности, и фракцию, связанную с биологическим концентрированием [42].

Представленные результаты являются частью исследования атмосферного переноса вещества в Арктической части России [43–46].

#### Объекты и методы

##### Проботбор

Экспедиционные работы проводились в сентябре–октябре 2019 г. в Ямало-Ненецком Автономном округе в районе Нового Уренгоя. Отбор двух большеобъемных проб лишайника вида кладония оленья (*Cladonia rangiferina* L.) производился в точке с координатами N 65°36'17.4" E 73°55'44.3". Мы отбирали лишайник целиком на всю толщину таллома, с площади 1 м<sup>2</sup>. Затем мы укладывали слои лишайника в чистые контейнеры таким образом, чтобы дерновые части соседних слоев лежали навстречу друг другу. Листы фильтровальной бумаги, смоченной дистиллированной водой, укладывались на дно контейнера, между дерновыми частями двух слоев и под крышку контейнера, после чего тот плотно закрывался. Подобная упаковка большеобъемной пробы позволяла сохранить пробу лишайника в живом и влажном состоянии, обеспечивая таким образом ненарушенность биомассы перед началом фракционирования, причем на протяжении достаточно длительного времени: от 1–2 недель (без заморозки) до нескольких месяцев (с заморозкой при –10–15 °С).

В лабораторных условиях отделялась верхняя половина таллома, не затронутая процессами разложения. Таллом очищался от крупного растительного мусора, измельчался на кусочки объемом 0,5 см<sup>3</sup>, из которых тщательно убиралась хвоя, оказавшаяся внутри таллома в процессе его роста. Из очищенной биомассы выделялись навески по 100 г сырого веса: поскольку нам необходимо было изучить распределение не только микро- и макроэлементов, но и естественных и искусственных изотопов в биомассе планшета, масса навески была значительно увеличена [47] по сравнению с обычными 5–10 г [48–51].

##### Фракционирование биомассы

В нашем эксперименте предполагалось выделение следующих фракций: фракция 0 (элементы, сорбированные на пылевых частицах, не успевшие связаться с биомассой); фракция 1 (элементы из межклеточного пространства и связанные с внешней стороной кле-

точных стенок); фракция 2 (элементы, связанные с внутренними поверхностями цитоплазматических мембран и/или растворенные внутри клетки); фракция 3 (элементы, прочно связанные в клеточной стенке и ассоциированных с ней структурах, и твердый остаток, в который входят нерастворимые элементы и кристаллические отложения внутри клетки). Фракция 0 рассматривалась как несвязанная с биомассой и называлась смывом, фракции 1 и 2 – как слабо связанные с биомассой, фракция 3 – как прочно связанная с биомассой.

Фракция 0 выделялась промыванием образцов биомассы бидистиллированной водой в соотношении 1:10 в течение 30–60 секунд. Фракция 1 выделялась добавлением 0,1 М Na<sub>2</sub>EDTA к образцам биомассы в соотношении 1:10, время экстракции составляло 24 часа при периодическом встряхивании. После отделения раствора биомассу сушили до воздушно-сухого состояния. Фракция 2 выделялась промыванием 1 М HNO<sub>3</sub>, добавленной к образцам биомассы в соотношении 1:10, время экстракции 20 мин при перемешивании. После выделения фракций 1 и 2 образцы биомассы промывали бидистиллированной водой, которую затем объединяли с экстрагентами. Все растворы выпаривали до 25 мл и разлагали смесью HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub>. Оставшаяся после экстракции биомасса представляла собой фракцию 3; она озолялась в муфельной печи при температуре 450 °С с постепенным повышением температуры с шагом 50 °С.

##### Аналитические методы

Определение содержаний <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb и <sup>137</sup>Cs проводилось методом полупроводниковой гамма-спектрометрии с использованием HPGe колодезного детектора (GWL-220-15). Для определения радионуклидов использовались следующие спектральные линии: для <sup>7</sup>Be – 477 кэВ, эффективность регистрации 5–4 %; <sup>210</sup>Pb – 46,5 кэВ, эффективность регистрации 60 %; <sup>137</sup>Cs – 662 кэВ, эффективность регистрации 5–4 %. Предел обнаружения составил 0,02 Бк. Время измерения составляло от 3 до 24 часов и выбиралось таким образом, чтобы статистическая ошибка при определении площадей аналитических фотопиков не превышала 5 %.

Макро- и микроэлементы определяли двумя методами: твердые образцы – ICP-MS на приборе Agilent QQQ 8800 с реакционно-коллизонной ячейкой, диапазон определяемых концентраций 0,05–5·10<sup>4</sup> ppm, относительная ошибка измерения 25 %; растворы – ICP-AES на приборе iCap 6500 Duo (Thermo Scientific, США), диапазон определяемых концентраций 0,05–5·10<sup>4</sup> ppm, относительная ошибка измерения 15 %.

Для всех твердых образцов концентрация на сухой вес вычислялась из концентрации в золе. Средняя зольность валовых проб равна 0,006, проб 3 фракции – 0,002.

##### Результаты и обсуждение

Содержания элементов в валовой пробе и во фракции 3 представлены в табл. 1. Содержания стабильных элементов во всех валовых пробах и пробах

фракции 3 ниже полученных в других подобных исследованиях, например, для эпигейных лишайников из фоновых районов водосборного бассейна Белого моря [19] или лишайников из полярных областей Канады [24], и в основном ниже уровней кларков элементов для наземной растительности [52]. В ряде исследований делается вывод о наличии захваченных частиц в слоевище лишайников на основании сход-

ства соотношений Fe/Ti в лишайниках и горном материале [6]. Соотношение Fe/Ti для среднего состава литосферы равно 6,5, а ожидаемое соотношение для лишайников из незагрязненных территорий варьируется от 7,0±0,2 до 7,9±0,7 [6, 20]. Полученное нами соотношение Fe/Ti, равное 8,4, указывает на то, что на изученном участке заметного антропогенного воздействия не наблюдается.

Таблица 1. Концентрации элементов в лишайниках, ppm

Table 1. Elements concentration in lichen, ppm

	район Нового Уренгоя, ЯНАО Novy Urengoi area, YNAD		Водосборный бассейн Белого моря White Sea catchment area M±SD, n=25 [19]	Нунавут, Канада Nunavut, Canada M±SD, n=12 [24]	Кларк растительности суши Abundance of elements in terrestrial vegetation [52]
	валовая проба ± общая ошибка метода (критерий 2σ) bulk sample ± method total error (2σ criterion) (n=4)	3 фракция ± общая ошибка метода (критерий 2σ) 3 fraction ± method total error (2σ criterion) (n=8)			
Mg	185 ±28	16 ±2	241 ±84	–	700
Al	215 ±32	46 ±7	260 ±147	–	200
Si	831 ±125	163 ±24	–	–	1500
P	306 ±46	52 ±8	–	–	700
K	792 ±119	28 ±4	1000 ±248	3457 ±2086	3000
Ca	347 ±52	14 ±2	432 ±310	3865 ±2710	5000
Sc	3,8·10 <sup>-2</sup> ±0,6·10 <sup>-2</sup>	1,2·10 <sup>-2</sup> ±0,2·10 <sup>-2</sup>	–	0,51 ±0,64	–
Ti	16,7 ±2,5	4,0 ±0,6	13,5 ±8,7	–	n
V	0,43 ±0,07	0,08 ±0,01	1,12 ±1,09	5,51 ±7,36	n
Cr	0,78 ±0,12	0,19 ±0,03	35·10 <sup>-2</sup> ±22·10 <sup>-2</sup>	3,8 ±3,8	n·10 <sup>-1</sup>
Fe	140 ±21	19 ±3	167 ±80	1522 ±1764	200
Co	7,0·10 <sup>-2</sup> ±1,0·10 <sup>-2</sup>	2,2·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	7,1·10 <sup>-2</sup> ±5,4·10 <sup>-2</sup>	0,90 ±0,86	0,2
Ni	0,39 ±0,06	0,1 ±0,02	1,9 ±2,1	3,25 ±1,67	0,5
Cu	0,89 ±0,013	0,18 ±0,03	0,96 ±0,26	3,61 ±4,07	2
Zn	7,9 ±1,2	0,33 ±0,05	12,2 ±3,3	22 ±8	20
Sr	1,7 ±0,3	0,27 ±0,04	2,7 ±1,3	22,77 ±18,52	20
Y	0,11 ±0,02	3,7·10 <sup>-2</sup> ±0,6·10 <sup>-2</sup>	6,5·10 <sup>-2</sup> ±3,9·10 <sup>-2</sup>	0,81 ±0,73	0,3
Zr	0,93 ±0,14	0,22 ±0,03	0,45 ±0,39	–	3
Nb	4,8·10 <sup>-2</sup> ±0,7·10 <sup>-2</sup>	1,7·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	4,8·10 <sup>-2</sup> ±2,6·10 <sup>-2</sup>	–	–
Mo	2,0·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	6,2·10 <sup>-3</sup> ±0,9·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>-2</sup> ±2,6·10 <sup>-2</sup>	0,19 ±0,09	n·10 <sup>-1</sup>
Cd	9,8·10 <sup>-2</sup> ±1,5·10 <sup>-2</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup> ±0,2·10 <sup>-3</sup>	5,4·10 <sup>-2</sup> ±2,5·10 <sup>-2</sup>	0,15 ±0,07	n·10 <sup>-3</sup>
Sn	8,8·10 <sup>-2</sup> ±1,3·10 <sup>-2</sup>	3,1·10 <sup>-2</sup> ±0,5·10 <sup>-2</sup>	–	–	n·10 <sup>-1</sup>
Ba	4,4 ±0,7	0,61 ±0,09	3,1 ±1,9	82,28 ±84,21	n·10
La	0,12 ±0,02	2,7·10 <sup>-2</sup> ±0,4·10 <sup>-2</sup>	0,30 ±0,25	1,90 ±1,62	n·10
Ce	0,24 ±0,04	4,8·10 <sup>-2</sup> ±0,7·10 <sup>-2</sup>	0,28 ±0,27	5,32 ±5,22	n·10
Nd	0,1 ±0,02	3,4·10 <sup>-2</sup> ±0,5·10 <sup>-2</sup>	0,13 ±0,12	1,682 ±1,401	n·10
Sm	2,0·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	0,6·10 <sup>-2</sup> ±0,1·10 <sup>-2</sup>	2,3·10 <sup>-2</sup> ±1,7·10 <sup>-2</sup>	0,312 ±0,273	n·10
Eu	4,9·10 <sup>-3</sup> ±0,7·10 <sup>-3</sup>	0,6·10 <sup>-3</sup> ±0,1·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup> ±3·10 <sup>-3</sup>	0,079 ±0,070	n·10
Gd	1,8·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	0,7·10 <sup>-2</sup> ±0,1·10 <sup>-2</sup>	1,3·10 <sup>-2</sup> ±1,0·10 <sup>-2</sup>	0,235 ±0,198	n·10
Tb	2,9·10 <sup>-3</sup> ±0,4·10 <sup>-3</sup>	0,9·10 <sup>-3</sup> ±0,1·10 <sup>-3</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup> ±1,4·10 <sup>-3</sup>	0,039 ±0,035	n·10
Dy	1,8·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-3</sup> ±0,9·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup> ±0,6·10 <sup>-2</sup>	0,185 ±0,166	n·10
Ho	3,7·10 <sup>-3</sup> ±0,6·10 <sup>-3</sup>	1,9·10 <sup>-3</sup> ±0,2·10 <sup>-3</sup>	2,8·10 <sup>-3</sup> ±1,5·10 <sup>-3</sup>	–	n·10
Er	1,0·10 <sup>-2</sup> ±0,2·10 <sup>-2</sup>	3,7·10 <sup>-3</sup> ±0,6·10 <sup>-3</sup>	7,6·10 <sup>-3</sup> ±4,3·10 <sup>-3</sup>	0,093 ±0,086	n·10
Tm	1,5·10 <sup>-3</sup> ±0,2·10 <sup>-3</sup>	4,9·10 <sup>-4</sup> ±0,7·10 <sup>-4</sup>	9,2·10 <sup>-4</sup> ±5,8·10 <sup>-4</sup>	–	–
Yb	1,0·10 <sup>-2</sup> ±0,1·10 <sup>-2</sup>	3,3·10 <sup>-3</sup> ±0,5·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup> ±0,4·10 <sup>-2</sup>	0,087 ±0,081	–
Lu	1,5·10 <sup>-3</sup> ±0,2·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>-4</sup> ±0,8·10 <sup>-4</sup>	10,3·10 <sup>-4</sup> ±6,5·10 <sup>-4</sup>	0,013 ±0,011	–
Hf	2,4·10 <sup>-2</sup> ±0,4·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup> ±0,2·10 <sup>-2</sup>	1,5·10 <sup>-2</sup> ±1,1·10 <sup>-2</sup>	0,24 ±0,23	n·10 <sup>-3</sup>
Ta	3,6·10 <sup>-3</sup> ±0,5·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup> ±0,2·10 <sup>-3</sup>	3,3·10 <sup>-2</sup> ±1,8·10 <sup>-2</sup>	–	n·10 <sup>-3</sup>
W	1,9·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	0,8·10 <sup>-2</sup> ±0,1·10 <sup>-2</sup>	3,5·10 <sup>-2</sup> ±2,0·10 <sup>-2</sup>	–	n·10 <sup>-2</sup>
Pb	1,6 ±0,2	0,07 ±0,01	0,77 ±0,45	6,44 ±5,98	n
Th	2,2·10 <sup>-2</sup> ±0,3·10 <sup>-2</sup>	0,7·10 <sup>-2</sup> ±0,1·10 <sup>-2</sup>	2,6·10 <sup>-2</sup> ±1,5·10 <sup>-2</sup>	0,41 ±0,35	–
U	0,9·10 <sup>-2</sup> ±0,1·10 <sup>-2</sup>	2,8·10 <sup>-3</sup> ±0,4·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup> ±0,5·10 <sup>-2</sup>	0,10 ±0,09	8·10 <sup>-3</sup>

Для определения вклада различных источников в формирование элементного состава лишайников были рассчитаны коэффициенты обогащения (enrichment factors – EF) относительно среднего состава континентальной земной коры по формуле (1):

$$EF = \frac{Ei_{sample} \cdot Al_{crust}}{Al_{sample} \cdot Ei_{crust}}, \quad (1)$$

где Ei, Al – содержания химического элемента и алюминия в валовой пробе лишайника или в 3 фракции и в верхней части континентальной земной коры [53].

Для большинства элементов значения EF для валовых проб и 3 фракции либо не превышают 10, либо превышают незначительно (рис. 1). В валовых пробах для ряда элементов EF значительно выше 10 по различным причинам. Главной причиной высоких значений EF для

Zn и P является их биофильность, причем в случае фосфора – биологически значимого макроэлемента – высокие значения EF характерны и для 3 фракции. Значения EF для Pb и Cd в валовой пробе и в 3 фракции указывают на особенности распределения элементов по пылевой и биологическим фракциям лишайника.

Все изученные элементы распределяются на две большие группы по характерным признакам распределения по фракциям биомассы лишайника. В первую группу входят Nb, Mo, Nd, Hf, Ta, W, Th, U, Sn и REE (Sc, Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). В первой группе содержания элементов в валовых пробах и в материале фракции 3 различаются только в пределах погрешности измерения (табл. 1). Элементы этой группы не фиксируются (не связываются) в пылевой

фракции и во фракциях 2 и 3. Таким образом, эти элементы не подвержены биологическому воздействию лишайников, т. е. не растворяются на поверхности и в теле лишайника под воздействием биохимических процессов в организме лишайника. Судя по всему, эти элементы в форме пыли из атмосферных выпадений захватываются лишайником по мере разрастания таллома и остаются внутри него в неизменном виде. Поступление из субстрата маловероятно, так как в эксперименте использовалась только верхняя часть таллома, а переноса элементов, связанных с субстратом, вверх по таллосу не происходит [6, 54]. При отмирании биомассы эти элементы должны поступить в окружающую среду в тех же формах, в которых они выпали на планшет.

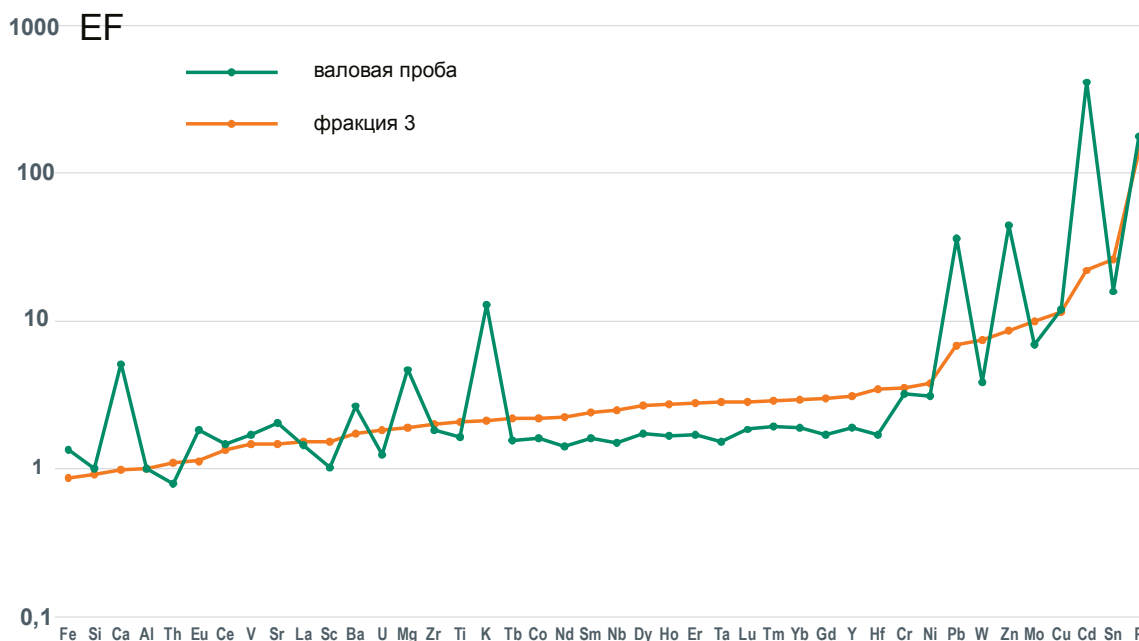


Рис. 1. Коэффициенты обогащения  
Fig. 1. Enrichment factors

Во вторую группу входят Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba, La, Ce, Eu, Pb. Эта группа имеет ряд отличий от первой. Все входящие в нее элементы менее прочно связаны с поверхностью лишайника и в той или иной степени смываются в пылевую фракцию, т. е. подвержены воздействию осадков. В большинстве случаев малая степень смыва элемента соответствует прочной фиксации элемента в биомассе, когда элемент преобладает во фракции 3 (рис. 2). К таким элементам относятся как биогенные Co, Ni, Cu, P, Si, так и небиогенные Cr, Zr, Ti, La, Al, Ce и V, доля которых в фракции 3 составляет от 54 до 86 %. Механизм накопления биогенных и небиогенных элементов различен: в первом случае это обусловлено метаболизмом клетки, т. е. элементы входят в состав химических соединений клетки; во втором случае большее значение имеет механический захват пылевых выпадений. В то же время все эти элементы в той или иной степени фиксируются и в смывах пылевой фракции (7–26 %), и в 1 фракции (4–21 %), и в 2 фракции (3–16 %).

В некоторых случаях степень смыва элемента в пылевую фракцию не зависит от прочности фиксации элемента биомассой. К примеру, Cd и Pb достаточно средне смываются с лишайника (12 и 23 % соответственно), но в то же время основная часть этих элементов фиксируется в легкоподвижной фракции 1 (72 и 57 % соответственно). Кадмий и свинец не являются биогенными элементами, однако легко накапливаются лишайниками [55].

Биогенные макроэлементы (Ca, Zn, K, Mg, Fe) в составе пылевых выпадений могут подвергаться химическому воздействию со стороны лишайника, переходя в подвижные фракции, из-за чего их доля в подвижной фракции выше, чем у других элементов. Так, доля K в пылевой фракции достигает 58 % от концентрации элемента в валовой пробе. Значительное преобладание K во 2 фракции (22 %) обусловлено работой K-Na насоса, который обеспечивает градиент концентраций внутри клетки. Похожая картина наблюдается для цинка. Этот элемент легко растворим, высокоподвижен в процессах выветривания и играет

важнейшую роль в метаболизме живых клеток [55], что обуславливает его заметное присутствие в смывах пылевой фракции (41 %) и подвижных фракциях биомассы (27 и 18 %). К этой же группе можно отнести Ba, который обладает высокой степенью биогенности [52]: доля в пылевой фракции минимальна (3 %), в то время как в биомассе его присутствие наблюдается в основном во 2 (40 %) и 3 (44 %) фракциях.

Помимо стабильных элементов, мы рассматривали распределение по биологическим фракциям трех изотопов:  $^7\text{Be}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ . Естественные изотопы  $^7\text{Be}$  и  $^{210}\text{Pb}$  образуются в атмосфере и являются индикаторами атмосферных выпадений. Поступление искусственного изотопа  $^{137}\text{Cs}$  в лишайники в настоящее время возможно только в связи с вторичным перераспределением через процесс выветривания.



Рис. 2. Распределение элементов и изотопов между пылевой фракцией и фракциями биомассы

Fig. 2. Distribution of elements and isotopes between the washoff and lichen biomass fractions

Заметная доля  $^7\text{Be}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , поступивших на поверхность лишайника из атмосферы, не связывается с биомассой и остается в пылевой фракции (20–35 %). Изотопы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  концентрируются в основном во фракции 1. Для  $^{137}\text{Cs}$  доля во фракции 1 составляет 79 %, для  $^{210}\text{Pb}$  – 93 %. На долю фракции 2 приходится 12 % изотопа  $^{137}\text{Cs}$  и 5 % изотопа  $^{210}\text{Pb}$ ; во фракции 3 содержится 8 %  $^{137}\text{Cs}$  и 2 %  $^{210}\text{Pb}$ . Природа такого распределения, несмотря на схожесть, различна. Изотоп  $^{137}\text{Cs}$ , как химический аналог калия, может легко попадать во внутриклеточное пространство с помощью специфических переносчиков ионов  $\text{K}^+$ , однако его распределение значительно отличается от распределения калия. Свинец, хотя и может достаточно легко попадать внутрь клеток, оказывает значительное токсическое влияние, которое выражается в изменении проницаемости клеточных мембран [55, 56] из-за воздействия на липиды, из которых они состоят, и воздействия на активность встроенных в них энзимов [57], из-за чего проницаемость клеточной стенки для ионов Pb снижается. Распределение стабильного Pb и  $^{210}\text{Pb}$  в целом схожи.

Таблица 2. Удельные активности изотопов в лишайнике (n=4), Бк/кг сухого веса

Table 2. Isotopes specific activity in lichen (n=4), Bq/kg dry weight

изотоп isotope	min	max	среднее mean	ст. откл. std.dev.
$^7\text{Be}$	290	630	460	125
$^{137}\text{Cs}$	12	35	20	7
$^{210}\text{Pb}$	410	460	430	16

Изотоп  $^7\text{Be}$  распределяется примерно поровну между фракциями 1 и 2 (34 и 49 %). Бериллий имеет малый ионный радиус, позволяющий ему поступать внутрь клетки с помощью переносчиков ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , чьим химическим аналогом он является. Принимая во внимание период полураспада изотопа  $^7\text{Be}$ , можно утверждать, что процесс поступления бериллия в клетку происходит с достаточно высокой скоростью. Одним из объяснений может служить высокое сродство бериллия к фосфатным группам и активным центрам в АТФ (аденозинтрифосфорная кислота) и АДФ (аденозиндифосфорная кислота), которые являются универсальными источниками энергии

для всех биохимических процессов [55, 56]. С фракцией 3 связано 17 % поступившего в клетку  $^{7}\text{Be}$ .

### Заключение

Содержания микро- и макроэлементов в лишайниках из изученного района ЯНАО не показывают наличие значительного антропогенного воздействия.

Часть поступивших на поверхность лишайников элементов прочно связывается с биомассой, не подвергается химическому воздействию со стороны лишайников, не смывается с пылевой фракцией и при отмирании биомассы должна поступать в окружающую среду в неизменных формах.

Другая часть элементов менее прочно связана с биомассой, в различной степени остается в пылевой

фракции, в различной степени переходит в непрочно связанные формы (внеклеточная и внутриклеточная фракции). Максимально в непрочно связанные формы переходят биогенные элементы (Ca, Zn, K, Mg, Fe) и поллютанты (Cd, Pb). Сходный характер распределения в биомассе лишайников наблюдается для изотопов  $^{7}\text{Be}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ .

*Исследование выполнено при частичной поддержке гранта РФФ № 18-77-10039 (экспедиционные и аналитические работы). Исследования, связанные с адаптацией методики фракционирования биомассы для лишайников, выполнены в рамках государственного задания ИГМ СО РАН. Аналитические работы проводились в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review // *Science of Total Environment*. – 2016. – V. 572. – P. 216–231.
2. Agnan Y., Séjalon-Delmas N., Probst A. Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France // *Science of Total Environment*. – 2014. – V. 487. – № 1. – P. 1–12.
3. Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses / D. Aubert, G. Le Roux, M. Krachler, A. Cheburkin, B. Kober, W. Shotyk, P. Stille // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – № 11. – P. 2815–2826.
4. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy / R. Bargagli, F. Monaci, F. Borghini, F. Bravi, C. Agnorelli // *Environmental Pollution*. – 2002. – V. 116. – № 2. – P. 279–287.
5. Use of geochemical signatures, including rare earth elements, in mosses and lichens to assess spatial integration and the influence of forest environment / L. Gandois, Y. Agnan, S. Leblond, N. Séjalon-Delmas, G. Le Roux, A. Probst // *Atmospheric Environment*. – 2014. – V. 95. – P. 96–104.
6. Garty J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application // *Critical Reviews in Plant Sciences*. – 2001. – V. 20. – № 4. – P. 309–371.
7. Comparison of plant and precipitation chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola Peninsula, Russia / C. Reimann, J.H. Halleraker, G. Kashulina, I. Bogatyrev // *Science of the Total Environment*. – 1999. – V. 243–244. – P. 169–191.
8. Schutte J.A. Chromium in two corticolous lichens from Ohio and West Virginia // *The Bryologist*. – 1977. – V. 80. – № 2. – P. 279–283.
9. Large scale air monitoring: lichen vs. air particulate matter analysis / M. Rossbach, R. Jayaseker, G. Kniewald, N.H. Thang // *Science of the Total Environment*. – 1999. – V. 232. – № 1–2. – P. 59–66.
10. Malikova I., Strakhovenko V., Shcherbov B. Distribution of radionuclides in moss-lichen cover and needles on the same grounds of landscape-climatic zones of Siberia // *Journal of the Environmental Radioactivity*. – 2019. – V. 198. – P. 64–78.
11. Active biomonitoring of atmospheric pollution in the Western Cape (South Africa) using INAA and ICP-MS / N.B. Ndlovu, M.V. Frontasyeva, R.T. Newman, P.P. Maleka // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2019. – V. 322. – № 3. – P. 1549–1559.
12. Bargagli R., Sanchez-Hernandez J.C., Monaci F. Baseline concentrations of elements in the antarctic macrolichen *Umbilicaria decussata* // *Chemosphere*. – 1999. – V. 38. – № 3. – P. 475–487.
13. Grodzińska K., Godzik B., Bieńkowski P. *Cladina stellaris* (Opiz) Brodo as a bioindicator of atmospheric deposition on the Kola Peninsula, Russia // *Polar Research*. – 1999. – V. 18. – № 1. – P. 105–110.
14. Nash T.H., Gries C. The use of lichens in atmospheric deposition studies with an emphasis on the Arctic // *Science of the Total Environment*. – 1995. – V. 160–161. – № C. – P. 729–736.
15. Riget F., Asmund G., Aastrup P. The use of lichen (*Cetraria nivalis*) and moss (*Rhacomitrium lanuginosum*) as monitors for atmospheric deposition in Greenland // *Science of the Total Environment*. – 2000. – V. 245. – № 1–3. – P. 137–148.
16. Nash T.H., Gries C. The response of lichens to atmospheric deposition with an emphasis on the Arctic // *Science of the Total Environment*. – 1995. – V. 160–161. – № C. – P. 737–747.
17. Simonetti A., Gariépy C., Carignan J. Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens // *Atmospheric Environment*. – 2003. – V. 37. – № 20. – P. 2853–2865.
18. Pb isotopes as tracers of mining-related Pb in lichens, seaweed and mussels near a former Pb-Zn mine in West Greenland / J. Søndergaard, G. Asmund, P. Johansen, B. Elberling // *Environmental Pollution*. – 2010. – V. 158. – № 5. – P. 1319–1326.
19. Геохимия эпигейных лишайников водосборного бассейна Белого моря / В.П. Шевченко, О.С. Покровский, Д.П. Стародымова, Е.В. Васюкова, А.П. Лисицын, С.И. Дровнина, Н.С. Замбер, Н.М. Махнович, А.С. Саввичев, Й. Сонке // *Доклады Академии наук*. – 2013. – Т. 450. – № 1. – С. 514–520.
20. Nieboer E., Richardson D.H.S., Tomassini F.D. Mineral uptake and release by lichens: an overview // *The Bryologist*. – 1978. – V. 81. – № 2. – P. 226–246.
21. Carignan J., Sonke J. The effect of atmospheric mercury depletion events on the net deposition flux around Hudson Bay, Canada // *Atmospheric Environment*. – 2010. – V. 44. – № 35. – P. 4372–4379.
22. Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula, Siberian Arctic / S. Allen-Gil, J. Ford, B.K. Lasorsa, M. Monetti, T. Vlasova, D.H. Landers // *Science of the Total Environment*. – 2003. – V. 301. – № 1–3. – P. 119–138.
23. France R., Coquery M. Lead concentrations in lichens from the Canadian high arctic in relation to the latitudinal pollution gradient // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1996. – V. 90. – № 3–4. – P. 469–474.
24. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada / J. Chiarenzelli, L. Aspler, C. Dunn, B. Cousens, D. Ozarko, K. Powis // *Applied Geochemistry*. – 2001. – V. 16. – № 2. – P. 245–270.
25. The ecological impact of mineral exploitation in the Russian Arctic: A field-scale study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in permafrost-affected soils and lichens of the Yamal-Nenets autonomous region / X. Ji, E. Abakumov, V. Polyako, X. Xie, W. Dongyang // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 255. – P. 113239.
26. Walker T.R. Zinc accumulation in lichens due to industrial emissions around Vorkuta, northeast European Russia // *Polish Polar Research*. – 2008. – V. 29. – № 2. – P. 141–147.
27. An assessment of pollution impacts due to the oil and gas industries in the Pechora basin, north-eastern European Russia /

- T.R. Walker, P.D. Crittenden, S.D. Young, T. Prystina // *Ecological Indicators*. – 2006. – V. 6. – № 2. – P. 369–387.
28. Long-term changes of heavy metal and sulphur concentrations in ecosystems of the Taymyr Peninsula (Russian Federation) North of the Norilsk Industrial Complex / A.V. Zhulidov, R.D. Robarts, D.F. Pavlov, J. Kämäri, T.Yu. Gurtovaya, J.J. Meriläinen, I.N. Pospelov // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2011. – V. 181. – № 1–4. – P. 539–553.
29. Paatero J., Salminen-Paatero S. Transfer of transuranium elements along the food chain lichen-reindeer-man – a review of investigations in Finnish Lapland // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2020. – V. 212. – P. 106126.
30. Modelling of long-term behaviour of caesium and strontium radionuclides in the Arctic environment and human exposure / V. Golikov, I. Logacheva, G. Bruk, V. Shutov, M. Balonov, P. Strand, S. Borghuis, B. Howard, S. Wright // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2004. – V. 74. – № 1–3. – P. 159–169.
31. Spatial and temporal trends of contaminants in Canadian Arctic freshwater and terrestrial ecosystems: a review / B. Braune, D. Muir, B. DeMarch, M. Gamberg, K. Poole, R. Currie, M. Dodd, W. Duschenko, J. Eamer, B. Elkin, M. Evans, S. Grundy, C. Hebert, R. Johnstone, K. Kidd, B. Koenig, L. Lockhart, H. Marshall, K. Reimer, J. Sanderson, L. Shutt // *Science of the Total Environment*. – 1999. – V. 230. – № 1–3. – P. 145–207.
32. <sup>90</sup>Sr level and behaviour in the terrestrial environment of Spitsbergen / A. Cwanek, E. Łokas, Ch. Nguyen Dinh, P. Zagórski, Sh.M. Singh, K. Szufa, E. Tomankiewicz // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – V. 327. – № 1. – P. 485–494.
33. Sources and variation of isotopic ratio of airborne radionuclides in Western Arctic lichens and mosses / A. Cwanek, J.W. Mietelski, E. Łokas, M.A. Olech, R. Anczkiewicz, R. Misiak // *Chemosphere*. – 2020. – V. 239. – P. 124783.
34. Airborne radionuclides and heavy metals in high Arctic terrestrial environment as the indicators of sources and transfers of contamination / E. Łokas, A. Zaborska, I. Sobota, P. Gaca, J.A. Milton, P. Kocurek, A. Cwanek // *The Cryosphere*. – 2019. – V. 13. – № 7. – P. 2075–2086.
35. Uptake of radionuclides by vegetation at a High Arctic location / M. Dowdall, J.P. Gwynn, C. Moran, J. O'Dea, C. Davids, B. Lind // *Environmental Pollution*. – 2005. – V. 133. – № 2. – P. 327–332.
36. Nifontova M. Radionuclides in the moss-lichen cover of tundra communities in the Yamal Peninsula // *Science of the Total Environment*. – 1995. – V. 160–161. – P. 749–752.
37. Impact of distance from the glacier on the content of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr in the lichen *Cetrariella delisei* / M. Saniewski, P. Wietrzyk-Pelka, T. Zalewska, P. Osyczka, M.H. Węgrzyn // *Chemosphere*. – 2020. – V. 259. – P. 127433.
38. Bryophytes and lichens as fallout originated radionuclide indicators in the Svalbard archipelago (High Arctic) / M. Saniewski, P. Wietrzyk-Pelka, T. Zalewska, M. Olech, M.H. Węgrzyn // *Polar Science*. – 2020. – V. 25. – P. 100536.
39. Beckett R.P., Brown D.H. The control of cadmium uptake in the lichen genus *Peltigera* // *Journal of Experimental Botany*. – 1984. – V. 35. – № 7. – P. 1071–1082.
40. Brown D.H., Avalos A. Chemical control of cadmium uptake by *Peltigera* // *Symbiosis*. – 1991. – V. 11. – № 2–3. – P. 299–311.
41. Brown D.H., Slingsby D.R. The cellular location of lead and potassium in the lichen *Cladonia Rangiformis* (L.) Hoffm. // *New Phytologist*. – 1972. – V. 71. – № 2. – P. 297–305.
42. A search for an extracellular extractant of Hg for use in the sequential elution technique with *Pseudoscleropodium purum* / A. Pérez-Llamazares, J.A. Fernández, J.R. Aboal, A. Carballeira // *Journal of Bryology*. – 2009. – V. 31. – № 1. – P. 23–29.
43. Sources and accumulation of Be, Pb and Cs isotopes in the annual needles of larch and cedar in Novy Urengoy region (Arctic part of Western Siberia) / D. Belyanin, Yu. Voxel, K. Mezina, M. Melgunov, M. Kropacheva, B. Shcherbov, M. Rubanov, I. Zhurkova // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V. 98. – P. 3–7.
44. Radioisotope <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs and <sup>40</sup>K in the needles of larch and cedar in the Novy Urengoy region (Arctic part of Western Siberia) / D. Belyanin, Yu. Voxel, K. Mezina, M. Melgunov, M. Kropacheva, B. Shcherbov, M. Rubanov, I. Zhurkova // *Applied Geochemistry*. – 2021. – V. 124. – P. 104822.
45. Mezina K., Melgunov M., Belyanin D. <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb<sub>atm</sub> and <sup>137</sup>Cs in snow deposits in the Arctic part of Western Siberia (Yamal-Nenets Autonomous District) // *Atmosphere*. – 2020. – V. 11. – № 8. – P. 825–845.
46. Accumulation of natural radionuclides (<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb) and microelements in mosses, lichens and cedar and larch needles in the Arctic Western Siberia / Yu. Voxel, D. Belyanin, M. Melgunov, S. Voxel, K. Mezina, M. Kropacheva, I. Zhurkova, B. Shcherbov // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V. 28. – № 3. – P. 2880–2892.
47. Kropacheva M., Melgunov M., Makarova I. The artificial and natural isotopes distribution in sedge (*Carex* L.) biomass from the Yenisei River flood-plain: adaptation of the sequential elution technique // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 167. – P. 180–187.
48. Modelling the extra and intracellular uptake and discharge of heavy metals in *Fontinalis antipyretica* transplanted along a heavy metal and pH contamination gradient / J.A. Fernández, M.D. Vázquez, J. López, A. Carballeira // *Environmental Pollution*. – 2006. – V. 139. – № 1. – P. 21–31.
49. Effects of water acidity and metal concentration on accumulation and within-plant distribution of metals in the aquatic bryophyte *Fontinalis antipyretica* / M.D. Vázquez, J.A. Fernández, J. López, A. Carballeira // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2000. – V. 120. – № 1. – P. 1–20.
50. Vázquez M.D., López J., Carballeira A. Uptake of heavy metals to the extracellular and intracellular compartments in three species of aquatic bryophyte // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 1999. – V. 44. – № 1. – P. 12–24.
51. Vázquez M.D., López J., Carballeira A. Modification of the sequential elution technique for the extraction of heavy metals from bryophytes // *Science of the Total Environment*. – 1999. – V. 241. – № 1–3. – P. 53–62.
52. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник: в 6 кн. Кн. 1: s-элементы. – М.: Недра, 1994. – 304 с.
53. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry*. V. 3. The Crust. Amsterdam. – N.Y.: Elsevier Ltd, 2003. – 64 p.
54. Analysis of lichen thin sections by PIXE and STIM using a proton microprobe / B. Clark, N.F. Mangelson, L.L. St. Clair, J.S. Gardner, L.S. Cooper, L.B. Rees, P.G. Grant, G.S. Bench // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1999. – V. 150. – № 1–4. – P. 248–253.
55. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants: fourth ed. – Boca Raton: Taylor and Francis Group, LLC, 2011. – 505 p.
56. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants: an overview. 3<sup>rd</sup> ed. – Boca Raton, USA: CRC Press LLC, 2001. – 331 p.
57. Heavy metals: biological importance and detoxification strategies / M. Oves, K.M. Saghir, Q.A. Huda, F.M. Nadeen, T. Almeelbi // *Journal of Bioremediation & Biodegradation*. – 2016. – V. 7. – № 2. – P. 1–15.

Поступила 04.05.2022 г.

#### Информация об авторах

**Кропачева М.Ю.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

**Восель Ю.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

**Мезина К.А.**, младший научный сотрудник лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

**Белянин Д.К.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии благородных и редких элементов Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

**Мельгунов М.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.

**Макарова И.В.**, ведущий инженер лаборатории геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии Института геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева.



UDC 550.47:550.424.6

## DISTRIBUTION OF ISOTOPES, MACRO- AND MICROELEMENTS FROM ATMOSPHERIC FALLOUT IN LICHENS OF ARCTIC ZONE OF WESTERN SIBERIA – FIRST DATA

**Marya Yu. Kropacheva**<sup>1</sup>,  
marya@igm.nsc.ru

**Yulia S. Vosel**<sup>1</sup>,  
vosel@igm.nsc.ru

**Ksenia A. Mezhina**<sup>1</sup>,  
mezinaka@igm.nsc.ru

**Dmitry K. Belyanin**<sup>1</sup>,  
bel@igm.nsc.ru

**Mikhail S. Melgunov**<sup>1</sup>,  
mike@igm.nsc.ru

**Irina V. Makarova**<sup>1</sup>,  
makarova@igm.nsc.ru

<sup>1</sup> Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,  
3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

**The relevance** of the study is determined by the beginning of active industrial development of Russia's Arctic territories. For a correct assessment of anthropogenic impact, it is necessary to know the regional levels of geochemical background, as well as the pathways of atmospheric transport of substance. Lichens are widely used as bioindicators not only of anthropogenic pollution, but also of significant natural processes, for example, local or global atmospheric transport and biogeochemical processes of redistribution of elements.

**The main aim:** to determine the concentrations of micro- and macroelements (Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba, La, Ce, Eu, Pb, Nb, Mo, Nd, Hf, Ta, W, Th, U, Sn, REE), natural and artificial isotopes (<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs) in lichens and their distribution between lichens biomass fractions.

**Objects:** lichens from foresttundra of the Arctic zone of Western Siberia: Yamalo-Nenets Autonomous Okrug, Novy Urengoy region.

**Methods:** sequential elution techniques for lichen biomass with separation of four fractions; stable elements determination – ICP-AES and ICP-MS; natural and artificial isotopes determination – gamma-spectrometry with using well detector.

**Results.** The concentrations of micro- and macroelements in lichens show no significant anthropogenic impact. The elements are divided into two large groups according to their characteristic distribution among the lichen biomass fractions. In the first group, elements are firmly bound to lichen biomass through the mechanical capture of dust particles from atmospheric deposition. Elements from the second group are physicochemically affected by the lichen and are distributed to varying degrees throughout the lichen biomass fractions.

### Key words:

<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs, macro- and microelements, lichen, SET, atmospheric fallout, Arctic.

The study was carried out by the grant from the Russian Science Foundation (project no. 18-77-10039) (field and analytical studies). Part of the work related to the sequential elution technique customization for lichen was carried out within the framework of the state assignment of the IGM SB RAS with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation. The analytical studies of samples were performed in the Analytical Center for multi-elemental and isotope research SB RAS.

### REFERENCES

- Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review. *Science of Total Environment*, 2016, vol. 572, pp. 216–231.
- Agnan Y., Séjalon-Delmas N., Probst A. Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. *Science of Total Environment*, 2014, vol. 487 (1), pp. 1–12.
- Aubert D., Le Roux G., Krachler M., Cheburkin A., Kober B., Shotyk W., Stille P. Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, vol. 70 (11), pp. 2815–2826.
- Bargagli R., Monaci F., Borghini F., Bravi F., Agnarelli C. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. *Environmental Pollution*, 2002, vol. 116 (2), pp. 279–287.
- Gandois L., Agnan Y., Leblond S., Séjalon-Delmas N., Le Roux G., Probst A. Use of geochemical signatures, including rare earth elements, in mosses and lichens to assess spatial integration and the influence of forest environment. *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 95, pp. 96–104.
- Garty J. Biomonitoring atmospheric heavy metals with lichens: theory and application. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 2001, vol. 20 (4), pp. 309–371.
- Reimann C., Halleraker J.H., Kashulina G., Bogatyrev I. Comparison of plant and precipitation chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola Peninsula, Russia. *Science of the Total Environment*, 1999, vol. 243–244, pp. 169–191.
- Schutte J.A. Chromium in two corticolous lichens from Ohio and West Virginia. *The Bryologist*, 1977, vol. 80 (2), pp. 279–283.
- Rosbach M., Jayasekera R., Kniewald G., Thang N.H. Large scale air monitoring: Lichen vs. air particulate matter analysis. *Science of the Total Environment*, 1999, vol. 232 (1–2), pp. 59–66.

10. Malikova I., Strakhovenko V., Shcherbov B. Distribution of radionuclides in moss-lichen cover and needles on the same grounds of landscape-climatic zones of Siberia. *Journal of the Environmental Radioactivity*, 2019, vol. 198, pp. 64–78.
11. Ndlovu N.B., Frontasyeva M.V., Newman R.T., Maleka P.P. Active biomonitoring of atmospheric pollution in the Western Cape (South Africa) using INAA and ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, vol. 322 (3), pp. 1549–1559.
12. Bargagli R., Sanchez-Hernandez J.C., Monaci F. Baseline concentrations of elements in the antarctic macrolichen *Umbilicaria decussate*. *Chemosphere*, 1999, vol. 38 (3), pp. 475–487.
13. Grodzińska K., Godzik B., Bieńkowski P. *Cladina stellaris* (Opiz) Brodo as a bioindicator of atmospheric deposition on the Kola Peninsula, Russia. *Polar Research*, 1999, vol. 18 (1), pp. 105–110.
14. Nash T.H., Gries C. The use of lichens in atmospheric deposition studies with an emphasis on the Arctic. *Science of the Total Environment*, 1995, vol. 160–161 (C), pp. 729–736.
15. Riget F., Asmund G., Aastrup P. The use of lichen (*Cetraria nivalis*) and moss (*Rhacomitrium lanuginosum*) as monitors for atmospheric deposition in Greenland. *Science of the Total Environment*, 2000, vol. 245 (1–3), pp. 137–148.
16. Nash T.H., Gries C. The response of lichens to atmospheric deposition with an emphasis on the Arctic. *Science of the Total Environment*, 1995, vol. 160–161 (C), pp. 737–747.
17. Simonetti A., Gariépy C., Carignan J. Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37 (20), pp. 2853–2865.
18. Søndergaard J., Asmund G., Johansen P., Elberling B. Pb isotopes as tracers of mining-related Pb in lichens, seaweed and mussels near a former Pb-Zn mine in West Greenland. *Environmental Pollution*, 2010, vol. 158 (5), pp. 1319–1326.
19. Shevchenko V.P., Pokrovsky O.S., Starodymova D.P., Vasyukova E.V., Lisitzin A.P., Drovnina S.I., Zamber N.S., Makhnovich N.M., Savvichev A.S., Sonke J. Geochemistry of terricolous lichens in the White Sea catchment area. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 450 (1), pp. 514–520.
20. Nieboer E., Richardson D.H.S., Tomassini F.D. Mineral uptake and release by lichens: an overview. *The Bryologist*, 1978, vol. 81 (2), pp. 226–246.
21. Carignan J., Sonke J. The effect of atmospheric mercury depletion events on the net deposition flux around Hudson Bay, Canada. *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44 (35), pp. 4372–4379.
22. Allen-Gil S., Ford J., Lasorsa B.K., Monetti M., Vlasova T., Landers D.H. Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula, Siberian Arctic. *Science of the Total Environment*, 2003, vol. 301 (1–3), pp. 119–138.
23. France R., Coquery M. Lead concentrations in lichens from the Canadian high arctic in relation to the latitudinal pollution gradient. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1996, vol. 90 (3–4), pp. 469–474.
24. Chiarenzelli J., Aspler L., Dunn C., Cousens B., Ozarko D., Powis K. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16 (2), pp. 245–270.
25. Ji X., Abakumov E., Polyako V., Xie X., Dongyang W. The ecological impact of mineral exploitation in the Russian Arctic: A field-scale study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in permafrost-affected soils and lichens of the Yamal-Nenets autonomous region. *Environmental Pollution*, 2019, vol. 255, p. 113239.
26. Walker T.R. Zinc accumulation in lichens due to industrial emissions around Vorkuta, northeast European Russia. *Polish Polar Research*, 2008, vol. 29 (2), pp. 141–147.
27. Walker T.R., Crittenden P.D., Young S.D., Prystina T. An assessment of pollution impacts due to the oil and gas industries in the Pechora basin, north-eastern European Russia. *Ecological Indicators*, 2006, vol. 6 (2), pp. 369–387.
28. Zhulidov A.V., Robarts R.D., Pavlov D.F., Kämäri J., Gurtovaya T.Yu., Meriläinen J.J., Pospelov I.N. Long-term changes of heavy metal and sulphur concentrations in ecosystems of the Taymyr Peninsula (Russian Federation) North of the Norilsk Industrial Complex. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2011, vol. 181 (1–4), pp. 539–553.
29. Paatero J., Salminen-Paatero S. Transfer of transuranium elements along the food chain lichen-reindeer-man – a review of investigations in Finnish Lapland. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, vol. 212, p. 106126.
30. Golikov V., Logacheva I., Bruk G., Shutov V., Balonov M., Strand P., Borghuis S., Howard B., Wright S. Modelling of long-term behaviour of caesium and strontium radionuclides in the Arctic environment and human exposure. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, vol. 74 (1–3), pp. 159–169.
31. Braune B., Muir D., DeMarch B., Gamberg M., Poole K., Currie R., Dodd M., Duschenko W., Eamer J., Elkin B., Evans M., Grundy S., Hebert C., Johnstone R., Kidd K., Koenig B., Lockhart L., Marshall H., Reimer K., Sanderson J., Shutt L. Spatial and temporal trends of contaminants in Canadian Arctic freshwater and terrestrial ecosystems: a review. *Science of the Total Environment*, 1999, vol. 230 (1–3), pp. 145–207.
32. Cwaneck A., Łokas E., Nguyen Dinh Ch., Zagórski P., Singh Sh.M., Szufa K., Tomankiewicz E. <sup>90</sup>Sr level and behaviour in the terrestrial environment of Spitsbergen. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, vol. 327 (1), pp. 485–494.
33. Cwaneck A., Mietelski J.W., Łokas E., Olech M.A., Anczkiewicz R., Misiak R. Sources and variation of isotopic ratio of airborne radionuclides in Western Arctic lichens and mosses. *Chemosphere*, 2020, vol. 239, pp. 124783.
34. Łokas E., Zaborska A., Sobota I., Gaca P., Milton J.A., Kocurek P., Cwaneck A. Airborne radionuclides and heavy metals in high Arctic terrestrial environment as the indicators of sources and transfers of contamination. *The Cryosphere*, 2019, vol. 13 (7), pp. 2075–2086.
35. Dowdall M., Gwynn J.P., Moran C., O’Dea J., Davids C., Lind B. Uptake of radionuclides by vegetation at a High Arctic location. *Environmental Pollution*, 2005, vol. 133 (2), pp. 327–332.
36. Nifontova M. Radionuclides in the moss-lichen cover of tundra communities in the Yamal Peninsula. *Science of the Total Environment*, 1995, vol. 160–161, pp. 749–752.
37. Saniewski M., Wietrzyk-Pelka P., Zalewska T., Osyczka P., Węgrzyn M.H. Impact of distance from the glacier on the content of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr in the lichen *Cetrariella delisei*. *Chemosphere*, 2020, vol. 259, p. 127433.
38. Saniewski M., Wietrzyk-Pelka P., Zalewska T., Olech M., Węgrzyn M.H. Bryophytes and lichens as fallout originated radionuclide indicators in the Svalbard archipelago (High Arctic). *Polar Science*, 2020, vol. 25, p. 100536.
39. Beckett R.P., Brown D.H. The control of cadmium uptake in the lichen genus *Peltigera*. *Journal of Experimental Botany*, 1984, vol. 35 (7), pp. 1071–1082.
40. Brown D.H., Avalos A. Chemical control of cadmium uptake by *Peltigera*. *Symbiosis*, 1991, vol. 11 (2–3), pp. 299–311.
41. Brown D.H., Slingsby D.R. The cellular location of lead and potassium in the lichen *Cladonia rangiformis* (L.) Hoffm. *New Phytologist*, 1972, vol. 71 (2), pp. 297–305.
42. Pérez-Llamazares A., Fernández J.A., Aboal J.R., Carballeira A. A search for an extracellular extractant of Hg for use in the sequential elution technique with *Pseudoscleropodium purum*. *Journal of Bryology*, 2009, vol. 31 (1), pp. 23–29.
43. Belyanin D., Vosel Yu., Mezina K., Melgunov M., Kropacheva M., Shcherbov B., Rubanov M., Zhurkova I. Sources and accumulation of Be, Pb and Cs isotopes in the annual needles of larch and cedar in Novy Urengoy region (Arctic part of Western Siberia). *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, pp. 3–7.
44. Belyanin D., Vosel Yu., Mezina K., Melgunov M., Kropacheva M., Shcherbov B., Rubanov M., Zhurkova I. Radioisotope <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs and <sup>40</sup>K in the needles of larch and cedar in the Novy Urengoy region (Arctic part of Western Siberia). *Applied Geochemistry*, 2021, vol. 124, p. 104822.
45. Mezina K., Melgunov M., Belyanin D. <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb<sub>atm</sub> and <sup>137</sup>Cs in snow deposits in the Arctic part of Western Siberia (Yamal-Nenets Autonomous District). *Atmosphere*, 2020, vol. 11 (8), pp. 825–845.
46. Vosel Yu., Belyanin D., Melgunov M., Vosel S., Mezina K., Kropacheva M., Zhurkova I., Shcherbov B. Accumulation of natural radionuclides (<sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb) and micro-elements in mosses, lichens and cedar and larch needles in the Arctic Western Siberia.

- Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 28 (3), pp. 2880–2892.
47. Kropacheva M., Melgunov M., Makarova I. The artificial and natural isotopes distribution in sedge (*Carex L.*) biomass from the Yenisei River flood-plain: adaptation of the sequential elution technique. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 167, pp. 180–187.
  48. Fernández J.A., Vázquez M.D., López J., Carballeira A. Modelling the extra and intracellular uptake and discharge of heavy metals in *Fontinalis antipyretica* transplanted along a heavy metal and pH contamination gradient. *Environmental Pollution*, 2006, vol. 139 (1), pp. 21–31.
  49. Vázquez M.D., Fernández J.A., López J., Carballeira A. Effects of water acidity and metal concentration on accumulation and within-plant distribution of metals in the aquatic bryophyte *Fontinalis antipyretica*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2000, vol. 120 (1), pp. 1–20.
  50. Vázquez M.D., López J., Carballeira A. Uptake of heavy metals to the extracellular and intracellular compartments in three species of aquatic bryophyte. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, vol. 44 (1), pp. 12–24.
  51. Vázquez M.D., López J., Carballeira A. Modification of the sequential elution technique for the extraction of heavy metals from bryophytes. *Science of the Total Environment*, 1999, vol. 241 (1–3), pp. 53–62.
  52. Ivanov V.V. *Ecologicheskaya geokhimiya elementov. Spravochnik: v 6 kn. Kn. 1: s-elementy* [Environmental geochemistry of the elements. Handbook: in 6 vol. Vol. 1: s-elements]. Moscow, Nedra Publ., 1994. 304 p.
  53. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. The Crust. Amsterdam; N.Y., Elsevier Ltd, 2003. 64 p.
  54. Clark B., Mangelson N.F., Clair L.L., St. Gardner J.S., Cooper L.S., Rees L.B., Grant P.G., Bench G.S. Analysis of lichen thin sections by PIXE and STIM using a proton microprobe. *Nuclear Interactions with Materials and Atoms*, 1999, vol. 150 (1–4), pp. 248–253.
  55. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants: fourth ed. Boca Raton, Taylor and Francis Group, LLC, 2011. 505 p.
  56. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants: an overview. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton, USA, CRC Press LLC, 2001. 331 p.
  57. Oves M., Saghir K.M., Huda Q.A., Nadeen F.M., Almeelbi T. Heavy metals: Biological importance and detoxification strategies. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 2016, vol. 7 (2), pp. 1–15.

Received: 4 May 2022.

#### Information about the authors

**Marya Yu. Kropacheva**, Cand. Sc., senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

**Yulia S. Vosel**, Cand. Sc., researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

**Ksenia A. Mezina**, junior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

**Dmitry K. Belyanin**, Cand. Sc., senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

**Mikhail S. Melgunov**, Cand. Sc., senior researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.

**Irina V. Makarova**, leading engineer, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS.