

УДК 556.114.6:546.65:550.424-047.58(571.63)
DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4459
Шифр специальности ВАК: 1.6.21

Особенности миграции химических элементов в природных водах и их отложения в виде минеральных новообразований в живых организмах (физико-химическое моделирование с верификацией на животных)

Н.В. Барановская¹, С.И. Мазухина², А.М. Паничев³, Е.А. Вах^{4,3}, И.А. Тарасенко⁴,
И.В. Серёдкин³, С.С. Ильенок¹, В.В. Иванов⁴, Е.В. Агеева¹, Р.А. Макаревич³,
Д.А. Стрепетов¹✉, А.В. Ветошкина⁴

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Россия, г. Апатиты

³ Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Россия, г. Владивосток

⁴ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, г. Владивосток

✉ das57@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Предложен оригинальный метод моделирования, позволяющий получить качественно новые результаты в практике эколого-геохимических и медико-биологических исследований. **Цель.** Работа нацелена на получение новых данных по формам миграции элементов в условиях параметров организма животных и человека с помощью физико-химического моделирования (ПК «Селектор») с заверкой расчетных данных результатами, полученными по реальным природным объектам и организмам животных. **Объекты:** пробы природных вод и тканей диких животных. **Методы:** компьютерное моделирование (ПК «Селектор»); масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, спектрометр Agilent 7700x) – 55 элементов; атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС, спектрометр iCAP 7600 Duo) – 5 макрокатионов; ионная хроматография (ИХ, ионно-жидкостный хроматограф LC-20, Shimadzu) – 6 анионов; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, масс-спектрометр NexION 300D); сканирующие электронные микроскопы Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионным спектрометром Bruker X@Flash 5010. **Результаты.** С помощью моделирования определен качественный и количественный состав системы «раствор – кристаллическое вещество» с учетом условий окружающей среды и физиологических показателей организма животных и человека, где в качестве раствора были природные питьевые воды, желудочный сок, смесь питьевых вод и желудочного сока, а в качестве кристаллического вещества – равновесные с раствором новообразованные минеральные фазы. Работа позволила установить, что предполагаемые в модельном эксперименте комплексы могут являться причиной появления в отдельных тканях живого организма наноминеральных фаз химических элементов.

Ключевые слова: моделирование, природные (питьевые) воды, формы миграции элементов, редкоземельные элементы, наноминеральные фазы, органы и ткани млекопитающих, Сихотэ-Алинь

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ: № 20-67-47005 и № 20-64-47021. Авторы выражают признательность администрации Сихотэ-Алинского государственного природного заповедника за предоставленную возможность работы на заповедной территории.

Для цитирования: Особенности миграции химических элементов в природных водах и их отложения в виде минеральных новообразований в живых организмах (физико-химическое моделирование с верификацией на животных) / Н.В. Барановская, С.И. Мазухина, А.М. Паничев, Е.А. Вах, И.А. Тарасенко, И.В. Серёдкин, С.С. Ильенок, В.В. Иванов, Е.В. Агеева, Р.А. Макаревич, Д.А. Стрепетов, А.В. Ветошкина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 187–201. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4459

UDC 556.114.6:546.65:550.424-047.58(571.63)
DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4459

Features of chemical elements migration in natural waters and their deposition in the form of neocrystallisations in living organisms (physico-chemical modeling with animal testing)

N.V. Baranovskaya¹, S.I. Mazukhina², A.M. Panichev³, E.A. Vakh^{4,3}, I.A. Tarasenko⁴,
I.V. Seryodkin³, S.S. Ilenok¹, V.V. Ivanov⁴, E.V. Ageeva¹, R.A. Makarevich³,
D.A. Strepetov¹✉, A.V. Vetoshkina⁴

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Institute of Industrial Ecology Problems of the North – separate subdivision of the Federal Research Center
"Kola Scientific Center of the RAS", Apatity, Russian Federation

³ Pacific Geographical Institute FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

⁴ Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

✉ das57@tpu.ru

Abstract. Relevance. An original modeling method is presented, which allows obtaining qualitatively new results in practice of ecological-geochemical and biomedical research. **Aim.** To obtain new data on the forms of element migration in the conditions of animal and human organism parameters by means of physicochemical modeling (PC "Selector") with verification of calculated data with the results obtained for real natural objects and animal organisms. **Objects.** Samples of natural waters and tissues of wild animals. **Methods.** Computer modeling (PC "Selector"); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Agilent 7700x spectrometer) – 55 elements; atomic emission spectrometry (AES, spectrometer iCAP 7600 Duo) – 5 macrocations; ion chromatography (IC, ion-liquid chromatograph LC-20) – 6 anions; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, mass spectrometer NexION 300D; scanning electron microscopes Hitachi S-3400N with Bruker X@Flash 5010 energy dispersive spectrometer). **Results.** By means of modeling, the authors have determined the qualitative and quantitative composition of the system "solution – crystalline substance". They took into account environmental conditions and physiological parameters of animal and human organism. Natural drinking water, gastric juice, mixture of drinking water and gastric juice were used as a solution, and crystalline substance was used as newly formed mineral phases in equilibrium with the solution. The work allowed establishing that the complexes assumed in the model experiment can be the cause of appearance of nanomineral phases of chemical elements in separate tissues of a living organism.

Keywords: modeling, natural (drinking) water, forms of element migration, rare earth elements, nanomineral phases, mammalian organs and tissues, Sikhote Alin

Acknowledgements: This research was supported by the Russian Science Foundation grants no. 20-67-47005 and 20-64-47021. The authors express their gratitude to the administration of the Sikhote-Alin State Nature Reserve for the opportunity to work in their territory.

For citation: Baranovskaya N.V., Mazukhina S.I., Panichev A.M., Vakh E.A., Tarasenko I.A., Seryodkin I.V., Ilenok S.S., Ivanov V.V., Ageeva E.V., Makarevich R.A., Strepetov D.A., Vetoshkina A.V. Features of chemical elements migration in natural waters and their deposition in the form of neocrystallisations in living organisms (physico-chemical modeling with animal testing). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 187–201. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4459

Введение

Состав природных вод обусловлен закономерностями взаимодействия в системе «вода–порода». Создание модели миграции химических элементов от коренных горных пород в живые организмы, а также их концентрирования внутри организмов с оценкой способности полноценно выполнять свои физиологические функции является весьма актуальной задачей. Она позволяет подойти к вопросу выявления специфики воздействия природных гео-

химических аномалий, которая определяет развитие некоторых геохимически обусловленных патологий среди растительных и всеядных животных и человека, а также инстинктивное стремление растительных животных потреблять воду минеральных источников и некоторые виды горных пород (преимущественно глинистых), что характерно для многих территорий мира.

Исследования подобного рода продолжают оставаться весьма актуальными, несмотря на то, что изу-

чению закономерностей миграции и концентрирования химических элементов в различных компонентах природных ландшафтов, в том числе в биологических организмах, уже уделено немало внимания [1–3]. Актуальность подобных исследований вызвана сравнительно недавно открывшимися аналитическими возможностями ИСР-спектроскопии, которые позволяют существенно расширить круг изучаемых элементов и углубить наши знания об их месте и функциональном назначении в структурах живой материи. Среди определяемых химических элементов особое внимание нами сконцентрировано на группах редких и редкоземельных, поскольку изучению их биологических свойств в последние годы уделяется особо пристальное внимание как в России, так и за рубежом.

Немаловажную роль играют и методы электронно-микроскопического анализа, позволяющие устанавливать наличие наноминеральных фаз элементов и делать выводы о специфике их концентрирования в органах-концентраторах и барьерных тканях организма млекопитающего. Полученная нами в процессе исследований информация имеет не только теоретическое значение, она может быть использована в практике животноводства, в ветеринарии и медицине. Данный методический подход к изучению закономерностей накопления химических элементов в организме млекопитающих в совокупности с моделированием по фактическому составу потребляемых животными вод не имеет зарубежных аналогов. Предлагаемые исследования относятся к пионерным разработкам и направлены на выявление влияния неблагоприятных для животных и человека геохимических факторов среды в природных ландшафтах с разным геологическим фундаментом.

Эти работы проведены нами в условиях Приморского края не случайно. В качестве основных признаков территорий с неблагоприятными геохимическими средовыми факторами выбрано наличие массовых случаев геофагии среди растительноядных животных как специфического пищевого поведения, направленного на компенсирование дисбаланса элементного состава в организме. На территории Приморского края характерны проявления массовой геофагии среди диких копытных в местах развития раннекайнозойских вулканитов, что было выявлено нами еще в 1980-е гг. В период с 2020 по 2023 гг. сотрудниками ТИГ ДВО РАН и ТПУ в рамках гранта РФФИ был изучен минеральный и химический состав таких горных пород, а также производных по ним глинистых кор выветривания (в том числе поедаемых животными), почв и вод, в том числе источников, активно потребляемых животными [4]. Исходные данные по составу вод одного из таких источников послужили основой для проведения моделирования с целью выявления

возможных форм миграции химических элементов в организме млекопитающих.

Использование такого подхода позволяет определить закономерности формирования новообразованных фаз в зависимости от различных параметров (рН, Eh, температуры, химического состава воды в зависимости от условий ее формирования и др.) и выявить трансформации этих форм при поступлении в организм млекопитающих, включая организм человека, а также дает возможность прогнозировать патологические состояния и осуществлять профилактику заболеваний.

Краткая характеристика района с ландшафтными компонентами, выбранными для заверки результатов физико-химического моделирования

Для детальных исследований были выбраны природные воды ручья Самаркин в окрестностях г. Солонцовая и пробы тканей диких животных, собранные нами в относительной близости в приграничной части Сихотэ-Алинского государственного природного заповедника (рис. 1, 2). Данный район входит в три детально изученных нами территории в Сихотэ-Алине, где распространена массовая геофагия среди копытных на природных солонцах-кудурах. В районе г. Солонцовая нами обнаружено 8 солонцов-кудуров. Сама гора и окружающие ее территории являются разрушенным палеоценовым вулканом Шандуйский, который был выделен и изучен геологом В.В. Ветренниковым [5]. Остатки вулканической постройки сложены вулканическими и вулканогенно-осадочными породами преимущественно кислого и среднего состава с преобладанием пирокластических разновидностей. Как показали наши исследования [4], местные вулканиты содержат повышенные количества легкорастворимых минералов редкоземельных элементов (РЗЭ), в результате чего сформировался ландшафтный комплекс с аномальной геохимической спецификой, включающий почвы, природные воды, растительность и животных с повышенным содержанием РЗЭ. Установлено также, что выявленная геохимическая специфика является причиной геофагии среди местных животных (преимущественно среди растительноядных).

На всех местных солонцах-кудурах животные потребляют оглиненные (с преобладанием в составе глинистых смектита) цеолитосодержащие туфы и туффиты с повышенным содержанием в обменном комплексе натрия и кальция. Химический анализ потребляемых глинистых пород и копролитов (экскрементов с содержанием минерального вещества более 75 %), а также результаты кислотных (HCl, рН-1,0) вытяжек из поедаемых пород показали, что потребляемые породы активно выводят из организма РЗЭ тяжелой подгруппы (ТРЗЭ).

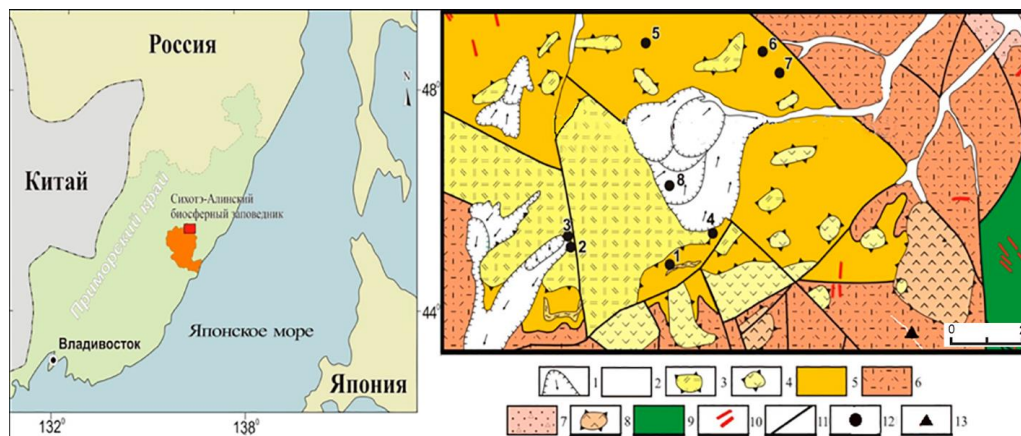


Рис. 1. Местоположение и фрагмент геологической карты (L-53-94-в; В.Н. Королев, 1982) района исследований: 1, 2 – четвертичные рыхлые отложения, в том числе оползни (1) и речной аллювий (2); 3–6 –эоценовые вулканиты и вулканогенно-осадочные породы, в том числе: риолитовые экструзии (3), андезитовые экструзии (4), риолитовые игнимбриты (5) и угленосные вулканогенно-осадочные отложения (6); 7, 8 – палеоценовые вулканиты и вулканогенно-осадочные отложения, в том числе туфогенные алевралиты и песчаники с прослоями риолитовых туфов (7) и андезитовые экструзии (8); 9 – верхнемеловые-палеоценовые нерасчлененные преимущественно вулканические породы кислого, среднего и основного состава; 10 – разновозрастные дайки; 11 – разрывные нарушения; 12 – закартированные солонцы-кудуры; 13 – место добычи животных на руч. Петлёвочный

Fig. 1. Location and fragment of the geologic map of the study area (L-53-94-v; V.N. Korolev, 1982): 1, 2 – Quaternary loose sediments, including landslides (1) and river alluvium (2); 3–6 – Eocene volcanites and volcanogenic-sedimentary rocks, including: rhyolite extrusions (3), andesite extrusions (4), rhyolite ignimbrites (5) and coal-bearing igneous-sedimentary rocks (6); 7, 8 – Paleocene volcanites and igneous-sedimentary rocks, including tufogene siltstones and sandstones with interbedded rhyolite tuffs (7) and andesite extrusions (8); 9 – Upper Cretaceous-Paleocene undivided predominantly volcanic rocks of acidic, medium and basic composition; 10 – different-age dikes; 11 – discontinuities; 12 – mapped salt licks-kudurs; 13 – place of animal extraction on Petlevochny brook

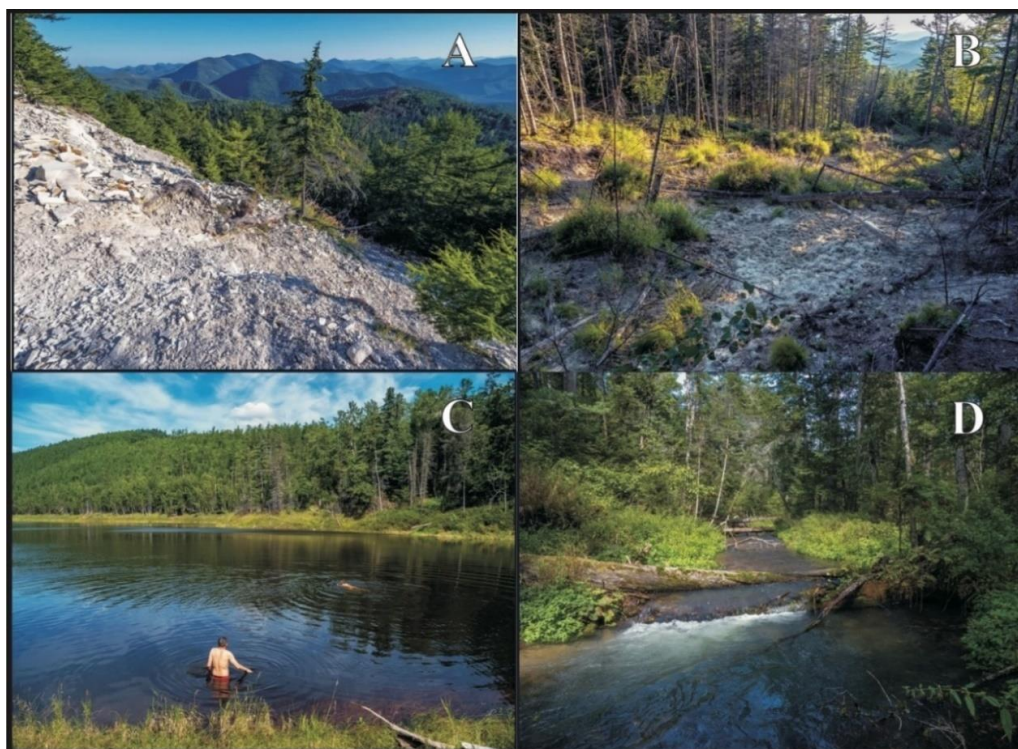


Рис. 2. А, В – общий вид солонцов-кудуров в районе г. Солонцовая; С – самое большое из Шандуйских озер – Большое Солонцовое; D – типичный вид руч. Самаркин

Fig. 2. A, B – fragments of salt licks-kudurs in the area of Solontsovaya Mountain; C – the largest of Shandui lakes – Bolshoe Solontsovoe; D – typical view of Samarkin brook

В итоге был сделан вывод, что потребление природных смектит-цеолитовых сорбентов помогает животным компенсировать проблемы в нервной и эндокринной системах, связанные с их отравлением ТРЗЭ, поступающими в организм с кормами и питьевой водой.

Материалы и методы

В этой статье использована часть материалов (преимущественно данные по водным и биологическим пробам), собранных коллективом авторов летом 2020 г. в рамках проекта РФФИ «Влияние литолого-геохимической специфики горных ландшафтов Сибири и Дальнего Востока на формирование элементного состава организма млекопитающих» на территории Сихотэ-Алинского биосферного заповедника, в окрестностях г. Солонцовая. В данном районе нами были опробованы воды горных озер, родников и ручьевых вод в бассейнах ручьев Солонцовый, Самаркин и Петлёвочный. Кроме того, в данном районе был проведен отбор проб органов и тканей животных двух видов: изюбрь (*Cervus elaphus*) и дикий кабан (*Sus scrofa*). Общее количество биопсийных проб органов и тканей составило 116. Предварительная подготовка проб органов и тканей животных проводилась во Владивостоке, в лаборатории геохимии ТИГ ДВО РАН. Пробы извлекались из холодильника, в котором они хранились, размораживались, нарезались на 1-см кубики, помещались в тарированные фарфоровые тигли и высушивались в сушильном шкафу при медленном, в течение двух суток, подъеме температуры до 105 °С и дальнейшей сушке до достижения постоянной массы. Пробы крови высушивались при 60 °С.

Некоторые отобранные ткани и органы были изучены с применением электронно-микроскопических исследований на предмет выявления в их составе микроминеральных фаз. Данный анализ проводился в двух лабораториях. Образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионным спектрометром Bruker X@Flash 5010. Оборудование располагается в МИНОЦ «Урановая геология имени Л.П. Рихванова» при отделении геологии инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ. Изучаемые пробы крепились на углеродную ленту, которая, в свою очередь, фиксировалась на предметном столике, после чего препарат обдувался сжатым воздухом во избежание возможного загрязнения образца атмосферной пылью. Изучение препаратов производилось в режиме низкого вакуума (40–60 Па) при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием детектора обратно-рассеянных электронов. В ДВГИ ДВО РАН препарат фиксировали на углеродном скотче на алюминиевом столике (обелиске). Затем проводили напыление платиной и (или) углеродом. Толщи-

на/плотность покрытия составила ~10 нм/2,25 г/см³. После этого препарат исследовали на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Tescan Lyra 3 XMN + EDS AZtec X-Max 80 Standart с применением автоматизированного поиска и классифицирования микро-наноразмерных минеральных фаз (зерен, включений) и их рентгеноспектральным микроанализом с применением энергодисперсионного спектрометра (ЭДС), интегрированного со сканирующим электронным микроскопом.

Аналитические исследования проб биологического материала выполнялись в г. Томске в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета (ТПУ) (зав. лабораторией канд. геол.-минерал. наук А.А. Хвощевская, аналитик В.В. Куровская). Пробы перед анализом методом ИСП-МС истирались, развешивались в пластиковые пробирки по 200 мг и растворялись в смеси азотной кислоты и перекиси водорода. Определение концентраций химических элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре NexION 300D (Perkin Elmer, США).

Пробы воды, в том числе из источников на курортах, отбирались в полиэтиленовые пробирки объемом 250 мл. В полевых условиях собранные пробы транспортировались в переносной холодильной установке (не более 10 дней).

Непосредственно пробоподготовка для проведения анализа проводилась в лаборатории геохимии Тихоокеанского института географии ДВО РАН. До осуществления фильтрации в пробах измерялись электропроводность, показатель pH и количество HCO₃⁻. В качестве фильтра использовалась мембрана с диаметром ячейки 0,45 микрон, через которую вакуумный насос прокачивал воду. После очистки пробы направлялись в Аналитический центр коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН.

Очищенная проба делилась в равном объеме на две, каждая из которых помещалась в пробирки объемом 50 мл. Первая проба отправлялась на определение концентраций 55 элементов методом ИСП-МС (спектрометр Agilent 7700x, Agilent Techn., США). Для этого вода в пробирке подкислялась особо чистой азотной кислотой. Во второй пробирке определялись 6 анионов методом ионной хроматографии (ионный жидкостный хроматограф LC-20, Shimadzu, Япония), а также 5 макрокатионов методом атомно-эмиссионной спектрометрии (спектрометр iCAP 7600 Duo). Концентрация растворенного органического углерода устанавливалась методом термокаталитического окисления с помощью анализатора TOCvcprn (Shimadzu). Общая минерализация воды (Σn) определялась как сумма макрокомпонентов:

$$\sum n = [Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Si^{4+}] + [SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-].$$

При проведении геохимических исследований широко распространено нормирование содержаний РЗЭ к их содержанию в эталонных образцах с целью определения процессов фракционирования элементов в различных физико-химических условиях [6]. В большинстве работ, в том числе и в данной, содержание РЗЭ нормировано на североамериканский сланец (NASC) [7].

Для интерпретации и анализа полученных данных проводился стандартный анализ среднестатистических параметров с использованием программы SigmaPlot 12.0 и Excel. Для построения диаграммы Пайпера использовалась программа AquaChem 5.1.

Для термодинамического моделирования использовали программный комплекс (ПК) «Селектор», разработанный под руководством профессора И.К. Карпова (Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, г. Иркутск). Программный комплекс снабжен системой встроенных баз термодинамических данных [8–13] и модулем формирования моделей различной сложности.

Выбранный комплекс основан на минимизации потенциала Гиббса моделируемой системы методом выпуклого программирования [14]. Подобный метод позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорных и адиабатических условиях в мультисистемах с одновременным присутствием минералов в виде однокомпонентных фаз и твердых растворов, газовых смесей, водных растворов электролитов, твердых и жидких углеводородов.

В настоящей работе ПК «Селектор» использован для моделирования в системах «жидкая фаза – газовая фаза» и «жидкая фаза – минеральная твердая фаза». Для решения поставленной задачи разработана физико-химическая модель (ФХМ) взаимодействия «вода–порода». В ФХМ включены 42 независимых компонента (H, He, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce,

Hg, Pb, Au, U), 1062 зависимых компонента, в том числе, в водном растворе – 435, в газовой фазе – 76, жидких углеводородов – 111, твердых фаз, органических и минеральных веществ – 440 [15]. В модели для расчета равновесия рассмотрены системы «вода–атмосфера» и «вода–порода–атмосфера», где под породой подразумеваются новообразованные фазы, а в качестве воды рассматриваются атмосферные осадки. Для модели принят следующий состав 1 кг атмосферы, моль: Ar – 0,3209, C – 0,01036, N – 53,9478, Ne – 0,000616, O – 14,48472 [14]. Граничными условиями модели являются количество воды (1000 кг), состав породы, 100 кг атмосферы. Температура 5 °C выбрана как средняя температура апреля и осенних месяцев (октябрь). Весной в это время сходит снежный покров, а осенью образуется новый. Температура при выполнении химических анализов – 20 °C.

Результаты и обсуждение

Гидрохимия

Полученные данные по основным ионам свидетельствуют о том, что вода в руч. Самаркин является ультрапресной гидрокарбонатно-кальциево-натриевой с повышенным содержанием кремния. В воде ручья присутствуют незначительные содержания сульфат-ионов (табл. 1). Средний показатель минерализации (М) составляет 35,6 мг/л. Показатель рН нейтральный и изменяется по течению ручья от 6,00 до 7,46 (сказывается отсутствие сульфатов). Содержание Cl-иона в среднем составляет 0,83 мг/л. Содержание иона NO₃ изменяется незначительно и в среднем составляет около 1 мг/л. Концентрации ионов F, Br, NH₄ и NO₂ оказались ниже пределов обнаружения. В составе главных катионов преобладают ионы Na, ионы Ca существенную долю составляют в верховьях ручья Самаркин. Средний показатель по Na – 7,02 мг/л; среднее содержание по Ca – 1,37 мг/л. Среднее содержание по K – 1 мг/л. Магния в водах также мало, в среднем 0,22 мг/л. Содержания растворенного углерода колеблются от 3,0 до 4,3 при среднем 3,88 мг/л.

Таблица 1. Состав главных компонентов в воде руч. Самаркин

Table 1. Composition of main components in water of Samarkin brook

Номер пробы Sample number	pH	мг/л (mg/L)										
		M	PO ₄	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si
C1	6,00	32,28	4,3	19	2,47	0,84	0,68	1,32	0,18	6,33	1,46	12,19
C2	6,19	32,9	3,8	19	2,74	0,92	0,96	1,98	0,29	5,72	1,29	12,36
C3	6,25	35,2	3,7	19,3	3,46	0,82	1,12	0,22	<0,1	9,13	1,15	17,78
C4	6,17	29,67	4,6	16,6	2,48	0,83	1,08	0,89	0,1	7,06	0,63	17
C5	6,89	37,78	3	23,4	2,71	0,75	0,89	2,44	0,29	6,85	0,45	11,95
Среднее/Mean	6,30	33,57	3,88	19,46	2,77	0,83	0,95	1,37	0,22	7,02	1,00	14,26

Примечание: C1 – руч. Самаркин; C2 – прав. приток руч. Самаркин; C3 – прав. приток руч. Самаркин № 2; C4 – вершина руч. Самаркин; C5 – лев. приток руч. Самаркин.

Note: C1 – Samarkin brook; C2 – right tributary of Samarkin brook; C3 – right tributary of Samarkin brook no. 2; C4 – top of Samarkin brook; C5 – left tributary of Samarkin brook.

Таблица 2. Состав микроэлементов в водных пробах руч. Самаркин (мкг/л)

Table 2. Composition of trace elements in water samples of Samarkin brook (µg/l)

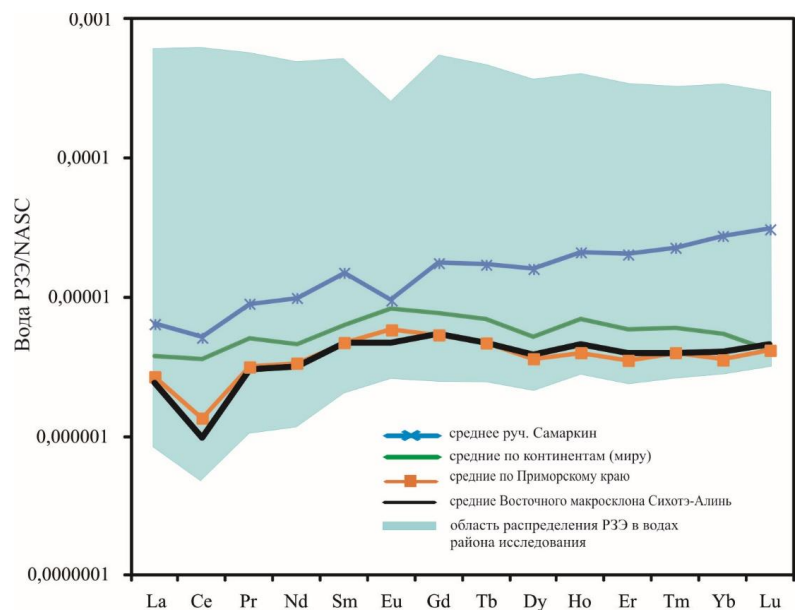
Элементы Elements	C1	C2	C3	C4	C5	Среднее Mean
Li	3,56	2,94	8,47	4,17	3,31	4,49
Be	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03
B	5,24	4,04	5,99	6,54	4,16	5,19
Al	89,4	171	161	254	195	174
P	43,9	49,7	162	55,7	52,6	72,7
S	672	680	804	595	602	670
Sc	0,09	0,01	0,11	0,14	0,08	0,10
Ti	1,60	3,02	2,38	4,38	2,47	2,77
V	0,74	0,63	0,84	0,66	0,54	0,68
Cr	0,13	0,15	0,16	0,18	0,17	0,16
Mn	0,52	1,14	0,67	1,33	0,88	0,91
Fe	39,8	76,5	52,2	77,5	58,1	60,8
Co	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
Ni	0,15	0,16	0,16	0,25	0,16	0,18
Cu	0,38	0,38	0,53	0,61	0,38	0,44
Zn	2,06	3,21	1,85	3,42	2,01	2,51
Ga	0,03	0,04	0,05	0,06	0,04	0,04
Ge	0,02	0,03	0,23	0,07	0,04	0,08
As	0,71	0,72	6,15	2,58	2,06	2,44
Se	0,05	0,07	0,07	0,11	0,05	0,07
Rb	3,38	2,01	0,75	1,54	0,91	1,72
Sr	1,44	3,23	1,08	1,66	8,34	3,14
Zr	1,04	0,87	0,85	1,05	0,45	0,85
Nb	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Mo	0,39	0,31	0,96	0,80	0,54	0,61
Ag	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01
Sn	0,01	0,02	0,02	0,24	0,01	0,02
Sb	0,05	0,05	0,25	0,16	0,11	0,12
Te	0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01
Cs	0,04	0,05	0,31	0,18	0,19	0,15
Ba	0,61	0,61	0,42	0,68	0,72	0,61
Hf	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03
W	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tl	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01
Pb	0,06	0,06	0,08	0,11	0,06	0,07
Th	0,16	0,15	0,18	0,22	0,08	0,15
U	0,10	0,10	0,21	0,13	0,07	0,12

Примечание: Места отбора (Табл. 1); <0,01 – значение ниже предела обнаружения метода.

Note: See Table 1 for sampling locations; <0,01 – value below the detection limit of the method.

Рис. 3. Профили распределения средних показателей концентраций NASC-нормированных РЗЭ [7] в водных пробах района г. Солонцовая в сравнении со средними по рекам мира [17], средними по рекам Приморского края, средними показателями по рекам Восточного макросклона Сихотэ-Алиня и область распределения РЗЭ в районах исследования

Fig. 3. Distribution profiles of the mean values of NASC-normalized REE concentrations [7] in water samples from the Solontsovaya Mountain area compared to the mean values for rivers of the world [17], average for rivers of Primorsky Krai, average for rivers of the Eastern macro-slope of Sikhotealin and REE distribution area in the study areas



В водах руч. Самаркин наибольшая вариация среди концентраций микроэлементов отмечается для Ge (от 0,02 до 0,23 при среднем значении 0,078 мг/л), As (0,7–6,15/2,44), Cs (0,04–0,31/0,154), Sr (1,08–8,34), Sb (0,05–0,25/0,124), Rb (0,75–3,38/1,72). Концентрации остальных элементов в русле ручья изменяются в 2–3 раза (табл. 2). В пробах воды ручья отмечены повышенные концентрации Li, V, As, Rb, Cs и Th относительно рек Восточного Сихотэ-Алиня в 3–5 раз и Al в 7 раз [16].

Суммарная концентрация растворенных форм РЗЭ в водах руч. Самаркин изменяется (с учетом скандия и иттрия) от 1,5 до 2,8 мкг/л при среднем значении 2,1. Разброс сумм легких РЗЭ (ЛРЗЭ) – от 67 до 75 %.

Таблица 3. Содержание РЗЭ в водах руч. Самаркин, мкг/л
Table 3. REE concentrations in waters of Samarkin brook, µg/l

Элементы Elements	C1	C2	C3	C4	C5	Среднее Mean
Y	0,47	0,49	0,46	0,62	0,31	0,47
La	0,21	0,20	0,18	0,31	0,14	0,21
Ce	0,27	0,25	0,47	0,53	0,36	0,38
Pr	0,06	0,07	0,07	0,11	0,05	0,07
Nd	0,28	0,30	0,37	0,47	0,22	0,33
Sm	0,07	0,08	0,10	0,12	0,06	0,09
Eu	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Gd	0,08	0,09	0,10	0,13	0,06	0,09
Tb	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
Dy	0,09	0,09	0,11	0,12	0,06	0,09
Ho	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02
Er	0,07	0,07	0,08	0,08	0,05	0,07
Tm	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Yb	0,09	0,10	0,11	0,09	0,05	0,09
Lu	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
ΣРЗЭ/ΣREE	1,27	1,32	1,66	2,04	1,10	1,48
ЛРЗЭ/LREE	0,88	0,89	1,19	1,54	0,83	1,07
ТРЗЭ/HREE	0,39	0,43	0,48	0,50	0,27	0,41
ЛРЗЭ/LREE, %	69,6	67,5	71,3	75,3	75,4	71,8
ТРЗЭ/HREE, %	30,4	32,5	28,7	24,7	24,6	28,2
Y/Ho	22,9	22,0	19,3	24,9	22,3	22,3
La/Yb	0,23	0,20	0,16	0,33	0,27	0,24
Eu/Eu*	0,52	0,52	0,58	0,63	0,63	0,58
Ce/Ce*	0,51	0,48	0,86	0,63	0,92	0,68
La/Sm	0,54	0,44	0,32	0,45	0,43	0,44
Sm/Y	0,42	0,46	0,52	0,74	0,62	0,55
ЛРЗЭ/ТРЗЭ LREE/HREE	0,22	0,21	0,23	0,31	0,28	0,25

Примечание: Места отбора (Табл. 1). $Eu/Eu^*=2Eu^*/(Sm^*+Gd^*)$ и $Ce/Ce^*=2Ce^*/(La^*+Pr^*)$ – формулы расчета европиевой и цериевой аномалий из NASC-нормированных значений; n – отношение NASC-нормированных значений элементов; ΣРЗЭ – сумма концентраций РЗЭ; ЛРЗЭ – сумма концентраций ЛРЗЭ; ТРЗЭ – сумма концентраций ТРЗЭ.

Note: See Table 1 for sampling locations. $Eu/Eu^*=2Eu^*/(Sm^*+Gd^*)$ and $Ce/Ce^*=2Ce^*/(La^*+Pr^*)$ – formulas for calculating europium and cerium anomalies from NASC-normalized values; n – ratio of NASC-normalized values of elements; ΣREE – sum of REE concentrations; LREE – sum of light LREE concentrations; HREE – sum of heavy HREE concentrations.

На диаграмме – профили распределения концентраций NASC-нормированных РЗЭ, стекающих с подножия г. Солонцовая. Очевидна их резкая обогатенность элементами тяжелой подгруппы. На диаграмме (рис. 3) представлены NASC-нормированные средние содержания РЗЭ в водах в районе г. Солонцовая, средние показатели по основным рекам Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, средние по рекам Приморского края, а также средние показатели для рек мира. Как очевидно из диаграммы, концентрации РЗЭ в поверхностных водах района г. Солонцовая превышают средние по Приморью и миру в несколько раз. Особенно большой разрыв наблюдается по ТРЗЭ.

Химические элементы в организме млекопитающих и моделирование образования твердых фаз

Рассмотрение среднего содержания химических элементов в организме двух млекопитающих – изюбря и кабана – позволяет говорить о том, что оно несколько отличается от известных в литературе концентраций на макрокомпонентном уровне (сравнение проводилось с данными по [1] и [2]). Так, среднее содержание натрия в организме изюбря составляет 0,6 %, в организме кабана – 0,8 % на фоне литературного показателя 0,7 %. Можно отметить несколько более высокое содержание калия (1,2 % в организме изученных животных при литературном показателе 0,75 %) и низкое кальция (2 и 3 % в изюбре и кабана соответственно в сравнении с 8,5 % по [1]). Установлено более существенное концентрирование ионов хлора (на фоне литературного показателя 0,3–1,1 % в организме изюбря – 1,2 % и кабана – 1,4 %). Магния в организме изученных млекопитающих содержится порядка 0,2 % на фоне 0,1 % приведенных литературных данных. Содержание кремния, избыточное количество которого обнаружено в водах, потребляемых животными региона, в целом отличается от известных ранее концентраций незначительно (120 мг/кг по [1] и от 70 до 450 мг/кг по [2]). Для организма изюбря он составляет 119 мг/кг, а для кабана – 130 мг/кг. Гораздо более существенные различия в сравнении с данными литературных источников наблюдаются для титана, который в организме животных в 10–16 раз выше, и марганца (в 10 раз выше в организме изюбря и в 40 – в организме кабана), а также ванадия, содержание которого в 10 раз ниже в организме изученных животных. Отмечается некоторое концентрирование железа, меди, бария, олова и брома. Поскольку органы и ткани млекопитающих различаются по степени накопления того или иного химического элемента, то весьма информативным показателем является вариативность содержания элемента. Так, например, содер-

жание кремния в организме изюбря колеблется от 2 мг/кг в зубах до 371 мг/кг в слепой кишке. У кабана содержание этого элемента менее 2 мг/кг в челюсти при содержании в ободочной кишке – 289 мг/кг и высоком содержании (120 мг/кг) в головном мозге. Литературные источники свидетельствуют о том, что данный элемент не имеет тенденции к концентрированию в головном мозге и, как правило, его содержание в нем минимально (80 мг/кг по [1] и 70 по [2]). Анализ элементного состава организма млекопитающих (изюбрь, кабан) с участка «Солонцовый» показал, что большинство изученных химических элементов характеризуются неоднородным характером распределения в организме. Низкая вариативность в накоплении характерна только для серы, калия, цинка, цезия и рубидия.

В целом анализ концентрирования и вариативности элементов, которые имеют значимые вариации содержаний в водах региона, в организме изученных животных показывает, что прямых сопоставлений найти почти невозможно по большинству химических элементов, за редким исключением. Очевидно, что на распределение того или иного химического элемента в организме будет оказывать значительное влияние ряд факторов, в том числе форма его поступления в организм и преобразование в условиях самого организма. Можно констатировать, что в организме млекопитающих химические элементы, поступающие с воздухом, водой и пищей активно мигрируют, оседая в органах-концентраторах. Вопрос о формах, в которых это происходит, и механизмах данных процессов остается открытым. Для того, чтобы представить, какие возможные формы могут образовываться в организме при поступлении с водой известного состава, нами было проведено моделирование на основе фактически полученных данных и сделано сопоставление с результатами электронно-микроскопического анализа наблюдаемых фаз химических элементов в органах и тканях изученных млекопитающих. В табл. 4 представлены результаты моделирования.

Анализ результатов (табл. 4) указывает на состав твердых фаз, которые равновесны с водой и могут выпадать из раствора. К таковым относятся: гидроксиды железа, оксид марганца, глины (монтмориллонит), оксид кремния. Это отражается на химическом составе раствора – уменьшаются концентрации и формы миграции алюминия, кремния, марганца, железа. Разработанная ранее в рамках гранта РФФИ (2018 г.) модель среды желудка (ПК «Селектор») позволяет нам прогнозировать результат работы системы «раствор – кристаллическое вещество» с учетом условий окружающей среды и физиологических показателей живого организма,

где в качестве кристаллического вещества рассматриваются новообразованные фазы, равновесные с раствором. А под самим раствором понимаются желудочный сок и природные питьевые воды, а также их смесь [18]. Взаимодействие воды и желудочного сока само по себе является геохимическим барьером, т. е. зоной смены геохимической обстановки, в которой происходит резкое изменение геохимических условий и содержаний химических элементов [3, 19]. Применение физико-химического моделирования системы «природные воды – желудочный сок» в условиях пониженной ($pH=6,24$, $Eh=0,218$ V) и повышенной ($pH=2,02$, $Eh=0,044$ V) кислотности позволило: определить состав минеральных фаз, вероятно, транспортирующихся из желудка в другие органы и ткани организма; оценить и определить изменчивость параметров Eh и pH модели желудочного сока; исследовать формы миграции химических элементов [18, 20]. Так, с применением модели показано, что при нормальной кислотности и содержании воды в желудке от 320 до 1000 мл возможно выпадение твердой фазы SiO_2 . Термодинамические исследования показали, что возможность образования твердой фазы составляет 97 % (табл. 4, рис. 4, б). Модель показала, что при низкой кислотности уже при наличии 10 мл воды в желудке выпадают алюмосиликаты, а при наличии 100 мл воды в восстановительных условиях выпадает FeS_2 (рис. 4, в, г).

Важным вопросом является возможность появления на уровне желудка и кишечника таких форм элементов, которые способны активно всасываться и далее мигрировать с кровью в ткани животного. Так, по данным моделирования, в кислой среде желудка может образовываться отрицательный анион кремния ($HSiO_3^-$), содержание которого увеличивается с ростом показателя pH и смещением кислотного равновесия в щелочную среду (табл. 4). Этот факт, по-видимому, приводит к активной миграции кремния с поступлением в различные органы животного и выпадением в дальнейшем в виде наноминеральных фаз, в том числе в виде прогнозируемого моделью оксида кремния. Доказательством этому служит факт обнаружения таких фаз в костях, головном и костном мозге изюбрей данной территории (рис. 5–7). При этом обнаруживаются микроминеральные включения смешанного состава, в составе которых наблюдаются такие элементы, как кремний, алюминий, железо и некоторые другие.

Согласно модели, при изменении объема воды в системе от 1 до 1000 мл при нормальной кислотности желудка на несколько порядков увеличивается содержание катиона $LaCl_2^+$, которые не устанавливаются в природных водах, а также отмечается появление $CeCl_3$. Кроме того, отмечено появление

разных форм урана. Анализ корреляционных взаимосвязей химических элементов, концентрирующихся в органах и тканях у животных с этой территории, показал, что, несмотря на разный характер

питания, видовую специфику и характер поведения, для всех характерна присутствующая в организме ассоциативная связь редкоземельной группы элементов с ураном.

Таблица 4. Аналитические данные (АД) и результаты моделирования (PM) с пробой воды ручья Самаркин (в мг/л), (T=5 °C, P=1 бар)

Table 4. Analytical data (AD) and modeling results (MR) with Samarquin brook water sample (in mg/L), (T=50 °C, P=1 bar)

Показатель Index	Вода Water		Вода/порода Water/rock	Показатель Index	Вода Water		Вода/порода Water/rock
	АД (AD)	PM (MR)	PM (MR)		АД (AD)	PM (MR)	PM (MR)
-	-	-	-	-	-	-	-
Eh	-	0,8785	0,770	Ba	0,000605	6,05E-04	6,05E-04
pH	6,00	6,129	7,688	Ba ²⁺	-	6,05E-04	6,05E-04
Is (ионная сила)	-	-	0,001381	Si	12,19	12,2	1,84
Al	0,089	8,94E-02	1,64E-05	SiO ₂	-	7,06	3,93
Al(OH) ₂ ⁺	-	1,94E-02	1,02E-05	HSiO ₃ ⁻	-	2,09E-03	1,14E-03
AlSO ₄ ⁺	-	3,90E-05	7,51E-07	H ₄ SiO ₄	-	30,4	-
AlO ₂ ⁻	-	5,34E-03	7,51E-07	Sr	0,00144	1,44E-03	1,44E-03
HALO ₂	-	3,45E-02	4,97E-06	Sr ²⁺	-	1,44E-03	1,44E-03
Al(OH) ⁺²	-	6,59E-02	9,79E-06	SrHCO ₃ ⁺	-	7,64E-06	-
Al(OH) ₃	-	2,48E-02	3,57E-06	Cl	0,84	8,40E-01	8,40E-01
Al(OH) ₄ ⁻	-	8,95E-03	1,26E-06	Cl ⁻	-	8,40E-01	-
Al ³⁺	-	1,13E-02	1,69E-06	HCl*	-	1,74E-07	-
Ca	1,32	1,32	1,32	P	0,04	4,38E-02	4,38E-02
Ca ²⁺	-	1,31	1,31	HPO ₄ ⁻²	-	8,98E-03	-
CaCO ₃	-	5,34E-05	-	H ₂ PO ₄ ⁻	-	1,28E-01	-
Ca(HCO ₃) ⁺	-	1,18E-02	-	Zr	0,001040	1,04E-03	1,04E-03
CaSO ₄	-	1,26E-02	-	HZrO ₃ ⁻	-	3,63E-04	-
B	0,00524	5,24E-03	5,24E-03	ZrO ₂	-	1,09E-03	-
B(OH) ₃ [*]	-	2,99E-02	2,99E-02	ZrO ⁺²	-	1,39E-07	-
Fe	0,04	3,98E-02	4,87E-08	U	0,0000978	9,78E-05	9,78E-05
Fe ⁺²	-	2,20E-10	2,72E-16	HUO ₄ ⁻	-	9,35E-08	-
FeSO ₄ ⁺	-	3,52E-08	4,46E-14	UO ₂ ⁺²	-	4,98E-06	-
Fe(OH) ₃	-	5,87E-04	7,05E-10	UO ₂ OH ⁺	-	1,19E-05	-
Fe(OH) ₄ ⁻	-	1,79E-06	2,10E-12	UO ₃	-	1,00E-04	-
FeOH ⁺²	-	3,08E-04	3,81E-10	Li	0,00356	3,56E-03	3,56E-03
FeO ⁺	-	4,58E-02	5,60E-08	Li ⁺	-	3,56E-03	-
HFeO ₂	-	5,93E-03	7,13E-09	Ce	0,000266	2,66E-04	2,66E-04
FeO ₂ ⁻	-	6,32E-07	7,41E-13	Ce ⁺³	-	2,45E-04	2,45E-04
K	1,46	1,46	1,46	CeHCO ₃ ⁺²	-	7,57E-06	-
K ⁺	-	1,46	1,46	CeSO ₄ ⁺	-	2,63E-05	-
KCl	-	1,08E-07	-	CeOH ⁺²	-	1,16E-07	-
KOH	-	1,54E-09	-	La	0,000205	2,05E-04	2,05E-04
KSO ₄ ⁻	-	9,37E-04	-	La ⁺³	-	1,54E-04	1,54E-04
Mg	0,18	1,80E-01	0,18	LaCO ₃ ⁺	-	5,38E-05	-
Mg ⁺²	-	1,79E-01	-	LaHCO ₃ ⁺²	-	5,91E-06	-
MgOH ⁺	-	1,39E-07	-	LaOH ⁺²	-	4,36E-08	-
MgCO ₃	-	5,52E-06	-	LaSO ₄ ⁺	-	1,66E-05	-
Mg(HCO ₃) ⁺	-	2,15E-03	-	Na ⁺	6,33	6,32	6,32
MgCl ⁺	-	7,74E-06	-	NaOH	-	1,73E-08	1,73E-08
MgSO ₄	-	3,26E-03	-	NaCl	-	5,68E-05	5,68E-05
MgHSiO ₃ ⁺	-	4,14E-07	-	NaSO ₄ ⁻	-	3,86E-03	3,86E-03
Mn	0,0005	5,24E-04	1,95E-07	NaHSiO ₃	-	5,38E-05	5,38E-05
Mn ⁺²	-	5,23E-04	1,94E-07	O ₂	-	5,97	5,97
MnOH ⁺	-	3,80E-09	1,40E-12	CO ₂	-	32,7	33,3
CO ₃ ⁻²	-	7,26E-04	6,91E-04	SO ₄ ⁻²	2,47	2,45	2,45
HCO ₃ ⁻	19	19,0	18,7	NO ₃ ⁻	0,68	6,80E-01	6,80E-01
HSO ₄ ⁻	-	1,04E-04	1,08E-04	-	-	-	-
Твердые фазы, моль/%/Solid phases, mole/%							
MnO ₂	-	-	9,53E-06/0	-	-	-	-
FeO(OH)	-	-	7,13E-04/ 0,28	-	-	-	-
Msc	-	-	2,25E-08/0	-	-	-	-
Mnt	-	-	1,42E-03/2,33	-	-	-	-
SiO ₂	-	-	0,363/97,38	-	-	-	-

Примечание (Note): MscKAl₃Si₃O₁₀O₂H₂(H₂O)_{4,5}MntNa_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O₁₀(OH)₂.

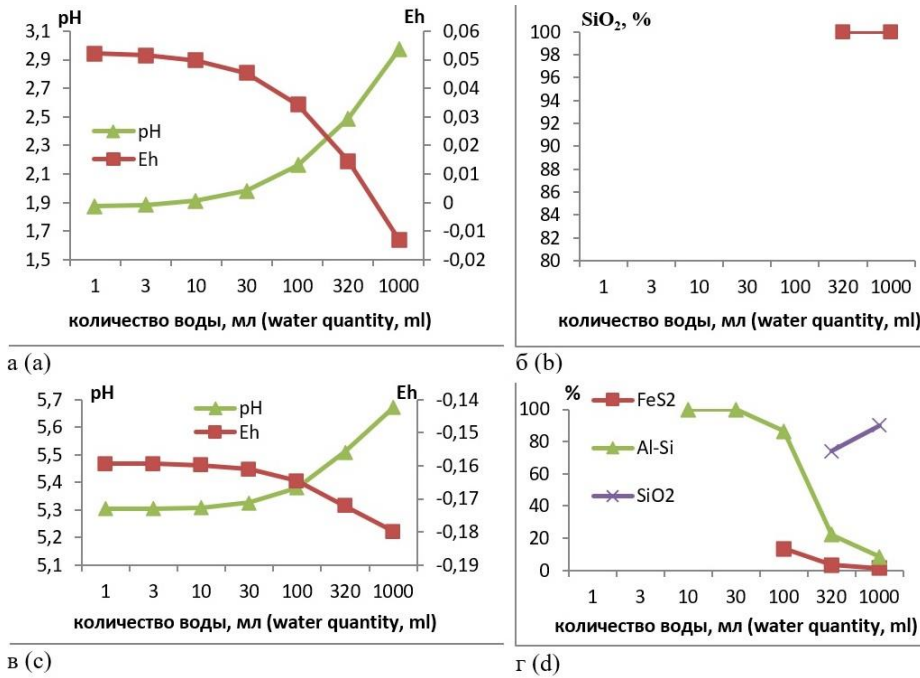


Рис. 4. Изменение параметров системы pH, Eh (а, в) и образование твердых фаз (б, г) при изменении объема воды в системе «вода – желудочный сок». Объем желудочного сока $V_{ЖС}=100$ мл, $T=+38$ °C, $P=1$ бар. Al-Si – алюмосиликаты. при начальных значениях ЖС: pH=6,24, Eh=-0,218 В, $C(HCl)=2284,6$ мг/л

Fig. 4. Change of system parameters – pH, Eh (a, c) and formation of solid phases (b, d) at change of water volume in the system "water – gastric juice". $V_{GJ}=100$ ml, $T=+38^{\circ}C$, $P=1$ bar at initial values of GJ: pH=6.24, Eh=-0.218 V, $C(HCl)=2284.6$ mg/l

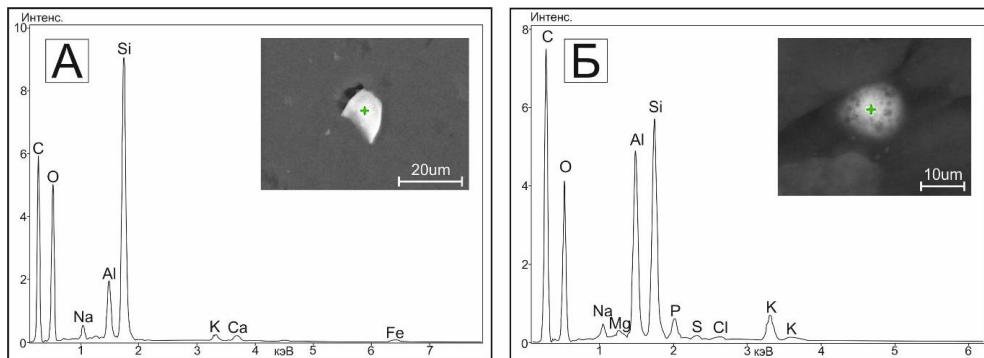


Рис. 5. Силикатные и алюмосиликатные минеральные фазы в костном (а) и головном (б) мозге изюбря

Fig. 5. Silicate and aluminosilicate mineral phases in the bone (a) and brain (b) of the red deer

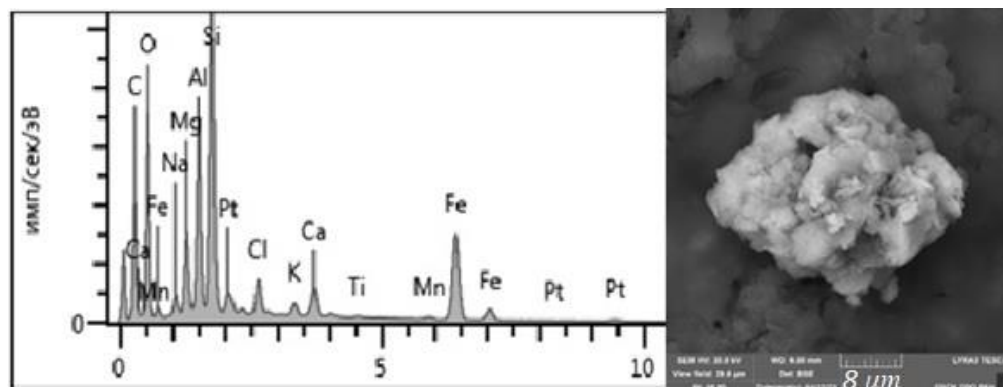


Рис. 6. Минеральные фазы смешанного состава с преобладанием Si в головном мозге изюбря

Fig. 6. Mineral phases of mixed composition with Si predominance in the brain of red deer

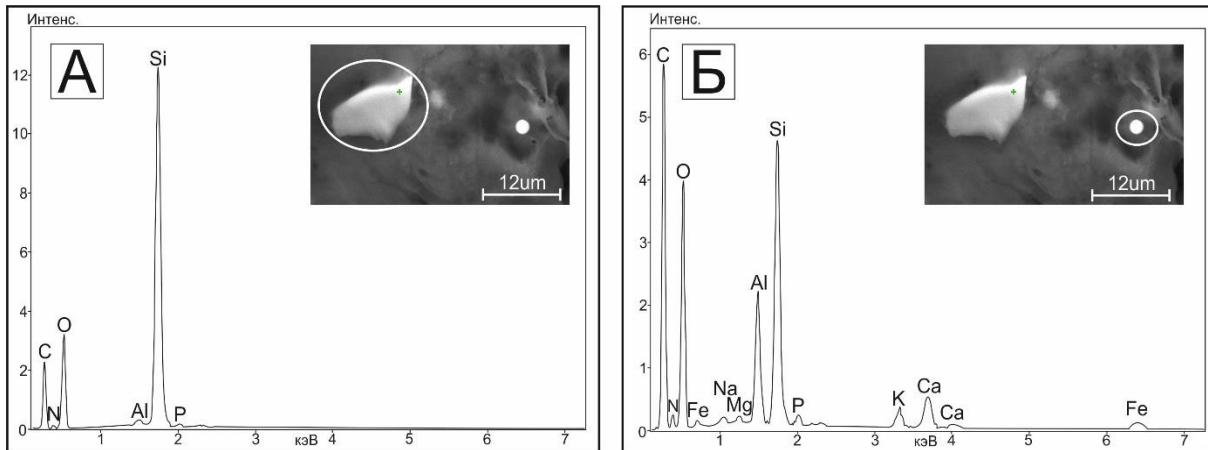


Рис. 7. Минеральные фазы Si в бедренной кости изюбря
Fig. 7. Mineral phases of Si in the femur of red deer

При проведении факторного анализа было установлено, что данная ассоциация совместно с рядом других элементов формирует первый, ведущий фактор. В организме животных данные элементы фракционируются и мигрируют в виде органо-минеральных комплексов в депонирующие органы и ткани.

Легкие лантаноиды, по-видимому, обладают большими миграционными способностями, что хорошо демонстрируют данные моделирования. Это приводит к возможности преодоления естественных биологических барьеров организма, в частности гематоэнцефалического. Результаты электронной микроскопии свидетельствуют о наличии церий-содержащих минеральных фаз в головном мозге изюбря (рис. 8).

Таким образом, полученные нами результаты по изучению распределения химических элементов в составе органов и тканей живых организмов территории Сихотэ-Алиня свидетельствуют о том, что

несомненное влияние на формирование минеральных новообразований оказывает состав природных вод территории. Важным вопросом является их преобразование в пищеварительной системе животных с одновременным поступлением химических элементов с поедаемыми породами и растительными кормами. В результате в организме образуются комплексы, содержащие химические элементы в виде наноминеральных фаз, способных мигрировать и отлагаться в разных частях организма, преодолевая существующие биологические барьеры. Большую роль в понимании этих процессов играет моделирование, позволяющее увидеть многообразие потенциально образующихся форм химических элементов. Подобные исследования открывают возможность к подтверждению точности модели на практике, а следовательно, расширяют спектр ее применения не только в геологических исследованиях, но и в геоэкологии, медицине, биологии и ветеринарии.

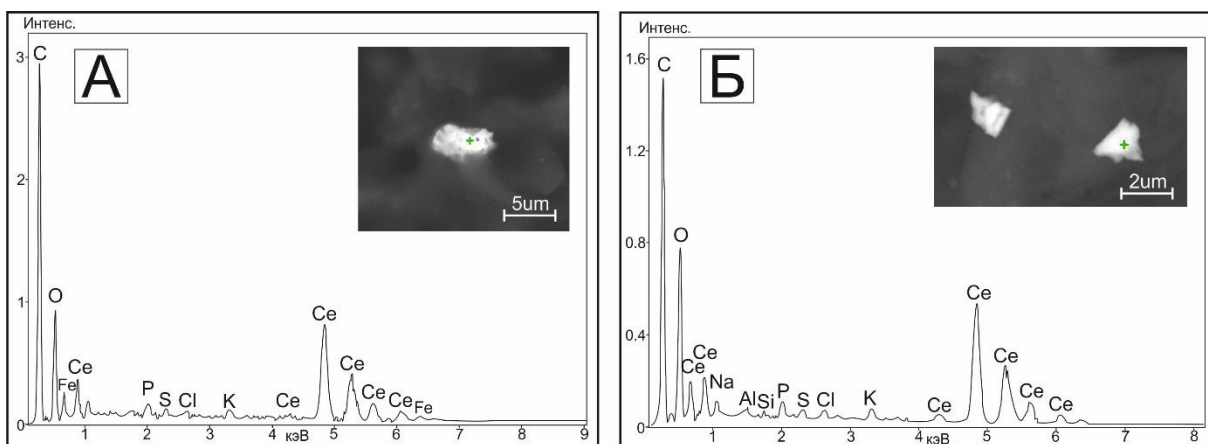


Рис. 8. Церий-содержащие минеральные фазы в головном мозге изюбря и их состав
Fig. 8. Cerium-containing mineral phases in red deer brain and their composition

Заключение

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что в условиях организма млекопитающих с возникновением геохимического барьера происходит изменение форм миграции таких элементов, как лантаноиды, кремний, железо и других. Также на примере животных исследуемого района подтверждена возможность образования конкрементов в условиях параметра живого организма. Так, установлен ряд кремнийсодержащих фаз в организме изюбрей изученной территории, что хорошо предсказано моделью исходя из состава вод региона. Также с применением модели показана возможность выпадения наноминеральных частиц, содержащих редкоземельные элементы, которыми аномально обогащены природные воды.

Примененный подход в рамках единой мультисистемы позволяет прогнозировать состав конкрементов и форм миграции элементов в зависимости от индивидуальных особенностей организма, тогда как в большинстве других работ имеется только констатация фактов.

В ходе работы показано, что изучение роли минеральных процессов в организме млекопитающих является актуальным направлением для экологии и медицины, а новые научные исследования, уточняющие место макро- и микроэлементов в этиологии, патогенезе, а также особенности течения многих заболеваний, являются перспективными в рамках поиска путей повышения эффективности выявления, профилактики и лечения нарушений минерального обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. – Ташкент: АН УзССР, 1987. – 236 с.
2. Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. Trace elements from soil to human. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2007. – 561 p.
3. Перельман А.И. Геохимия. 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
4. A study of Kudurs used by wild animals located on the water sources high in REE content in the Caucasus nature reserve / A.M. Panichev, I.V. Seredkin, R.A. Makarevich, K.S. Golokhvast, I.Yu. Chekryzhov, E.A. Vakh, A.S. Kholodov, S.A. Trepet, V.V. Ivanov, D.S. Ostapenko, T.G. Eskina, K.V. Bibina, T.A. Stolyarova, E.I. Mitina // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021. – Vol. 43. – № 1. – P. 91–112.
5. Ветренников В.В. Геологическое строение Сихотэ-Алинского государственного заповедника и центрального Сихотэ-Алия. – Владивосток: ДВ книжное изд-во, 1976. – 183 с.
6. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area // *Environmental Pollution*. – 2002. – Vol. 117. – P. 499–514.
7. The «North American shale composite»; its compilation, major and trace element characteristics / L.P. Gromet, R.F. Dymek, L.A. Haskin, R.L. Korotev // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – Vol. 48. – № 12. – P. 2469–2482.
8. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. – New York: McGraw-Hill Book Company, 1977. – 688 p.
9. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. – Л.: Химия, 1982. – 591 с.
10. Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – Vol. 52. – P. 2009–2036.
11. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the national chemical laboratory for industry*. – 1988. – Vol. 83. – P. 27–121.
12. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C // *Computers and Geosciences*. – 1992. – Vol. 7. – № 18. – P. 899–947.
13. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1bar pressure and at higher temperatures. – Washington: US Geological Survey, 1995. – 461 p.
14. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. – 287 с.
15. Effect of water treatment on the chemical composition of drinking water: a case of Lovozero, Murmansk Region, Russia / S.I. Mazukhina, S.V. Drogobuzhskaya, S.S. Sandimirov, V.A. Masloboev // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14. – № 24. – P. 16996–17008.
16. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 392 с.
17. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – Vol. 5. – P. 225–272.
18. Качество вод Арктической зоны Российской Федерации: физико-химическое моделирование формирования вод, формы миграции элементов, влияние на организм человека: монография / С.И. Мазухина, В.В. Максимова, К.В. Чудненко, В.А. Маслобоев, С.С. Сандимиров, С.В. Дрогобужская, П.С. Терещенко, В.И. Пожиленко, А.В. Гудков. – Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2020. – 158 с.
19. Москалев Ю.И. Минеральный обмен. – М.: Медицина, 1985. – 288 с.
20. Chemical composition of natural waters of the Lovozero massif, Russia / S.S. Sandimirov, V.I. Pozhilenko, S.I. Mazukhina, S.V. Drogobuzhskaya, A.A. Shirokaya, P.S. Tereshchenko // *Modeling Earth Systems and Environment*. – 2022. – Vol. 8. – № 3. – P. 4307–4315.

Информация об авторах

Наталья Владимировна Барановская, доктор биологических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nata@tpu.ru. <https://orcid.org/0000-0003-3729-800X>

Светлана Ивановна Мазухина, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Россия, 184029, г. Апатиты, микрорайон Академгородок, 14А.; simazukhina@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-2715-4021>

Александр Михайлович Паничев, доктор биологических наук, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории экологии и охраны животных, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7. sikhote@mail.ru

Елена Александровна Вах, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159; старший научный сотрудник лаборатории гидрохимии, Тихоокеанский институт океанологии им. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43. adasea@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-6690-6505>

Ирина Андреевна Тарасенко, доктор геолого-минералогических наук, директор Дальневосточного геологического института ДВО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. tarasenko_irina@mail.ru. <http://orcid.org/0000-0002-4612-0708>

Иван Владимирович Серёдкин, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории экологии и охраны животных, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7. seryodkinivan@inbox.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4054-9236>

Сергей Сергеевич Ильенко, кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ilenokss@tpu.ru. <http://orcid.org/0000-0002-0216-4485>

Владимир Викторович Иванов, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией микро- и наноисследований, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. d159327@yandex.ru. <http://orcid.org/0000-0002-7917-9757>

Елена Владимировна Агеева, кандидат геолого-минералогических наук, ассистент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. evk26@tpu.ru. <http://orcid.org/0000-0001-9104-9325>

Раиса Алексеевна Макаревич, научный сотрудник лаборатории геохимии, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7. mak@tigdvo.ru. <https://orcid.org/0000-0002-6787-6870>

Дмитрий Александрович Стрепетов, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. das57@tpu.ru. <http://orcid.org/0000-0002-1041-4747>

Алена Владимировна Ветошкина, младший научный сотрудник лаборатории геохимии, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159. vetoshkina.alena@mail.ru

Поступила в редакцию: 02.11.2023

Поступила после рецензирования: 11.12.2023

Принята к публикации: 25.01.2024

REFERENCES

1. Kist A.A. *Phenomenology of biogeochemistry and bioinorganic chemistry*. Tashkent, SA UzSSR Publ., 1987. 236 p. (In Russ.)
2. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. *Trace elements from soil to human*. Berlin, Springer Science & Business Media, 2007. 561 p.
3. Perelman A.I. *Geochemistry*. 2nd ed. Moscow, Vyshaya shkola Publ., 1989. 528 p. (In Russ.)
4. Panichev A.M., Seredkin I.V., Makarevich R.A., Golokhvast K.S., Chekryzhov I.Yu., Vakh E.A., Kholodov A.S., Trepet S.A., Ivanov V.V., Ostapenko D.S., Eskina T.G., Bibina K.V., Stolyarova T.A., Mitina E.I. A study of kudurs used by wild animals located on the water sources high in REE content in the Caucasus Nature Reserve. *Environmental Geochemistry and Health*, 2021, vol. 43, no. 1, pp. 91–122.
5. Vetretnikov V.V. *Geological structure of the Sikhote-Alin state reserve and central Sikhote-Alin*. Vladivostok, FE Publ., 1976. 183 p. (In Russ.)
6. Protano G., Riccobono F. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. *Environmental Pollution*, 2002. vol. 117, pp. 499–514.
7. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The «North American shale composite»; its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, no. 12, pp. 2469–2482.
8. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *The properties of gases and liquids*. New York, McGraw-Hill Book Company, 1977. 688 p.
9. Reid R., Prausnic D., Shervud T. *Gases and liquids properties*. 3rd ed. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 592 p. (In Russ.)

10. Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, vol. 52, pp. 2009–2036.
11. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds. *Journal of the national chemical laboratory for industry*, 1988, vol. 83, pp. 27–121.
12. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of mineral, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C. *Computers and Geosciences*, 1992, vol. 7, no. 18, pp. 899–947.
13. Robie R.A., Hemingway B.S. *Thermodynamic properties of minerals and related substances of 298.15 K and 1 Bar pressure and at higher temperatures*. Washington, US Geological Survey, 1995. 461 p.
14. Chudnenko K.V. *Thermodynamic Modeling in Geochemistry: Theory, Algorithms, Software, Applications*. Novosibirsk, Academic Publ. House “Geo”, 2010. 287 p. (In Russ.)
15. Mazukhina S.I., Drogobuzhskaya S.V., Sandimirov S.S., Masloboev V.A., Effect of water treatment on the chemical composition of drinking water: a case of Lovozero, Murmansk Region, Russia. *Sustainability*, 2022, vol. 14, no. 24, pp. 16996–17008.
16. Chudaeva V.A. *Migration of chemical elements in the waters of the Far East*. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2002. 392 p. (In Russ.)
17. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters. *Treatise on Geochemistry*, 2003, vol. 5, pp. 225–272.
18. Mazukhina S.I., Maksimova V.V., Chudnenko K.V., Masloboev V.A., Sandimirov S.S., Drogobuzhskaya S.V., Tereshenko P.S., Pozhilenko P.S., Gudkov A.V. *Water quality of the Arctic zone of the Russian Federation: physical and chemical modeling of water formation, forms of element migration, influence on human organism: monograph*. Apatity, FRC KSC RAS Publ., 2020. 158 p. (In Russ.)
19. Moskalev Yu.I. *Mineral exchange*. Moscow, Medicine Publ., 1985. 288 p. (In Russ.)
20. Sandimirov S.S., Pozhilenko V.I., Mazukhina S.I., Drogobuzhskaya S.V., Shirokaya A.A., Tereshchenko P.S. Chemical composition of natural waters of the Lovozero massif, Russia. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2022, vol. 8, no. 3, pp. 4307–4315.

Information about the authors

Natalia V. Baranovskaya, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. nata@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3729-800X>

Svetlana I. Mazukhina, Dr. Sc., Leading Researcher, Institute of Industrial Ecology Problems of the North – separate subdivision of the Federal Research Center “Kola Scientific Center of the RAS”, 14A, Akademgorodok micro-district, Apatity, 184029, Russian Federation. simazukhina@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-2715-4021>

Alexander M. Panichev, Dr. Sc., Cand. Sc., Leading Researcher, Pacific Geographical Institute FEB RAS, 7, Radio street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. sikhote@mail.ru

Elena A. Vakh, Cand. Sc., Senior Researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, 43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Senior Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, Stoletie Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. adasea@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-6690-6505>

Irina A. Tarasenko, Dr. Sc., Deputy Director for Research, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, Stoletie Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. tarasenko_irina@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-4612-0708>

Ivan V. Seryodkin, Cand. Sc., Leading Researcher, Pacific Geographical Institute FEB RAS, 7, Radio street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. seryodkinivan@inbox.ru; <http://orcid.org/0000-0003-4054-9236>

Sergey S. Ilenok, Cand. Sc., Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ilenokss@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0216-4485>

Vladimir V. Ivanov, Cand. Sc., Head of Laboratory of Micro- and Nanoscale Researches, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, Stoletie Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. d159327@yandex.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7917-9757>

Elena V. Ageeva, Cand. Sc., Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. evk26@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9104-9325>

Raisa A. Makarevich, Researcher, Pacific Geographical Institute FEB RAS, 7, Radio street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. mak@tigdvo.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6787-6870>

Dmitry A. Strepetov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. das57@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1041-4747>

Alena V. Vetoshkina, Junior Researcher, Far East Geological Institute FEB RAS, 159, Stoletie Vladivostoka avenue, Vladivostok, 690022, Russian Federation. adasea@mail.ru

Received: 02.11.2023

Revised: 11.12.2023

Accepted: 25.01.2024