

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Стрепетов Дмитрий Александрович

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОХРАНЯЕМЫХ
ТЕРРИТОРИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ КАК ИНДИКАТОР ЛОКАЛЬНЫХ ЭКОЛОГО-
ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК**

Специальность 1.6.21 – Геоэкология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук,
профессор Барановская Н. В.

Томск–2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕМЕНТОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА МЛЕКОПИТАЮЩИХ.....	10
1.1 Усредненный элементный состав организма млекопитающих	10
1.2 Органы и ткани млекопитающих семейства оленевые (Cervidae) как биоиндикатор геохимических обстановок.....	15
2 ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....	23
2.1 Сихотэ-Алинский государственный природный биосферный заповедник имени К. Г. Абрамова.....	23
2.2 Национальный парк «Зов тигра»	28
3 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	32
3.1 Фактический материал исследования.....	32
3.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)	35
3.3 Методика обработки результатов аналитических исследований	37
4 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОХРАНЯЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ	41
4.1 Элементный состав почв охраняемых территорий Приморского края.....	41
4.1.1 Элементный состав почв Сихотэ-Алинского заповедника	41
4.1.2 Элементный состав почв национального парка «Зов тигра»	44
4.1.3 Сравнение элементного состава почв охраняемых территорий Приморского края.....	47
4.2 Элементный состав надземной части растений рода <i>Carex</i> охраняемых территорий Приморского края	
51	
4.2.1 Элементный состав надземной части растений рода <i>Carex</i> Сихотэ-Алинского заповедника.....	51
4.2.2 Элементный состав надземной части растений рода <i>Carex</i> национального парка «Зов тигра».....	54
4.2.3 Сравнение элементного состава надземной части растений рода <i>Carex</i> охраняемых территорий Приморского края	57
4.3 Элементный состав поверхностных вод охраняемых территорий Приморского края.....	61
4.3.1 Элементный состав поверхностных вод Сихотэ-Алинского заповедника	61
4.3.2 Элементный состав поверхностных вод национального парка «Зов тигра»	63
4.3.3 Сравнение элементного состава поверхностных вод охраняемых территорий Приморского края...66	
5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕФЕРЕНТНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА МЛЕКОПИТАЮЩИХ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА	73
6 СПЕЦИФИКА НАКОПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ МЛЕКОПИТАЮЩИХ ПРИМОРСКОГО КРАЯ И ИХ ИНДИКАТОРНОЕ ЗНАЧЕНИЕ	89
6.1 Элементный состав организма благородного оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника ...89	
6.2 Элементный состав организма благородного оленя с территории Национальный парк «Зов тигра» ..96	

6.3 Сравнительная характеристика концентрирования химических элементов в организме благородных оленей охраняемых территорий Приморского края	104
7 ИНДИКАТОРНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОХРАНЯЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ ...	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Изучение элементного состава живых организмов и влияния геохимических обстановок на его формирование интересовало ученое сообщество со времен В.И. Вернадского (Вернадский, 1935). В той или иной степени этим вопросом занимались многие известные отечественные и зарубежные ученые, среди которых: А.П. Виноградов, Л.Д. Виноградова, В.В. Ковальский, В.В. Добровольский, А.И. Перельман, А.Л. Ковалевский, А.А. Кист, А.Д. Покаржевский, А.П. Авцын, М.А. Риш, А.А. Жаворонков, В.Л. Сусликов, В.Г. Скальный, Т.И. Моисеенко, Н.А. Агаджанян, Г.А. Ларионов, В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков, Н.Н.М. Bowen, J.A.C. Fortescue, M. Anke, D.K. Kalani, A. Kabata-Pendias., H. Pendias и др.

Тщательно изучаются вопросы миграции отдельных элементов в биосфере и их накопления отдельными частями растительных организмов, комплексное взаимодействие в системе окружающая среда – живой организм, видовые отличия в накоплении, наличие биогеохимических барьеров и способность к безбарьерному накоплению элементов и т.д. (Underwood, 1956; Виноградов, 1957; Бабенко, Решеткина, 1971; Алексеенко, 2001; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007; Ермаков, 2008; Ковалевский, 2010).

Однако следует отметить, что несмотря на возрастание показателя технофильности многих химических элементов в XXI веке (Моисеенко и др., 2006; Касимов, Власов, 2012), как в нашей стране, так и за рубежом, слабоизученными остались пути миграции и накопления многих из них, производство и использование которых резко увеличилось в последние десятилетия (Ларичкин и др., 2013; De Lima, Leal Filho, 2015; Tian et al., 2015; White, Shine, 2016; Моисеенко, 2017; Adenuga et al., 2022). Например, В.В. Ермаковым отмечается малочисленность систематизированных данных об элементном составе органов и тканей животных и человека, а также отсутствие аналитических данных по содержанию в организме животных и человека таких химических элементов как Y, Rh, Pd, In, Te, всех лантаноидов, Ta, Re, Os, Pt и Tl (Ермаков и др., 2018). Тем не менее, современные методы анализа позволяют проводить исследования более 60 химических элементов, в том числе остающихся малоизученными (Барановская и др., 2015; Meermann, Nischwitz, 2018).

С ростом антропогенного влияния на компоненты природной среды особую роль играет исследование территорий, минимально подверженных такому влиянию. Наиболее защищенными из них являются особо охраняемые природные территории (ООПТ), такие как заповедники и национальные парки. При изучении подобных территорий наиболее полно и точно отражаются естественные процессы рудогенеза и миграции химических элементов между компонентами природной среды.

ООПТ Приморского края (Сихотэ-Алинский государственный природный биосферный заповедник, национальный парк «Зов тигра») представляют особый интерес в плане изучения накопления химических элементов в различных средах ввиду сложившихся уникальных геохимических условий, среди которых широкое распространение комплексов раннекайнозойских вулканических туфов (в том числе цеолитизированных) и лав кислого, среднего и основного состава (Паничев и др., 2009, 2012; Chekryzhov et al., 2010; Середин, Чекрыжов, 2011). Подобные комплексы обуславливают наличие в регионе аномально высоких содержаниях редкоземельных элементов в составе пород и вод (Вах, 2013; Ветошкина и др., 2022; Арбузов и др., 2023; Паничев и др., 2019, 2023).

Распространенность подобного рода явлений и недостаток новой информации об особенностях миграции химических элементов по трофическим цепям, включающих растения, животных, почвы и воды на территориях, характеризующихся специфичными эколого-геохимическими природными обстановками, обуславливает актуальность их комплексного изучения.

Таким образом, комплексный подход к изучению специфики миграции и накопления химических элементов в организме млекопитающих и других компонентах природной среды, позволит с высокой степенью достоверности определять индикаторные химические элементы, наиболее полно отражающие эколого-геохимическую обстановку изучаемых территорий и, как следствие изучения территорий с минимальной антропогенной нагрузкой, устанавливать фоновые концентрации химических элементов для будущих исследований.

Целью работы является выявление особенностей накопления химических элементов в различных компонентах природной среды (почва, надземная часть осок, поверхностные воды, организм благородного оленя) Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра» с установлением индикаторных показателей, отражающих влияние природных эколого-геохимических обстановок.

Задачи исследований:

1. Определить особенности накопления химических элементов в почвах, надземной части осок и поверхностных водах Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра»;
2. Установить референтные показатели содержания химических элементов в организме млекопитающих на территории Сибири и Дальнего Востока и выявить индикаторные элементы, характерные для организма благородных оленей Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра»;
3. Определить индикаторные отношения химических элементов, которые позволят установить эколого-геохимическую специфику изучаемых территорий;

4. Выявить индикаторную роль организма благородного оленя при установлении специфики локальных эколого-геохимических обстановок Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра».

Основные защищаемые положения:

1. Химическими элементами-индикаторами эколого-геохимической обстановки в составе компонентов природной среды (почвы, растения, поверхностные воды) являются: на территории Сихотэ-Алинского заповедника – Na; на территории национального парка «Зова тигра» – Zn, Cu, Cd, Ge, Hg, Cs, Ni, W и благородные металлы (Au, Ag, Pd, Pt).

2. На территории Сихотэ-Алинского заповедника химическими элементами-индикаторами эколого-геохимической обстановки в составе органов и тканей благородного оленя относительно референтного значения элементного состава органов и тканей млекопитающих Сибири и Дальнего Востока являются – Na, K, Pb, Ag, Eu, на территории национального парка «Зов тигра» – As, Cd, Hg, Cs, Au и платиноиды (Ru, Pd, Ir, Pt).

3. Особенности локальной эколого-геохимической обстановки Сихотэ-Алинского заповедника проявляются в пониженном индикаторном отношении легкой подгруппы редкоземельных элементов к тяжелой в почвах, растениях и поверхностных водах; на территории «Зова тигра» эколого-геохимическая специфика проявляется в повышенных индикаторных отношениях Th/U, Au/Ag и пониженном Bi/Au в почвах, поверхностных водах и организме благородных оленей и повышенном Pb/Ag отношении в поверхностных водах относительно территории Сихотэ-Алинского заповедника.

Фактический материал и методы исследования. В основу работы положены результаты проведенных исследований автором лично, а также совместно с сотрудниками отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В рамках работы проанализировано 1051 органов и тканей млекопитающих, 34 пробы почв, 42 пробы надземной части осок и 70 проб поверхностных вод и, в том числе в сравнении с литературными данными.

Количественное определение 73 химических элементов в почвах, надземной части осок и органах и тканях млекопитающих проводилось с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов, ТПУ (к.г.-м.н. Хващевская А. А., Куровская В. В). Определение 55 химических элементов с использованием ИСП-МС и 5 химических элементов с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) в поверхностных водах проводилось в аналитическом центре

коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (н.с. Е.В. Еловский, Г.И. Горбач, Н.В. Хуркало).

Достоверность защищаемых положений обеспечена статистически значимым количеством проб, которые были проанализированы современными высокочувствительными аналитическими методами (ИСП-МС) в аккредитованных лабораториях по аттестованным методикам с выполнением контрольных определений 5–10% проб изученных сред, а также глубиной проработки фактического материала с применением современных методов статистической обработки и литературы по теме исследования.

Научная новизна. В ходе работы впервые установлена специфика эколого-геохимических обстановок Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра», отраженная в комплексе компонентов природной среды – почвах, растениях рода *Carex*, поверхностных водах и организме благородных оленей (*Cervus elaphus*). Впервые определено референтное содержание 73 химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока (благородный олень (*Cervus elaphus*), дикий кабан (*Sus scrofa*), домашняя свинья (*Sus scrofa domesticus*), снежный баран (*Ovis nivicola*), кабарга (*Moschus moschiferus*), козуля (*Capreolus pygargus*)), с использованием которого определены химические элементы, специфически накапливаемые в организме млекопитающих Приморского края.

Практическая значимость. Полученная в результате исследований информация может быть напрямую использована в практике животноводства, в ветеринарии и медицине, в том числе для изобретения новейших лекарственных препаратов, способов профилактики тех или иных заболеваний, создания инструментов предупреждения развития заболеваемости среди сельскохозяйственных животных и народонаселения Российской Федерации, а также могут служить основой для определения фоновых значений химических элементов и организации долговременного геоэкологического мониторинга территорий.

Кроме того, результаты работы могут быть использованы при создании универсальной модели формирования биогеохимических барьеров внутри организма травоядных млекопитающих животных как потенциального модельного аналога систем организма человека, что ведет к пониманию физиологических механизмов их адаптации в условиях природных геохимических аномалий.

Апробация работы. Результаты полученных исследований представлены на Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах: Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2022–2025); XXII Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов, с международным участием (г. Нерюнгри); Международная научная конференция «Современное развитие биогеохимических идей В.И.

Вернадского»; XIII международная биогеохимическая школа-конференция «Эволюция биосферы, биогеохимические циклы и биогеохимические технологии: связь фундаментальных и прикладных исследований» (г. Пущино); II молодежная научная конференция-школы ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток); XIV международная биогеохимическая школа-конференция «Проблемы геохимической экологии в условиях техногенеза биосферы» (г. Томск).

Публикации. Основные научные результаты опубликованы в 17 научных статьях, включая 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 4 из которых опубликованы в журнале, индексируемом в базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 137 страницах, дополнена 39 рисунками и 41 таблицей. Работа содержит 7 глав, введение, заключение, список литературы содержит 169 источников. Во **введении** представлены актуальность исследований, определены цель и задачи, указаны научная новизна и практическая значимость, а также обозначен личный вклад автора и апробация работы. **В первой главе** анализируются существующие литературные данные об элементном составе организма млекопитающих и отдельных органов, использующихся в качестве индикаторных. **Во второй главе** приводится краткая литогеохимическая характеристика исследуемых территорий. **В третьей главе** описывается методика отбора и подготовки проб, методы анализа, способы математической обработки данных. **В четвертой главе** рассматривается накопление химических элементов в компонентах природной среды Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра». **В пятой главе** посвящена определению референтному элементного состава организма млекопитающих Сибири и Дальнего Востока. **В шестой главе** рассматривается организм благородного оленя в качестве биоиндикатора локальных эколого-геохимических обстановок. **В седьмой главе** приводятся индикаторные геохимические отношения элементов, отражающие специфику эколого-геохимических обстановок изучаемых территорий. В **заключении** представлены основные результаты по диссертационной работе.

Личный вклад. Автором выполнена пробоподготовка для анализа ИСП-МС 980 проб органов и тканей млекопитающих, 42 проб наземной части осок (*Carex*) и 34 проб почв. Автор участвовал в пробоотборе на территории национального парка «Зов тигра». Автором проведена статистическая обработка всего объема данных, дана интерпретация полученных результатов и сформулированы защищаемые положения.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору биологических наук, профессору отделения геологии Барановской Наталье Владимировне, за предоставленную возможность работы в сплоченном научном коллективе, а также научное сопровождение, всестороннюю поддержку, понимание, мотивацию и помощь на всех этапах реализации работы. Автор признателен за помощь всем сотрудникам бывшей кафедры ГЭГХ

ТПУ. За ценные советы автор выражает отдельную признательность д.б.н, к.г.-м.н. Паничеву А.М. и к.г.-м.н. Соктоеву Б.Р. Автор благодарен за помощь в отборе проб д.б.н. И.В. Середкину, представителям охотничьих и личных подсобных хозяйств территории Сибири и Дальнего Востока, а так же руководителям и сотрудникам ООПТ, оказывающим поддержку и сопровождение работ. Особую благодарность за проведение аналитических исследований автор выражает сотрудникам проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ИШПР и лично к.г.-м.н. Хвощевской А.А. и Куровской В.В. Автор признателен сотрудникам ТИГ ДВО РАН и ДВГИ ДВО РАН за ценные рекомендации и предоставленные результаты анализа.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-64-47021 «Влияние литолого-геохимической специфики горных ландшафтов Сибири и Дальнего Востока на формирование элементного состава организма млекопитающих» (2020) и проектом развития ТПУ «Приоритет – 2030-НИП-060-198-2025».

1 К ВОПРОСУ ОБ ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕМЕНТОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Сложность изучения объектов, используемых в качестве индикаторов геохимических и геоэкологических обстановок, возрастает в ряду почва-вода-растения-животные (млекопитающие)-человек. Последние два объекта в ряду изучать тем сложнее и затратнее, чем более полный список органов и тканей требуется изучить в ходе исследования. В связи с чем подобные изыскания как правило ограничиваются узким набором критических органов и тканей – печень, почки, мышцы (Gasparik et al., 2004; Falandysz et al., 2005; Malmsten et al., 2021), реже – кости (Ballová et al., 2019; Tajchman et al., 2021), или наиболее легкодоступной и не требующей умерщвления особи органической тканью – шерстью (Yarsan et al., 2014; Oropesa et al., 2022; Herrada et al., 2024).

Современными исследованиями подтверждается целесообразность изучения элементного состава крупных млекопитающих в качестве модельных организмов человека, из-за их биологического сходства, и многие патогены и дефицит/избыток химических элементов потенциально могут влиять на них схожим образом (Baptista et al., 2024). Несмотря на это и возникающие этические трудности, отдельные исследования элементного состава организма человека все же проводятся («Человек. Медико-биологические данные», 1977; Игнатова, 2010; Барановская и др., 2015).

Спектр изучаемых в организмах химических элементов зачастую ограничивается технологическими возможностями, областью интересов отдельных научных коллективов и т.д. Значительная часть работ посвящена эссенциальным токсичным элементам – Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Hg, Pb (Pollock, 2005; Lazarus et al., 2008; Demirbaş, Erduran, 2017; Nkosi et al., 2021), реже изучению подвергаются макроэлементы (Tajchman et al., 2018; Farkas et al., 2021) и РЗЭ (Zaichick et al., 2011; Reindl et al., 2021).

1.1 Усредненный элементный состав организма млекопитающих

Работы, посвященные изучению усредненного элементного состава организма млекопитающих, в которых охватываются широкие спектры химических элементов, представлены в таблице 1.

Таблица 1.1 – Литературные данные по среднему элементному составу млекопитающих, мг/кг

Элемент	Li, 2001	Барановская и др., 2015	Ермаков и др., 2018	Ковальский, 1974	Боуэн, 1955	Покаржевский, 1985	Данные автора
Li	0,16	0,16	<0,02-0,1	<0,02	<0,02	-	0,06
Be	0,004	0,0003	-	0,0003-0,002	-	-	0,0001
B	2,9	0,52	0,3-1	0,5	<2	-	1,23
Na	2400	533	4000-7000	4000	7300	3928	4050
Mg	608	-	1000-4700	1000	1000	1296	795
Al	16	12,8	4,0-30	4-100	<3	-	5,12
Si	17,6	-	100-6000	120-6000	120	-	98,7
P	11300	457	17000-43000	17000-44000	43000	23800	8069
S	7900	65,4	3000-5000	5000	5400	29900	16031
Cl	2700	-	2800-3000	2800	3200	-	9214
K	9800	-	1500-7500	7400	7500	10978	7818
Ca	122	171	200-85000	200-85000	85000	38294	625
Sc	0,0009	0,001	0,001-0,006	0,00006	0,006	-	0,08
Ti	2,7	1,8	0,5-2	<0,2	<0,7	-	8,17
V	0,058	0,01	0,02-0,15	0,15	<0,4	-	0,05
Cr	0,12	0,13	0,07-0,5	0,075	<0,3	-	0,45
Mn	10,2	0,67	0,2-2	0,2	0,2	8,19	2,11
Fe	265	47,4	100-200	160	160	293	141
Co	0,23	0,01	0,005-0,5	0,03	0,3	-	0,03
Ni	0,16	0,06	0,8-1	0,8	<1	-	0,12
Cu	190	1,07	2,0-10	2,4	2,4	137	4,7
Zn	130	30,7	100-200	160	160	100	58,5
Ga	0,004	0,02	0,001-0,006	<0,006	-	-	0,02
Ge	-	0,001	0,14	-	-	-	0,0002

Продолжение таблицы 1.1

As	0,055	-	0,05-0,5	<0,2	0,2	-	0,02
Se	1,1	0,02	0,5-1,5	1,7	1,7	-	0,36
Br	9,1	1,03	5,0-8	6	4	-	11,9
Rb	18,4	0,83	17-50	17	18	-	7,73
Sr	0,17	0,84	1,0-14	14	21	-	1,2
Y	-	0,003	-	-	-	-	0,003
Zr	2,3	0,1	<0,3	<0,3	-	-	0,01
Nb	-	0,001	0,0002	0,00002	-	-	0,002
Mo	3,2	0,03	0,02-0,2	0,2	<1	3,26	0,06
Ru	-	-	0,002	0,002	-	-	0,00005
Rh	-	-	-	-	-	-	0,0002
Pd	-	-	-	-	-	-	0,001
Ag	0,062	0,01	0,005-0,01	0,006	0,006	-	0,002
Cd	0,28	0,45	0,1-0,5	<0,5	-	1,11	0,01
In	0,00007	-	-	-	-	-	0,0001
Sn	0,018	0,06	0,1-0,15	<0,15	<0,16	-	0,01
Sb	0,0096	0,003	0,002-0,02	0,006	0,14	-	0,003
Te	0,09	-	0,05-0,09	-	-	-	0,0005
I	0,23	-	0,05-0,5	-	0,43	-	0,2
Cs	0,017	0,003	0,01-0,4	0,064	0,06	-	0,03
Ba	0,94	0,38	0,1-2,5	0,75	2,3	-	0,81
La	0,016	0,01	0,001-0,002	0,0001	0,09	-	0,01
Ce	0,02	0,01	-	-	0,47	-	0,02
Pr	-	0,001	-	-	-	-	0,001
Nd	0,014	0,004	-	-	-	-	0,004
Sm	0,0016	0,001	-	-	-	-	0,001
Eu	0,00033	0,0002	-	-	-	-	0,0003

Продолжение таблицы 1.1

Gd	0,0021	0,001	-	-	-	-	0,001
Tb	0,0008	0,0001	-	-	-	-	0,00006
Dy	0,0029	0,001	-	-	-	-	0,0003
Ho	0,00025	0,0001	-	-	-	-	0,00005
Er	0,0005	0,001	-	-	-	-	0,00005
Tm	0,00012	0,00004	-	-	-	-	0,00005
Yb	0,00035	0,0004	0,00012	0,00012	-	-	0,00005
Lu	0,00004	0,00005	-	-	-	-	0,00005
Hf	0,0042	0,002	0,04	0,04	-	-	0,004
Ta	0,003	-	-	-	-	-	0,005
W	0,008	0,07	0,003-0,005	-	-	-	0,001
Re	-	-	-	-	-	-	0,00005
Os	-	-	-	-	-	-	0,00005
Ir	-	-	0,00002	-	-	-	0,00005
Pt	-	-	-	-	-	-	0,00005
Au	0,0028	0,0002	0,0001-0,00023	0,00023	<0,009	-	0,00005
Hg	0,016	0,01	0,02-0,05	0,046	0,05	-	0,01
Tl	-	-	0,0005-0,001	-	-	-	0,001
Pb	0,35	0,04	0,3-2	2	4	9,78	0,08
Bi	-	0,002	0,004-0,03	<0,004	-	-	0,0003
Th	0,0049	0,004	0,03-0,2	0,003-0,2	-	-	0,004
U	0,001	0,001	0,001-0,013	0,013	0,023	-	0,001

Данные, приводимые Li, являются стандартным образцом SRM1577 (бычья печень), определенным Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST) и используемым в качестве референтного содержания химических элементов в живых организмах (Li, 2001). Спектр химических элементов определен наиболее полно среди представленных источников – 60 элементов.

Данные Н.В. Барановской взяты из монографии «Очерки геохимии человека» и представляют собой средневзвешенные содержания 56 химических элементов в организме человека, рассчитанных по широкому набору изученных органов и тканей (в форме сухого вещества), среди которых, однако, отсутствует костная ткань (Барановская и др., 2015).

Данные В.В. Ермакова по 52 химическим элементам, являются обобщенными и скорректированными данными В.В. Ковальского (1974), Е.А. Романкевича (1988) и А. Kabata-Pendias и Н. Pendias (1999). Также в таблице 1.1 приводятся непосредственные сведения о 47 элементах из работы В.В. Ковальского, который в свою очередь опирался на данные Bowen (1966) по 39 элементам, и они также приводятся в таблице 1.1. На эти же данные в своей работе ссылался А.А. Кист (1987). Bowen проводил расчет своих значений по формуле: содержание элемента = $0,33 \cdot \text{содержание элемента в костной ткани} + 0,67 \cdot \text{содержание элемента в мышечной ткани}$. Исходные данные для расчетов Bowen собирал из исследований других ученых, в которых изучались элементный состав мышц и костей человека, а также свинины, говядины и курицы (Bowen, 1976).

Данные А.Д. Покаржевского по 13 химическим элементам приведены в таблице 1.1 как среднее арифметическое из обширной выборки различных видов млекопитающих (около 20) от бурозубок (*Blarina brevicauda*) до белохвостых оленей (*Odocoileus virginianus*) и человека, приводимых А.Д. Покаржевским по данным других исследователей (Покаржевский, 1985).

Приведенные в таблице 1.1 сведения свидетельствуют о следующем:

1. Для таких химических элементов, как Rh, Pd, Re, Os и Pt данные отсутствуют, а содержания Y, In, Pr, Ta, Ir и Tl определены только в одном источнике;
2. Большинство работ, посвященных усредненному элементному составу организма млекопитающих являются обзорными работами, в которых собираются и обобщаются данные, полученные другими авторами, изучавшими конкретные органы и ткани и химические элементы;
3. Не существует единой стандартизированной методики для определения усредненного элементного состава млекопитающих;
4. Для концентраций большинства химических элементов существуют значительные отличия (вплоть до десятков раз) между значениями, приводимыми разными авторами.

1.2 Органы и ткани млекопитающих семейства оленевые (Cervidae) как биоиндикатор геохимических обстановок

Растительноядные животные, относящиеся к семейству оленевые (Cervidae), являются подходящими для изучения объектами в качестве биоиндикаторов локальных геохимических обстановок, за исключением видов, более других подверженных сезонной миграции, таких как северный олень (*Rangifer tarandus*). Это обуславливается их высокой экологической пластичностью и широкой распространенностью Cervidae по земному шару – ареал их обитания охватывает Северную и Южную Америки, Евразию с прилегающими островами, Африку севернее Сахары, некоторые виды благодаря человеку стали инвазивными в Австралии и Новой Зеландии (Соколов, 1979; Данилкин, 1999); большинство представителей Cervidae привязаны к ограниченной территории и питаются определенным набором растительности от мхов и лишайников до травянистой и древесно-кустарниковой растительности (Данилкин, 1999).

Наиболее типичным объектом для исследований является благородный олень (*Cervus elaphus*) – осёдлый вид, обитающий на участках от сотен до тысяч гектаров и наиболее полно использующий кормовые ресурсы территории по сравнению с другими видами копытных (Цындыжапова, Розломий, 2021). Тем не менее, более 86% их рациона питания составляют покрытосеменные растения (Степанова, Охлопков, 2009), среди которых важнейшими являются растения семейств злаки (*Gramineae*) и осоки (*Cyperaceae*). В летнем рационе благородных оленей они составляют долю до 38% (Недзельский, Недзельский, 2003).

Как уже было отмечено, детальному изучению, как правило, подвергается узкий набор органов и тканей организма.

Печень

Печень с анатомической и физиологической точки зрения тесно связана с кишечником, основным источником поступления в организм разнообразных химических элементов (Скальный, 2004). Печень обладает возможностью обезвреживания и удаления из организма различных чужеродных веществ, избытков гормонов, медиаторов, витаминов, а также токсичных промежуточных и конечных продуктов обмена веществ; участвует в белковом, липидном, углеводном, пигментном обменах; является депонирующей средой для некоторых витаминов, катионов ряда микроэлементов, в частности Fe, Cu и Co, а также депонирует значительные объёмы крови, которые могут быть выброшены в общее сосудистое русло при кровопотере или шоке за счёт сужения сосудов, кровоснабжающих печень (Волкова, Джериева, 2016). Вследствие чего печень рассматривается исследователями, как орган, способный концентрировать в себе многие токсичные и эссенциальные металлы, которые также способны проявлять токсичные свойства при избыточном накоплении (Lazarus et al., 2008).

В таблице 1.2 приводятся сведения о содержании 22 химических элементов в печени млекопитающих семейства Cervidae из разных стран мира. Из таблицы следует, что наиболее изученными элементами являются Cu, Zn, Pb и Cd, в то время как таким потенциально опасным элементам как, например, Hg уделяется меньше внимания. В то же время стоит отметить, что отличия в накоплении разных химических элементов в печени близкородственных видов могут свидетельствовать о геохимических различиях между странами.

Таблица 1.2 – Литературные данные по среднему элементному составу печени Cervidae, мг/кг

Страна	Польша	Канада	Норвегия	Хорватия	Словакия	Нидерланды
Автор	Jarzyńska, Falandysz, 2011	Pollock, 2005	Frøslie et al., 1984	Lazarus et al., 2008	Gasparik et al., 2004	Wolkers et al., 1994
Объект	Благородный олень	Белохвостый олень	Благородный олень	Благородный олень	Благородный олень	Благородный олень
V	0,007	-	-	-	-	-
Cr	0,28	-	-	-	0,14	-
Mn	11	11,6	-	-	3,47	-
Fe	-	-	-	68,5	-	394
Co	0,18	0,15	-	-	-	-
Ni	-	0,57	-	-	-	-
Cu	49	122	15	14,7	13,3	86
Zn	100	79,7	33	30	26,2	115
Ga	0,014	-	-	-	-	-
As	-	<0,25-0,6	1,5	-	-	-
Se	0,19	1,4	0,2	0,24	-	-
Rb	13	-	-	-	-	-
Sr	0,09	-	-	-	-	-
Mo	3,2	-	0,9	-	-	-
Ag	0,05	-	-	-	-	-
Cd	0,55	1,1	0,04	0,18	0,26	-
Sb	0,005	-	2,4	-	-	-
Cs	0,04	-	-	-	-	-
Ba	0,11	-	-	-	-	-
Hg	-	-	0,005	0,009	-	-
Tl	0,004	-	-	-	-	-
Pb	0,15	<0,05-0,51	0,07	0,95	1,9	0,49

Почки

Важнейшими функциями почек являются выведение продуктов метаболизма и регуляция состава и объема внеклеточной жидкости, омывающей клетки. Они выводят из организма избыток воды и растворенных в ней веществ, контролируют состав плазмы крови,

поддерживают во внутренней среде организма постоянный рН, ионный состав, осмотическое давление, объем жидкости. Помимо обеспечения экскреции и постоянства параметров внутренней среды, почки синтезируют и секретируют в кровь гуморальные факторы регуляции кровообращения, свертывания крови и кальций-фосфорного обмена и синтезируют глюкозу из аминокислот во время длительного голодания (Грачева, Карпова, 2017). Было показано, что внешние факторы среды способны отражаться на развитии и строении почек млекопитающих, относящихся к Cervidae (Jankowska et al., 2023).

Некоторыми авторами утверждается, что среди мягких тканей животных почки являются основным органом-концентратором для большинства тяжелых металлов и единственным органом, в котором выражено значительное накопление неорганической Hg (Pokorny, Ribarič-Lasnik, 2002). В таблице 1.3 приводятся сведения о содержании 22 химических элементов в почках млекопитающих семейства Cervidae из разных стран мира. Характер изученности химических элементов в почках совпадает с таковым в печени, поскольку зачастую эти два органа изучаются параллельно.

Таблица 1.3 – Литературные данные по среднему элементному составу почек Cervidae, мг/кг

Страна	Польша	Хорватия	Канада	Норвегия	Словакия	Нидерланды
Автор	Jarzyńska, Falandysz, 2011	Lazarus et al., 2008	Pollock, 2005	Borch-Iohnsen et al., 1994	Gasparik et al., 2004	Wolkers et al., 1994
Объект	Благородный олень	Благородный олень	Лось	Северный олень	Благородный олень	Благородный олень
V	0,014	-	-	-	-	-
Cr	0,78	-	-	-	0,14	-
Mn	6,3	-	13	1,3	1,34	-
Fe	-	101	-	-	-	284
Co	0,09	-	0,1	-	-	-
Ni	-	-	0,56	-	-	-
Cu	21	4,84	16,1	4,2	4,93	14
Zn	130	49,2	99,7	25	31,1	144
Ga	0,04	-	-	-	-	-
As	-	-	0,19	-	-	-
Se	4	1,89	2,9	1,18	-	-
Rb	12	-	-	-	-	-
Sr	0,16	-	-	-	-	-
Mo	1,5	-	-	-	-	-
Ag	0,003	-	-	-	-	-
Cd	9,9	2,65	60,4	4,3	2,39	-
Sb	0,005	-	-	-	-	-
Cs	0,06	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 1.3

Ba	0,45	-	-	-	-	-
Hg	-	0,03	-	-	-	-
Tl	0,17	-	-	-	-	-
Pb	0,24	0,09	0,05	0,8	0,56	1,26

Мышечная ткань

Помимо очевидных функций, таких как перемещение организма в пространстве и отдельных частей тела относительно друг друга, мышцы млекопитающих также отвечают за выработку тепла и являются депо для аминокислот, воды и солей. Различные минеральные соли могут составлять до 1% от всего химического состава мышечной ткани (Терентьев, 2019).

Мышцы млекопитающих семейства Cervidae в исследованиях чаще всего рассматриваются с точки зрения безопасности его употребления в пищу человеком. Во многих странах Cervidae являются промысловыми видами, а также содержатся на специальных фермах или вовсе являются домашними животными, что обуславливает актуальность подобного подхода. В таблице 1.4 приводятся сведения о содержании 30 химических элементов в мышечной ткани млекопитающих семейства Cervidae из разных стран мира. Как следует из таблицы, при изучении мышц внимание уделяется также макроэлементам.

Таблица 1.4 – Литературные данные по среднему элементному составу мышечной ткани Cervidae, мг/кг

Страна	Австрия	Польша	Казахстан	Новая Зеландия	Хорватия	Словакия
Автор	Ertl et al., 2016	Jarzyńska, Falandysz, 2011	Окусханова и др., 2014	Grace et al., 2008	Lazarus et al., 2008	Gasparik et al., 2004
Объект	Благородный олень	Благородный олень	Благородный олень (ферма)	Благородный олень (ферма)	Благородный олень	Благородный олень
B	0,17	-	-	-	-	-
Na	550	-	218	1854	-	-
Mg	200	-	224	952	-	-
P	1700	-	-	5943	-	-
S	1700	-	-	-	-	-
K	3000	-	1045	13193	-	-
Ca	108	-	773	172	-	-
V	<0,002	0,016	-	-	-	-
Cr	0,005	0,5	-	-	-	0,25
Mn	0,13	2,1	-	0,8	-	2,03
Fe	25	-	38,4	110	-	-
Co	0,002	0,015	-	-	-	-
Ni	0,004	-	-	-	-	-
Cu	1,3	10	1,4	7,2	3,48	2,49

Продолжение таблицы 1.4

Zn	27	140	30	107	43,4	54,8
Ga	-	0,011	-	-	-	-
As	0,003	-	-	-	-	-
Se	0,04	0,13	-	-	0,53	-
Rb	7,5	13	-	-	-	-
Sr	0,05	0,1	-	-	-	-
Mo	0,001	0,16	-	-	-	-
Ag	-	0,004	-	-	-	-
Cd	0,001	0,21	<0,005	-	0,12	0,23
Sb	0,001	0,005	-	-	-	-
Cs	-	0,06	-	-	-	-
Ba	0,07	0,09	-	-	-	-
Hg	<0,004	-	-	-	0,006	-
Tl	-	0,01	-	-	-	-
Pb	0,006	0,008	<0,008	-	0,15	6,48
U	<0,001	-	-	-	-	-

Костная ткань

Костная ткань в организме млекопитающих выполняет защитную, опорную, локомоторную, рессорную функции, опосредованно принимает участие в кроветворении, а также участвует в минеральном обмене. Кости являются основным депо в организме для Ca и P, образующих в комплексе основной костный минерал – гидроксилapatит. На костную ткань приходится до 99% всего Ca в организме, 87% P и 58% Mg от общего в организме (Блоцкая и др., 2014).

Стоит отметить, что костная ткань Cervidae как правило изучается непосредственно по костям скелета, в то время как роговая ткань рассматривается отдельно от нее ввиду своей специфичных особенностей: чрезвычайной скорости роста и ежегодному полному обновлению (Kierdorf et al., 2014; Tajchman et al., 2021). Из-за этого роговая ткань часто рассматривается отдельно от костной ткани, составляющей скелет, несмотря на то что роговая ткань в процессе роста получает значительную долю минеральных веществ именно из костей скелета (Chen et al., 2009). В таблице 1.5 приводятся сведения о содержании 19 химических элементов в костной ткани (исключая роговую ткань) млекопитающих семейства Cervidae из разных стран мира. Самыми изученными оказываются химические элементы, составляющие основу костной ткани – Ca, P и Mg, также в каждом из приведенных исследований рассматривалось содержание Zn.

Таблица 1.5 – Литературные данные по среднему элементному составу костной ткани Cervidae, мг/кг

Страна	Польша	Польша	Германия	Новая Зеландия	Россия
Автор	Tajchman et al., 2021	Tajchman et al., 2021	Kierdorf et al., 2014	Grace et al., 2008	Королькова, 2022
Объект	Благородный олень	Благородный олень (ферма)	Благородный олень	Благородный олень (ферма)	Пятнистый олень (ферма)
Li	1,42	0,23	-	-	-
Na	8606	7083	-	6635	-
Mg	6103	4537	4199	2882	1200
P	110062	92739	122800	86470	9000
S	-	-	234	-	2400
Cl	-	-	-	-	3100
K	552	435	218	6250	-
Ca	320545	273469	259900	143929	18400
Cr	0,13	4,15	-	-	-
Mn	0,79	1,39	0,8	0,7	-
Fe	-	-	-	60	7,1
Co	0,07	0,09	-	-	-
Cu	0,05	0,75	-	0,49	-
Zn	63,3	59,3	40,6	116	16,1
Se	0,003	0,006	-	-	-
Sr	-	-	47,7	-	-
Mo	0,03	0,4	-	-	-
Sn	0,18	<0,00005	-	-	-
Ba	-	-	315	-	-

Шерсть

Шерсть (мех) млекопитающих (не только Cervidae) является одной из самых распространенных тканей, используемых для биоиндикации геохимического загрязнения окружающей среды. Шерсть является подходящей матрицей для оценки долгосрочного воздействия токсичных или микроэлементов на организм (Draghi et al., 2023), для ее получения не требуется умерщвление животного, а транспортировка и хранение материала не предусматривает сложных операций для сохранения его качества. Как показывают некоторые исследования, концентрация загрязняющих веществ в шерсти отражает не только воздействие в период роста волос, но и накопление и концентрацию элементов за предыдущие месяцы и годы (Fraser et al., 2013). В связи с этим шерсть выбрана одной из важнейших матриц для биологического мониторинга в Глобальной системе экологического мониторинга (GEMS) (Rashed, Soltan, 2005).

В таблице 1.6 приводятся сведения о содержании 29 химических элементов в мышечной ткани млекопитающих семейства Cervidae из разных стран мира. Самыми изученными химическими элементами являются Fe Cu, Zn, а также Mn, Cd и Pb.

Таблица 1.6 – Литературные данные по среднему элементному составу шерсти Cervidae, мг/кг

Страна	Франция	Италия	Италия	Польша	Польша	США
Автор	Herrada et al., 2024	Montillo et al., 2019	Squadrone et al., 2022	Długaszek, Korczynski, 2014	Cygan-Szczegielniak, 2021	Roug et al., 2015
Объект	Косуля	Благородный олень	Благородный олень	Косуля	Благородный олень	Чернохвостый олень
Li	-	0,42	-	-	-	-
B	-	1,38	-	-	-	-
Na	199	-	-	-	3460	-
Mg	238	-	-	68	665	-
Al	41,4	191	192	0,25	-	-
K	4183	-	-	-	1110	-
Ca	479	-	-	307	1990	-
Ti	0,77	4,1	-	-	-	-
V	-	0,57	0,24	-	-	-
Cr	0,15	0,48	0,32	0,1	-	-
Mn	3,56	-	18	1,6	19,3	3,5
Fe	55	220	175	11	247	46,5
Co	0,03	0,41	-	-	-	-
Ni	0,02	0,71	0,25	0,31	-	-
Cu	6,12	4,55	4,9	5	17,7	4,4
Zn	75,2	67,9	111	86	144	100
As	0,04	1,06	0,11	-	-	-
Se	0,23	-	-	-	-	0,22
Rb	-	-	0,48	-	-	-
Sr	0,39	-	-	-	-	-
Mo	0,04	-	<0,01	-	-	-
Ag	-	0,06	<0,01	-	-	-
Cd	0,02	1,33	<0,01	0,04	0,12	-
Sn	-	0,13	0,02	-	-	-
Sb	0,01	0,05	-	-	-	-
Ba	-	2,14	-	-	-	-
Hg	0,04	-	<0,01	-	-	-
Tl	0,001	1,65	-	-	-	-
Pb	0,2	0,55	0,54	3,1	7,28	-

Из данных, приведенных в таблицах 1.2.1-1.2.5 следуют выводы о том, что:

1. Сопоставление исследований всех органов и тканей млекопитающих семейства Cervidae показывает, что самыми изученными являются химические элементы, входящие в группы эссенциальных (Cu, Zn) и условно эссенциальных (Cd, Pb). Остальные элементы изучаются в разной степени менее тщательно, вплоть до того, что, например, исследования, включающие в себя информацию о содержании РЗЭ или платиноидов в организме Cervidae, отсутствуют;

2. За редкими исключениями (Grace et al., 2008; Cygan-Szczegielniak, 2021), авторы научных работ изучают от одного до трёх избранных органов и тканей организма Cervidae;

3. Существуют различия величиной вплоть до десятков раз в данных разных исследователей по концентрации одних и тех же химических элементов в одинаковых органах, в том числе при проведении исследований в одной стране. Эти различия обуславливают актуальность установления усредненных значений для значительных территорий, исходя из которых можно будет вычленять специфику отдельно взятых районов.

Таким образом, органы и ткани крупных млекопитающих, включая семейство Cervidae, рассматриваются учеными в качестве биоиндикаторов локальных геохимических обстановок. Тем не менее, анализ литературных источников показывает, что по многим химическим элементам и органам существует недостаток данных, связанный с отсутствием комплексных исследований, охватывающих широкий спектр химических элементов, органов и тканей крупных млекопитающих.

Таким образом, организм млекопитающих, в том числе принадлежащих к семейству Cervidae, может служить важным биоиндикатором геохимических условий. Однако текущие исследования часто ограничены узким набором органов и тканей (печень, почки, мышцы) и химических элементов (Cu, Zn, Cd, Pb), а получаемые результаты зачастую значительно расходятся друг от друга, что делает актуальными комплексные исследования, включающие больше органов и элементов.

2 ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Территория Приморского края представляется перспективной в плане изучения специфических геохимических обстановок и миграции химических элементов внутри них. Среди признаков, характеризующих территории с неблагоприятными геохимическими средовыми факторами, стоит отметить наличие массовых случаев геофагии среди растительноядных животных как специфического пищевого поведения, направленного на компенсирование дисбаланса элементного состава в организме. На территории сразу нескольких особо охраняемых территорий Приморского края в течение долгих лет фиксируются проявления массовой геофагии среди диких копытных в местах развития раннекайнозойских вулканитов (Panichev et al., 2021). В настоящей работе основное внимание уделяется двум территориям: Сихотэ-Алинскому государственному природному биосферному заповеднику имени К. Г. Абрамова и национальному парку «Зов тигра».

2.1 Сихотэ-Алинский государственный природный биосферный заповедник имени К. Г. Абрамова

Сихотэ-Алинский государственный природный биосферный заповедник расположен в восточной и центральной водораздельной частях хребта Сихотэ-Алинь. Для подробного изучения выбран уникальный в геохимическом отношении район Солонцовского палеовулкана (г. Солонцовая), находящийся на восточном макросклоне Сихотэ-Алиня. Общая площадь, занимаемая литокомплексами Солонцовского палеовулкана, около 300 км² и значительная ее часть расположена на территории Сихотэ-Алинского заповедника (рисунок 2.1).

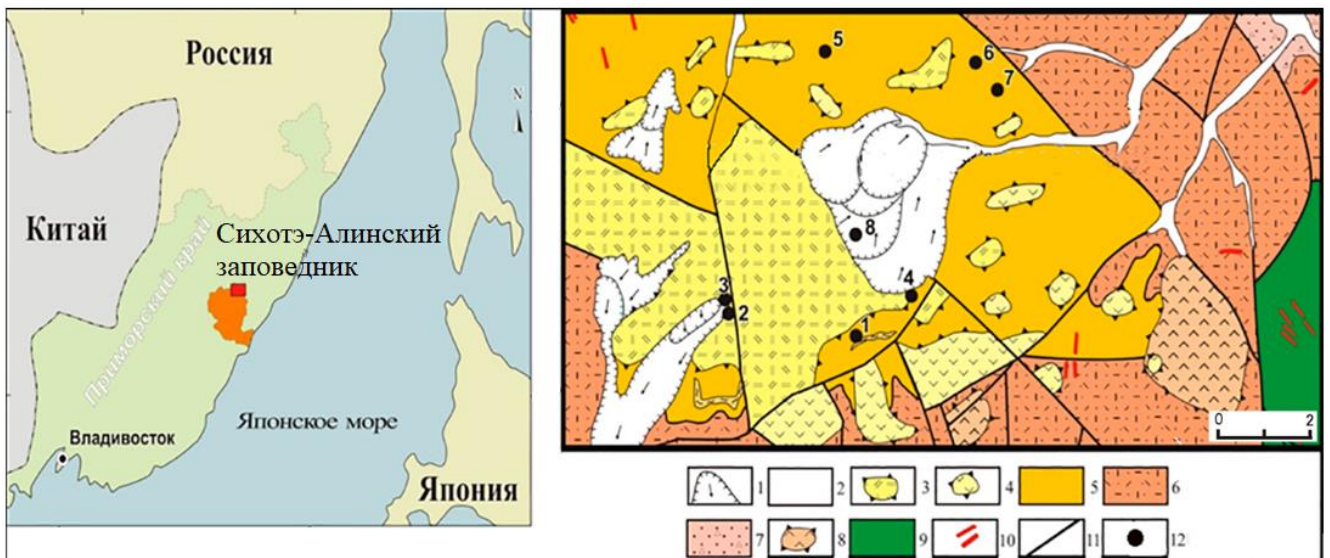


Рисунок 2.1 – Схематическая геологическая карта г. Солонцовая в пределах Сихотэ-Алинского заповедника (1–2 – четвертичные рыхлые отложения, в том числе оползни (1) и речной

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 алевролиты 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) (Паничев и др., 2012).

Г. Солонцовая и прилегающие к ней территории представляют собой сложное геологическое образование, состоящее из толщ туфов риолитов. Основание постройки древнего вулкана образовано грубообломочными туфоконгломератами, содержащими горизонты агломератовых туфов риолитов, формирование которых происходило в водной среде. Эти образования перекрываются спекшимися туфами и игнимбритами риолитов, создавшими мощный платообразный покров. Останцы этого покрова сохранились на наиболее высоких участках водораздела рек Заболоченная и Таёжная (Ветренников, 1976). Туфы и игнимбриты риолитов солонцовской толщи имеют своеобразную кремово-пепельную окраску и содержат чешуйки чёрного биотита. Игнимбриты отличаются наличием линзовидных обломков вулканического стекла тёмно-зелёного и чёрного цветов с расщепленными краями (Паничев и др., 2012).

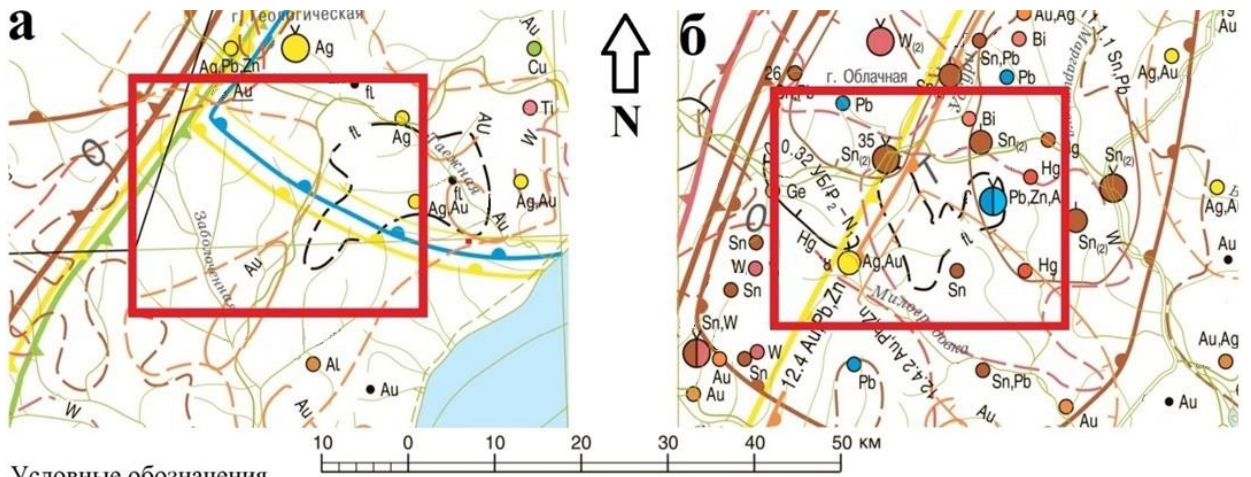
На игнимбритах залегают своеобразные по облику и составу пород толщи, формирование которых, могло происходить в озерах, расположенных внутри кальдеры с многочисленными горячими источниками (Ветренников, 1976). В основании они сложены крупноглыбовыми пирокластическими отложениями, переходящими выше в гравийные и псаммитовые туфы риолитов, среди которых встречаются многочисленные прослои тонких темноокрашенных и тонкополосчатых кремнистых пород – опалитов, в которых нередко отмечаются слои, включающие углефицированные растительные остатки, а также прослои и линзы углистых сланцев и лигнитов (Паничев и др., 2012).

В центральной части вулкана над игнимбритовым плато слегка воздымается плоская слегка вытянутая возвышенность размерами 5×9 км, на которой выделяется несколько горных вершин. Одна из них, расположенная в восточной части этого горного массива г. Солонцовая. Вся возвышенность состоит из специфических пород – витрориолитовых, которые слагают вулканический купол. Внешне эти породы похожи на сваренные туфы, но отличаются от них основной массой, состоящей из вулканического стекла с флюидальной структурой, в которую

погружены кристаллы амфиболов, биотита, пироксена, кварца и полевых шпатов (Паничев и др., 2012).

В металлогеническом отношении район исследований располагается в пределах Кемского Ag-Cu-Zn рудного района и Таежного Au-Ag рудного узла. В бассейнах местных рек (Заболоченная, Холмогорка, Зап. Кема) описаны шлиховые ореолы со знаками золота, расположенными по площади разрозненно. Содержание золота от знаков до 50 мг/м³, редко до 100 мг/м³. Вторичные геохимические ореолы золота обнаружены в водоразделе рек Таежная и Тальниковая, а также у кл. Стариков. Содержание золота в них варьирует от 0,01 до 0,5 г/т и 0,01-0,1 г/т соответственно. В пределах 20 км от г. Солонцовая располагаются: шлиховые ореолы со знаковыми содержаниями флюорита, в том числе кварц-флюоритовая жила мощностью 0,5 (кл. Солнечный) и прожилки зеленого и фиолетового флюорита мощностью 1,5-2 см (кл. Носырева); эпитермальное Таежное среднее месторождение Ag с примесью Au (Степанов, 2012); Сухоключевское малое месторождение Sn; гидротермальные проявления Au: Левобережное, Кумирное, Кабанье; Au-Pb-Zn: Веселое; группа гидротермальных плутоногенных проявлений Pb и Zn: Веселое, Быстрое и Арс (рис. 2.2) (Государственная геологическая карта, 2011).

Почвы на территории Сихотэ-Алинского заповедника формируются на каменистом элювии и элюво-делювии коренных пород (гранитов, липаритов, андезито-базальтов на восточных склонах, преимущественно осадочных пород на западных), и хорошо дренируются в связи с расчлененностью рельефа и каменистостью профиля (Васильев, Матюшкин, 1982). В верхнем поясе гор (от 900 м над ур. м.) развиты почвы альфа-гумусового направления почвообразования: подбуры и подзолы. Почвенный покров среднего пояса (400-900 м над ур. м.) наиболее сложный и многокомпонентный. Здесь широко распространены иллювиально-гумусовые буроземы, относящиеся к бурым лесным или к буротаежным почвам (Иванов, 1976). Это тип почв, формирующийся в установке перехода от теплых гумидных к холодным гумидным условиям, переходный от буроземов к подбурам. В нижнем поясе (до 400 м над ур. м.) развиты буроземы (Васильев, Матюшкин, 1982). Типичными почвами для района г. Солонцовая (абсолютные отметки над уровнем моря от 400 до 1100 м) являются бурые горно-лесные и буро-таежные иллювиально-гумусовые сильноскелетные кислые. Часто встречаются участки с щебнистым почти лишенным перегноя грунтом и каменные осыпи (Паничев и др., 2012).

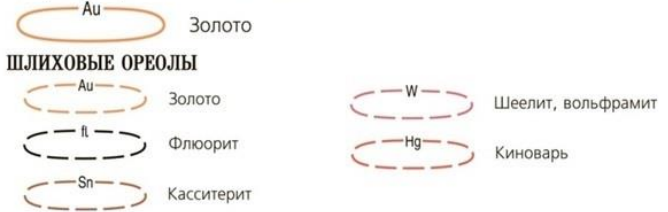


Условные обозначения

Расположение районов исследования



Литохимические ореолы в рыхлых отложениях



Вид	Месторождения		Проявления	Пункты минерализации	Генетические типы
	Средние	Малые			
Титан			● Ti		Плутоногенный
Медь			● Cu		Гидротермальный плутоногенный
Свинец			● Pb		Гидротермальный плутоногенный
Свинец, цинк, серебро	● Pb, Zn, Ag				Гидротермальный
Вольфрам	● W _{1,2,3}		● W _{1,2,3}		Скарновый, гидротермальный плутоногенный, грейзеновый
Олово	● Sn _{1,2,3,4}	● Sn _{1,2,3,4}	● Sn _{1,2,3,4}		Гидротермальный плутоногенный, гидротермальный вулканогенный, пегматитовый
Олово, свинец			● Sn, Pb		Гидротермальный
Олово, вольфрам	● Sn, W _{1,2,3}				Гидротермальный плутоногенный
Алюминий			● Al		Метаморфогенный
Ртуть			● Hg		Гидротермальный плутоногенный
Висмут			● Bi		Гидротермальный плутоногенный
Германий			● Ge		Метаморфогенный
Золото, серебро			● Au, Ag	● Au	Гидротермальный плутоногенный, гидротермальный вулканогенный
Серебро	● Ag		● Ag		Гидротермальный
Серебро, золото		● Ag, Au	● Ag, Au		Гидротермальный вулканогенный
Серебро, свинец, цинк			● Ag, Pb, Zn		Гидротермальный плутоногенный

Рисунок 2.2 – Карты полезных ископаемых районов исследования (а – Сихотэ-Алинский заповедник, б – национальный парк «Зов тигра») (Государственная геологическая карта, 2011)

Гидрографическая сеть территории Сихотэ-Алинского заповедника отличается высокой густотой. Наиболее крупные реки в пределах заповедника: на восточном склоне Сихотэ-Алиня — Таежная, Серебрянка, Джигитовка, впадающие в Японское море, на западном — Колумбе (Васильев, Матюшкин, 1982). Наибольшая часть руин палеовулканической постройки находится по правобережью р. Таежная, в бассейнах ручьев Четвёртый, Кривой и Аппендикс, распространяясь на верховья р. Заболоченная и кл. Берёзовый с охватом там самых верховьев ручьев Солонцовый, Малый Солонцовый и Петлевочный. Со стороны верховий руч. Солонцовый имеется группа из шести горных озер оползневого происхождения.

В районе г. Солонцовая зафиксировано 8 солонцов-кудуrows, приуроченных к цеолитизированным светло-серым, белым или желтоватым туфам риолитов преимущественно пепловым, иногда с прослоями туффитов. Как показали исследования коллектива авторов из ТИГ ДВО РАН (Panchev et al., 2021), местные вулканы содержат повышенные количества легкорастворимых минералов редкоземельных элементов (РЗЭ). Наиболее высокие концентрации в потребляемых породах (кудуrowитах), в сравнении с окружающими (каменными) породами, показывают: иттрий 96 г/т при среднем значении у остальных – 15; церий – 110 г/т при среднем около 50; диспрозий – 9,27 г/т (3,0); гольмий – 2,2 г/т (0,5); эрбий – 7,59 г/т (1,5); иттербий – 6,95 г/т (1,5). Содержание хрома в пробах от варьирует от 4,39 до 128 г/т. Поедаемые животными породы также отличаются от остальных пород на обнажении повышенными содержаниями титана, алюминия, закисного железа, марганца, кальция, натрия и фосфора (Паничев и др., 2019).

Типичные фоновые виды копытных, населяющих Сихотэ-Алинский заповедник, изюбрь (*Cervus elaphus*) и кабарга (*Moschus moschiferus*). При этом основным посетителем солонцов-кудуrows (далее по тексту – кудуrow) является изюбрь. Кабарга не проявляет стремления посещать кудуrow, что, несомненно, связано с различиями в питании этих травоядных животных. Как известно, в составе кормов кабарги преобладают эпифиты, в то время как у изюбрей – травянистые растения и кустарники, наиболее типичным являются растения рода осока (*Carex*). Из чего вполне очевидно, что кудуrow посещают только те животные, у которых наиболее тесна связь с минеральным субстратом через пищевые цепи (Паничев и др., 2012).

Таким образом, приведенные данные показывают, что на части территории Сихотэ-Алинского заповедника 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).

домезозойские осадочные и вулканогенные отложения (преимущественно алевролиты и песчаники); 9 – элементы залегания пород; 10 – разрывные нарушения: установленные (а), предполагаемые (б); 11 – тектонические зоны дробления; 12 – предполагаемая граница впадины; 13 – места сборов ископаемой флоры; 14 – буровые скважины (по фондовым данным); 15 – археологический памятник; 16 – наиболее выраженные кудюры) (Паничев и др., 2009).

В тектоническом отношении Ванчинская впадина представляет собой асимметричный грабен северо-западного простирания, хорошо проявленный в современном рельефе. Она имеет крутой юго-западный борт, выраженный в рельефе уступом вдоль Милоградовского разлома, и более пологий северо-восточный борт.

Фундамент впадины слагают юрские и нижнемеловые терригенные отложения Таухинского и Журавлевского террейнов, а также позднемеловые и палеоценовые эффузивы Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Впадина выполнена осадочными и вулканогенными образованиями мощностью до первых сотен метров.

Характерна значительная фациальная изменчивость пород, невыдержанность элементов залегания. В юго-восточной части впадины вулканогенно-осадочные породы замещаются эффузивными образованиями (туфы, лавы, эксплозивные брекчии и экструзивные тела риолитов и дацитов). Разрез венчает толща аллювиально-пролювиальных отложений (фангломератов), мощность которых вблизи Милоградовского разлома достигает первых сотен метров (Чекрыжов и др., 2010).

В центральной части грабена фиксируется интенсивный гравитационный минимум. Наличие в этой части грабена поздних риолитовых покровов и экструзий, перекрывающих и прорывающих угленосные толщи, а также интенсивные гидротермальные изменения вулканогенно-осадочного чехла позволяют связать эту аномалию с близповерхностным магматическим очагом. Низкотемпературные гидротермальные растворы, продуцированные этим очагом, по-видимому, вызвали цеолитизацию осадочного чехла Ванчинского грабена. Цеолит-сметитовые агрегаты здесь замещают кислое вулканическое стекло, слагающее как пепловые частицы в туффитах, туфоалевролитах, туфопесчаниках и туфоконгломератах, так и крупные обломки в витрокластических туфах (Середин, 1991).

В целом цеолитовая минерализация Ванчинской впадины носит стратиморфный характер и развивается в туфогенно-осадочных породах, содержащих значительное количество витрокластической составляющей, и контролируется продольными северо-западными разломами, вдоль которых циркулировали гидротермальные растворы (Чекрыжов и др., 2010).

В металлогеническом отношении район исследований находится в пределах Минерального Au-Pb-Zn рудного и Фурмановского Zn-Pb-W-Sn рудного районов, а также Берёзовского угольного узла. В непосредственной близости с районом исследования описан Милоградский Zn-Pb-Au потенциальный рудный узел. В бассейне р. Милоградовка обнаружены шлиховые ореолы со знаками и весовыми содержаниями шеелита, а также ореолы со знаковыми содержаниями флюорита и барита. В шлиховых пробах из аллювия водотоков в бассейне р. Черная отмечены знаковые содержания киновари, касситерита, шеелита и минералов свинца. В радиусе около 20 километров от района исследования располагаются гидротермальные плутоногенные месторождения: среднее Pb-Zn-Ag месторождение Фасольное, малое W месторождение Рудное, малое Ag-Au месторождение Союзное, два средних месторождения Sn – Нижнее и Щербаковское, и два малых – Магистральное и Лиственное; а также гидротермальные плутоногенные проявления Pb: Перевальное, руч. Облачного, Солнечное; Hg: Маргаритовское, Сенокосное, Ртутное Щербаковское; W: Г. Лазаря, Амурское; Sn: Чернокаменское, Родниковое, Каменское, Лазовское; Bi: Ян-Муть-Хоуза; и Берёзовское метаморфогенное проявление Ge (рис. 2.1.2) (Государственная геологическая карта, 2011).

Почвы по всей территории национального парка, за исключением русел рек и ручьев, шлейфов и гольцовых вершин гор, распространены маломощные каменистые слаборазвитые и неразвитые с ясно выраженной зональностью залегания, нарушаемой характером склонов и эрозионными процессами. Наиболее распространенными почвами на территории национального парка являются горно-лесные бурые, горно-таежные иллювиально-гумусовые и дерново-аллювиальные. Они занимают около 90 % территории. Горно-лесные бурые почвы распространены в высотном поясе от долин рек до высоты 700–900 м над уровнем моря. Горно-таежные иллювиально-гумусовые почвы распространены на высотах от 800 до 1200 м над уровнем моря в елово-пихтовых лесах. Выше 1200–1400 м располагается гольцовая зона с пятнами фрагментарных почв. Дерново-аллювиальные почвы распространены по долинам рек и ручьев (Берсенев, 2020).

Территория национального парка покрыта густой сетью водотоков разного порядка. Они относятся к бассейнам трех рек — Уссури, Киевка и Милоградовка. Воды в верховьях р. Милоградовки ультрапресные, преимущественно гидрокарбонатно-натриево-кальциевые составе с некоторой долей сульфат и хлорид-ионов. Значения минерализации от 19,3 до 87,6 мг/л; pH – от 3,54 до 7,00. Суммарная концентрация растворенных форм PЗЭ по 40 пробам вод, отобранным в водосборных бассейнах с преобладанием кислых туфогенно-осадочных пород палеоцена и эоцена, изменяется (с учетом скандия и иттрия) от 1,13 до 38 мкг/л. Во всех пробах отмечается преобладание легких PЗЭ (ЛРЗЭ) над тяжелыми с вариацией сумм легких от 74 до 87% (Panichev et al., 2021).

В пределах впадины выявлено 15 участков, которые регулярно посещают животные с целью потребления горных пород. На территории национального парка породы кудуров представлены преимущественно оглиненными туфами и туффитами риолитового и риолит-дацитового составов. В их минеральном составе преобладают цеолиты (клиноптилолит, гейландит) от единиц до 35% объема и глинистые минералы (преимущественно смектит) от 15 до 95%. Примесь зерен кварца и полевых шпатов может колебаться от единиц до 50%. Животные поедают оглиненные разности пород, иногда в приконтактных частях угольных пластов, в том числе с высокими содержаниями углистой органики (Паничев и др., 2009).

Для местных цеолитизированных вулканогенно-осадочных пород характерно сильное обогащение иттрием и тяжелыми лантаноидами по сравнению со слабоизмененными породами того же состава (Чекрыжов и др., 2010). Был сделан вывод о том, что аномальные накопления РЗЭ в углях Ванчинского грабена связаны с сорбцией этих элементов из гидротермальных растворов. Их обогащение тяжелыми РЗЭ, по-видимому, было связано с селективным выщелачиванием этих элементов из туфов трахириолитов и продуктов их размыва, обогащенных РЗЭ (до 0.1%), а также спорадически Zr (до 850 г/т) и Nb (до 62 г/т). Помимо РЗЭ угольные также обогащены Au и Ge (Середин, Чекрыжов, 2011).

Судя по следам на подходных тропах и фотофиксации, местные кудуры посещают преимущественно благородные олени и пятнистые олени (*Cervus nippon*), меньше – сибирские козули (*Capreolus pygargus*) и зайцы (*Lepus timidus*, *L. brachiurus*), иногда – горалы (*Nemorhaedus goral*) (Panichev et al., 2021).

Таким образом, обе изучаемые территории богаты металлогеническими ресурсами, в том числе РЗЭ, что, возможно, является причиной феномена геофагии, но отличаются типами рудных образований и минерализацией. Сихотэ-Алинский заповедник характеризуется Ag-Cu-Zn и Au-Ag минерализацией с илиховыми ореолами Au, флюорита и гидротермальными проявлениями Au, Pb, Zn, тогда как национальный парк «Зов тигра» находится в пределах Au-Pb-Zn и Zn-Pb-W-Sn рудных районов с месторождениями шеелита, флюорита и месторождениями Ge, Sn, W, Hg.

3 МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Фактический материал исследования

Фактический материал, использованный в данной работе, при участии автора отбирался и анализировался методом ИСП-МС при поддержке РФФИ в рамках выполнения проектов № 20-67-47005 и № 20-64-47021 «Влияние литолого-геохимической специфики горных ландшафтов Сибири и Дальнего Востока на формирование элементного состава организма млекопитающих». Все пробы, задействованные в данном исследовании приведены в таблицах 3.1 – 3.3. Схемы размещения точек отбора благородных оленей, осоки, почв и вод на территориях Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра» представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Фактический материал исследования

Материал	Территория	Количество проб
Органы и ткани млекопитающих	Сибирь и Дальний Восток (Республика Алтай, Иркутская область, Республика Бурятия, Забайкальский край, Республика Саха (Якутия), Приморский край)	1051 из них:
	Сихотэ-Алинский заповедник	37
	Национальный парк «Зов тигра»	40
Осока (<i>Carex</i>)	Сихотэ-Алинский заповедник	23
	Национальный парк «Зов тигра»	19
Почва	Сихотэ-Алинский заповедник	23
	Национальный парк «Зов тигра»	11
Вода	Сихотэ-Алинский заповедник	24
	Национальный парк «Зов тигра»	46
Итого:		1197

Таблица 3.2 – Перечень отобранных органов и тканей млекопитающих

Количество	Орган/ткань
50+	тонкая кишка (начало, середина, конец), ободочная кишка (начало, середина, конец), головной мозг
30-49	бедренная кость, бедренная мышца, шерсть, кожа, костный мозг, ухо, кровь, зуб, сердце, атлант, печень
20-29	почка, селезёнка, лёгкое, язык, спинной мозг, трахея, желудок (однокамерный или рубец+сетка+книжка+сычуг), глаз, копыто, пищевод, бронх, диафрагма, слепая кишка, прямая кишка, мочевой пузырь, семенник/яичник
10-19	поджелудочная железа, желчный пузырь, хвостовая кость, хвостовая железа
3-9	лимфоузел, щитовидная железа, челюсть
2	ребро, матка, молочная железа, хвостовая мышца
1	пуповина, плацента, амниотическая жидкость, мочеточник, кость черепа

Таблица 3.3 – Территориально-видовой состав проб органов и тканей, отобранных на территории Сибири и Дальнего Востока

Территория	Количество проб	Вид	Количество проб
Приморский край	527	Благородный олень (<i>Cervus elaphus</i>)	414
Республика Алтай	246	Дикий кабан (<i>Sus scrofa</i>)	295
Республика Бурятия	108	Домашняя свинья (<i>Sus scrofa domesticus</i>)	231
Республика Саха (Якутия)	75	Снежный баран (<i>Ovis nivicola</i>)	40
Иркутская область	49	Кабарга (<i>Moschus moschiferus</i>)	37
Забайкальский край	46	Косуля (<i>Capreolus pygargus</i>)	34

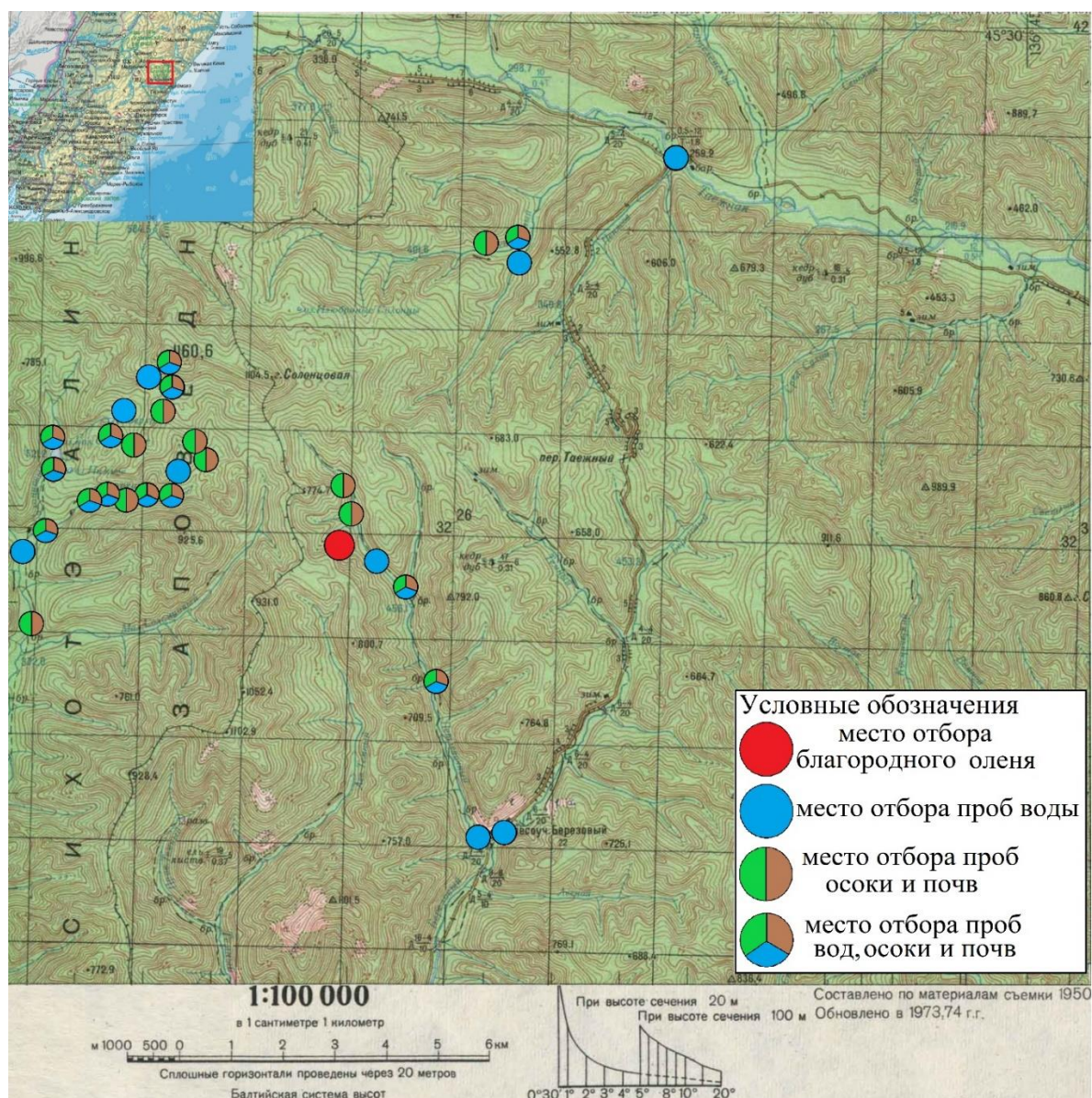


Рисунок 3.1 – Схема размещения точек отбора исследуемых материалов на территории Сихотэ-Алинского заповедника

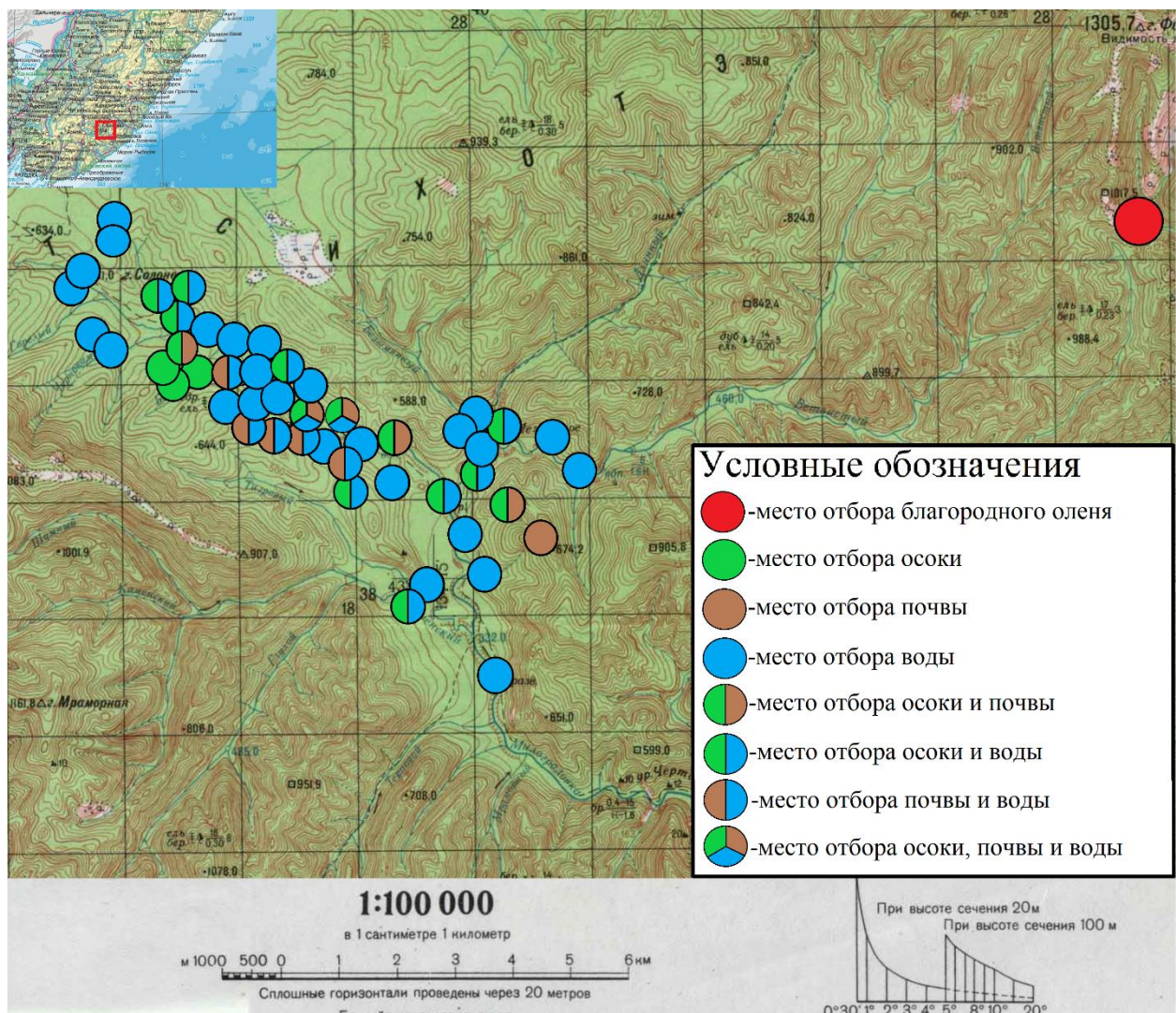


Рисунок 3.2 – Схема размещения точек отбора исследуемых материалов на территории национального парка «Зов тигра»

Благородные олени

Отстрел особей осуществлялся сотрудником Тихоокеанского института географии ДВО РАН к.б.н. И.В. Серёдкиным вне границ природных охраняемых зон в соответствии с лицензией на право добычи охотничьих ресурсов. Пробы органов и тканей благородных оленей отбирались в соответствии с МУ 4.2.2039-05 и замораживались в автомобильном холодильнике при температуре -20°C и транспортировались в лабораторию Тихоокеанского института географии ДВО РАН. Подготовка проб к анализу предусматривала предварительное их просушивание в сушильном шкафу при температуре 60°C . После сушки пробы перенаправлялись в лабораторию Томского политехнического университета, где от просушенных проб отбирались фрагменты массой 200 мг, которые измельчались в агатовой ступке до фракции пудры, помещались в пластиковые пробирки и передавались непосредственно на анализ методом ИСП-МС.

Осока (род Carex)

Осока – род многолетних травянистых растений семейства Осоковые (Cyperaceae), включающий от 1500 до 2000 видов, растущих во всех климатических зонах всего земного шара (Егорова, 1976), что делает этот род растений подходящим индикатором состояния окружающей среды. Осоки произрастают во влажных местах обитания – на берегах озёр и рек, прудов, болот, канав, приморских и солонцеватых лугах, приморских и речных песках, опушках заболоченных лесов, в пойменных и влажных тенистых лесах. Растения рода *Carex* встречаются на всех континентах за исключением Антарктиды. В то же время осоки также являются одним из наиболее часто потребляемых благородными оленями растением. Отбор проб проводился в соответствии с ГОСТ 24027.0-80 в летний период. Отобранные пробы высушивались при комнатной температуре, после чего вручную измельчались до минимально возможной усредненной фракции.

Почва

Отбор проб почв проводился в местах отбора проб осоки. Почва отбиралась на глубине верхнего плодородного слоя (до 10 см) по маршруту пешеходной съёмки в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017 и ГОСТ 17.4.4.02-2017. Из отобранных проб предварительно удалялись сторонние включения, после чего пробы высушивались, просеивались на сите с диаметром отверстий 1 мм и истирались в виброистирателе до фракции пудры.

Вода

Отбор проб воды проводился в соответствии с ГОСТ Р 59024-2020. Образцы воды отбирались в специальные полиэтиленовые контейнеры объёмом 250 миллилитров. В течение полевых работ (не более пяти дней) они находились в автомобильном холодильнике. Далее образцы воды, разделённые на две идентичные пробирки, направлялись в Аналитический центр коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН. В одной из пробирок, после того как вода была подкислена особо чистой азотной кислотой, определялись концентрации 55 элементов методом ИСП-МС (спектрометр Agilent 7700x, Agilent Techn., США). В то же время вторая пробирка анализировалась методом атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр iCAP 7600 Duo) для выявления содержания пяти макрокатионов (Na, Mg, Si, Ca, K).

3.2 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) – современный метод определения элементов в малых и сверхмалых (до нг/кг и менее) концентрациях. Он

основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования. Метод ИСП-МС позволяет определять до 73 химических элементов в одной навеске за минимальный промежуток времени.

Анализ проб органов и тканей благородных оленей, осоки и почв проводился с применением масс-спектрометра NexION 300D в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.511901), зав. лабораторией к.г.-м.н. Хвощевская А.А. Пробы воды исследовались с применением масс-спектрометра Agilent 7700х в Аналитическом центре коллективного пользования при Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (аттестат аккредитации № RU.ИЛЦ.1.Б.1.1315.24), руководитель центра к.б.н. Блохин М.Г.

Результаты внутреннего и внешнего контроля сходимости результатов анализа методом ИСП-МС представлены на рисунке 3.3. Для внутреннего контроля использовалась проба бедренной мышцы дикого кабана. Для внешнего контроля использовалась проба головного мозга благородного оленя. Животные были добыты на границе национального парка «Зов тигра». Внешний контроль осуществлялся во ВНИИ метрологии имени Д.И. Менделеева, филиал Уральский НИИ метрологии (г. Екатеринбург). Полученные результаты позволяют говорить об удовлетворительной или близкой к удовлетворительной сходимости по большинству определяемых химических элементов.

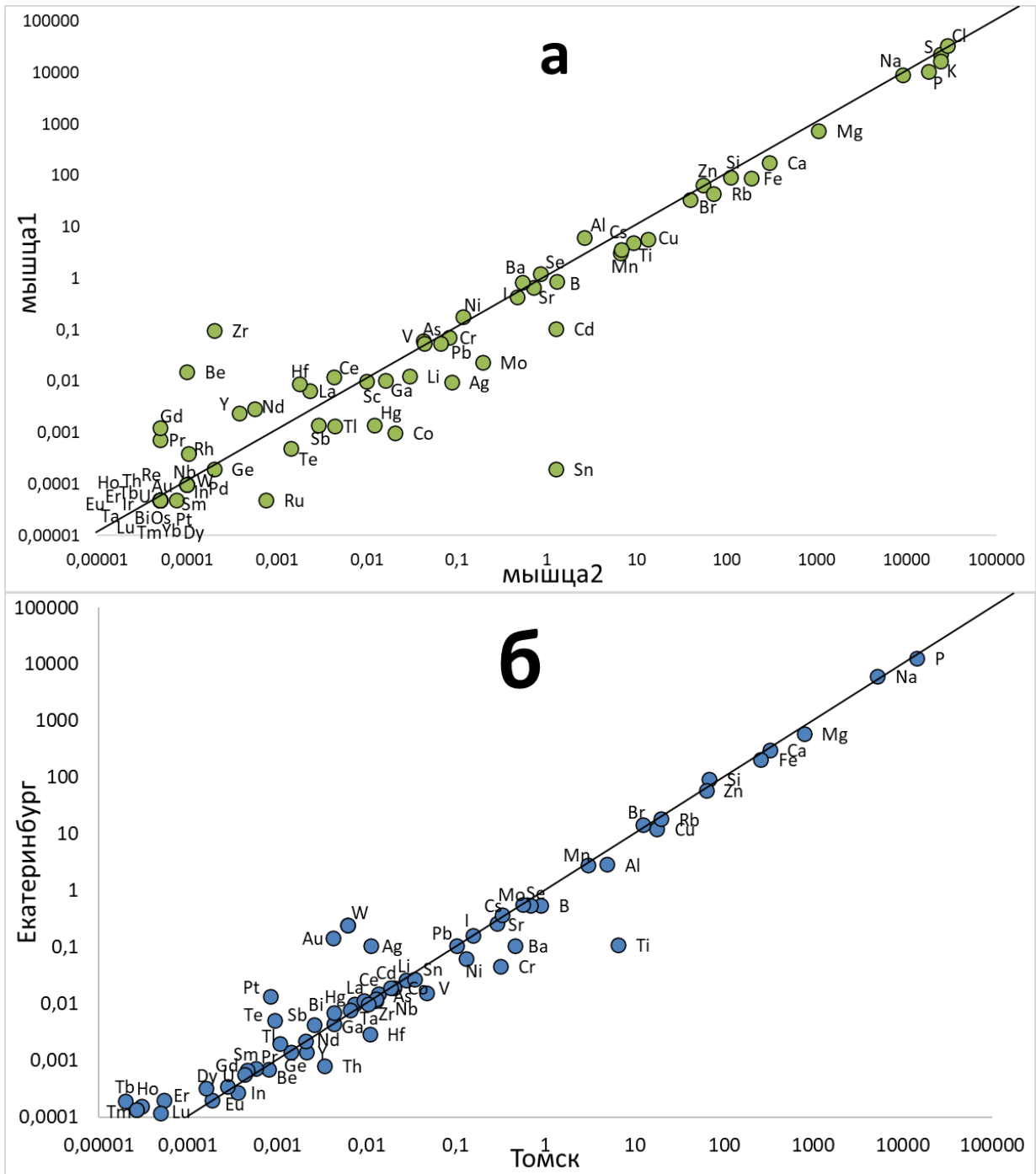


Рисунок 3.3 – Сходимость результатов анализа методом ИСП-МС: а – внутренний контроль, б – внешний контроль

3.3 Методика обработки результатов аналитических исследований

Обработка результатов аналитических исследований проводилась при помощи Statistica 10, офисного пакета Microsoft Office (Excel, Word 2016). Статистическая обработка результатов проводилась по следующим параметрам: оценка числовых характеристик содержаний химических элементов (среднее арифметическое, медиана, среднее геометрическое, стандартная ошибка среднего, коэффициент вариации,

средневзвешенное). Оценка значимости различий двух выборок выполнена с использованием критерия Манна-Уитни (р-уровень значимости $p < 0,05$). Построение графических ассоциаций на основе корреляционных матриц химических элементов выполнено при уровне значимости $r = 0,7$.

Определение средневзвешенного содержания химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока осуществлялось с помощью формулы:

$$X_{вз} = \sum C_i * W_i / \sum W_i,$$

где C_i – содержание химического элемента в органе/ткани, W_i – весовой коэффициент, рассчитанный с применением литературных данных об относительной массе органов и тканей в организме млекопитающих отряда китопарнокопытных (таблица 3.4), к которому относятся все виды, изученные в ходе исследования (таблица 3.3).

Таблица 3.4 – Относительная масса некоторых органов и тканей в организме китопарнокопытных

Вид животного (источник)	Орган/ткань	% от общей массы тела
Темнохвостый олень (<i>Odocoileus hemionus</i>) (Наконсон, Whicker, 1971)	лёгкие	1,8
	сердце	0,85
	головной мозг	0,3
	селезёнка	0,26
	язык	0,25
	спинной мозг	0,2
	пищевод	0,08
	семенники/яичники	0,06
	глаза	0,06
	щитовидная железа	0,01
	поджелудочная железа	0,01
Благородный олень (<i>Cervus elaphus</i>) (Nagy, Regelin, 1975; абсолютные массы по Mitchell et al., 1976; относительные – по Бороздин и др., 1990)	мышечная ткань	53
	костная ткань	10,5
	кишечник (без содержимого)	6,8
	кожный покров и шерсть	4,6
	желудок (без содержимого)	2,4
	печень	1,7
Домашняя корова (<i>Bos taurus</i>) (Reynolds, 1953)	почки	0,3
	кровь	5

Для обоснования введения нового показателя в качестве среднего для организма млекопитающих приводится показатель геохимического диапазона (ГД), рассчитанного по формуле:

$$ГД = C_{i\max} / C_{i\min},$$

где $C_{i_{max}}$ и $C_{i_{min}}$ максимальные и минимальные содержания среди рассчитываемых данных (Касимов, Власов, 2015), взятых из литературных источников, описывающих усредненный элементный состав организма млекопитающих.

Для выявления геохимических аномалий был рассчитан коэффициент концентрации (K_k):

$$K_k = C/C_{\phi},$$

где C – содержание химического элемента в исследуемом объекте с конкретной территории (Сихотэ-Алинский заповедник или национальный парк «Зов тигра»), C_{ϕ} – его фоновое содержание. В качестве фонового содержания в работе использовались: для органов и тканей благородного оленя – медианное содержание этого элемента по собранным данным по Сибири и Дальнему Востоку (1051 проба); для осок, почв и вод – медианные содержания химических элементов в суммарной выборке двух территорий. Для организма благородных оленей, осок и почв также рассчитывался альтернативный K_k , где в качестве C_{ϕ} использовались различные литературные данные. По рассчитанным K_k (при $K_k > 1$) составлялись геохимические ряды.

Вместе с K_k для систем органов изучаемых животных также рассчитан суммарный показатель накопления (СПН) химических элементов по формуле:

$$СПН = \sum K_k - (n-1),$$

где K_k – коэффициенты концентрации выше 1,5, n – количество химических элементов с $K_k \geq 1,5$.

Были определены коэффициенты биологического накопления (КБН), относительно почв:

$$КБН = C/C_{\pi},$$

где C – содержание химического элемента в осоке или благородном олене, C_{π} – содержание химического элемента в почве. Кроме того, дополнительно к стандартному расчету КБН, для концентраций химических элементов в организме благородных оленей в качестве C_{π} также использовалось содержание химических элементов в осоке. По рассчитанным КБН также составлялись геохимические ряды.

Сравнительный анализ элементного состава организма благородных оленей с территорий Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра» проводился только по тем органам и тканям, которые удалось отобрать у животных с каждой территории (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Органы и ткани благородных оленей, задействованные при сравнении разных территорий

Система органов	Органы и ткани
Кровеносная	кровь, сердце, костный мозг, селезёнка
Центральная нервная	головной мозг, спинной мозг
Дыхательная	трахея, бронх, лёгкое
Опорно-двигательная	зубы, атлант, бедренная кость, бедренная мышца
Покровная	ухо, кожа, шерсть
Пищеварительная	язык, пищевод, рубец, сетка, книжка, сычуг, печень, тонкая кишка (начало, середина, конец), слепая кишка, ободочная кишка (начало, конец), прямая кишка
Мочевыделительная	почка, мочевой пузырь

Таким образом, исследование основано на материале, отобранном и подготовленном в соответствии с утвержденными методиками (ГОСТ, МУ) и современными стандартами. Использование масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и статистической обработки данных с применением программного обеспечения обеспечивает достаточную точность и достоверность полученных результатов. Это позволяет уверенно интерпретировать данные и обосновывать выводы, представленные в работе.

4 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОХРАНЯЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Для детального рассмотрения влияния компонентов природной среды на элементный состав организма крупных травоядных млекопитающих (в качестве модельного животного использовался благородный олень) были выбраны территории двух особо охраняемых территорий Приморского края – Сихотэ-Алинский биосферный заповедник имени К.Г. Абрамова и национальный парк «Зов тигра». Выбор обусловлен наличием предыдущих исследований геологической обстановки этих территорий (Чекрыжов и др., 2010; Середин, Чекрыжов, 2011; Паничев и др., 2012; Паничев и др., 2019), а также наиболее полного фактического материала (почвы, осоки, воды, органы и ткани млекопитающих), собранного во время реализации грантов РНФ № 20-67-47005 и № 20-64-47021.

4.1 Элементный состав почв охраняемых территорий Приморского края

4.1.1 Элементный состав почв Сихотэ-Алинского заповедника

Нами определена специфика накопления химических элементов в почвах Сихотэ-Алинского заповедника. Основные статистические параметры приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Элементный состав почв Сихотэ-Алинского заповедника по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	$X \pm \Delta x$	M	G	Min	Max	V, %
Li	1,73±0,24	1,34	1,38	0,28	4,27	65
Be	0,31±0,08	0,22	0,23	0,07	1,86	118
B	0,87±0,18	0,60	0,49	0,002	3,22	98
Na	168±72	35,1	53,4	15,2	1143	206
Mg	915±123	731	792	318	2904	65
Al	3708±408	3294	3199	1039	7968	53
Si	336±63	153	223	51,2	1045	89
P	259±38	217	184	5,69	853	71
S	802±137	659	480	26	2442	82
K	1841±425	936	1245	479	7732	111
Ca	3462±486	2730	2778	788	8973	67
Sc	0,39±0,04	0,33	0,36	0,19	1,02	47
Ti	59,8±15,7	31,7	40,3	16,9	293	126
V	6,81±0,82	6,2	5,94	2,20	20,1	58
Cr	6,39±0,95	5,04	5,51	2,81	23,6	71
Mn	1613±259	1289	1165	144	5299	77

Продолжение таблицы 4.1

Fe	3777±500	2889	3126	1121	10454	64
Co	2,51±0,4	2,04	2,07	0,61	9,86	76
Ni	1,99±0,18	2	1,79	0,6	3,7	42
Cu	3,55±0,62	2,89	2,79	0,92	15	84
Zn	39,3±6,3	34,6	31,4	5,61	152	77
Ga	1,73±0,16	1,76	1,58	0,82	3,17	43
Ge	0,05±0,01	0,04	0,04	0,01	0,15	76
As	2,32±0,35	1,83	1,91	0,58	6,53	72
Se	0,52±0,1	0,4	0,19	0,005	2,15	96
Br	2,82±0,39	2,24	2,31	0,36	8,35	66
Rb	18±3,8	10,9	12,8	3,14	77,9	100
Sr	32,4±5,2	27,2	22,3	1,88	77,7	77
Y	4,24±1,44	1,85	2,33	0,71	33,1	163
Zr	1,22±0,27	0,71	0,86	0,33	5,29	106
Nb	0,18±0,02	0,16	0,11	0,0001	0,46	62
Mo	0,27±0,03	0,24	0,22	0,03	0,73	61
Ru	0,0002±0,00004	0,00005	0,0001	0,00005	0,0006	94
Rh	0,001±0,0002	0,001	0,001	0,00005	0,004	62
Pd	0,02±0,008	0,01	0,01	0,003	0,19	193
Ag	0,07±0,01	0,05	0,05	0,02	0,25	76
Cd	0,19±0,03	0,15	0,15	0,03	0,57	77
In	0,01±0,001	0,01	0,01	0,004	0,02	38
Sn	0,13±0,01	0,12	0,12	0,04	0,27	45
Sb	0,1±0,02	0,08	0,06	0,002	0,31	87
Te	0,01±0,004	0,005	0,004	0,0005	0,06	129
I	1,11±0,17	0,90	0,82	0,06	3,44	72
Cs	2,26±0,36	1,55	1,73	0,37	6,6	76
Ba	140±20	109	108	20,8	385	70
La	6,35±0,92	4,53	5,04	1,47	17,4	70
Ce	13,7±2	10,1	10,9	2,92	34,5	71
Pr	1,46±0,23	0,95	1,13	0,35	4,34	75
Nd	5,4±0,89	3,57	4,12	1,4	16,1	79
Sm	1,04±0,2	0,65	0,76	0,24	3,92	91
Eu	0,16±0,02	0,12	0,13	0,06	0,57	70
Gd	1,1±0,24	0,67	0,76	0,25	5,08	104
Tb	0,15±0,03	0,08	0,1	0,03	0,72	110
Dy	0,79±0,2	0,41	0,51	0,17	4,4	122
Ho	0,15±0,05	0,07	0,09	0,03	1,02	144
Er	0,42±0,14	0,18	0,22	0,07	3,3	166
Tm	0,06±0,02	0,02	0,03	0,01	0,49	181
Yb	0,36±0,15	0,13	0,17	0,05	3,38	194
Lu	0,06±0,03	0,02	0,02	0,01	0,58	218
Hf	0,12±0,03	0,07	0,09	0,03	0,48	97
Ta	0,01±0,002	0,01	0,007	0,00005	0,03	65
W	0,03±0,005	0,03	0,02	0,0001	0,09	71
Re	0,0001±0,00002	0,00005	0,0001	0,00005	0,0003	78

Продолжение таблицы 4.1

Os	0,0002±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,002	222
Ir	0,0003±0,00007	0,0003	0,0002	0,00005	0,002	104
Pt	0,001±0,0002	0,0003	0,0004	0,00005	0,004	126
Au	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0
Hg	0,06±0,01	0,05	0,04	0,003	0,18	79
Tl	0,11±0,02	0,09	0,09	0,03	0,31	69
Pb	15,8±1,5	14,4	14,3	6,02	32,5	47
Bi	0,25±0,04	0,2	0,21	0,08	1,02	81
Th	0,97±0,15	0,72	0,76	0,27	2,92	76
U	0,57±0,19	0,29	0,35	0,11	4,45	158

Примечание: X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

В среднем коэффициент вариации в выборке составляет более 90%, следовательно, выборка не является однородной, и в качестве среднего показателя следует использовать медианные значения (это утверждение справедливо для всех последующих изученных сред). Наивысшими медианами обладают такие химические элементы, как Al, Fe, Ca, Mn и K, в то время как наибольшие коэффициенты вариации наблюдаются у редких тяжелых металлов, таких как Os, Lu, Yb, Pd и др., но высокий коэффициент вариации так же имеет Na (206%). На столь высокий разброс значений Na, скорее всего, влияет наличие в выборке проб, состоящих из непосредственно материалов кудуров со значительными содержаниями Na.

Корреляционные матрицы в виде графических ассоциаций химических элементов представлены на рисунке 4.1. В исследованных пробах почв элементы разделились на 5 групп. Каждая группа сообщает об общности представленных в ней элементов, например, определенный путь поступления элементов в почву, влияние подстилающих горных пород, антропогенное влияние и т.д. Так, несмотря на наличие связей между разными группами РЗЭ, в случае изучаемых почв, они, тем не менее, принадлежат к разным кластерам элементов, что обычно несвойственно лантаноидам, обладающими крайне близкими химическими параметрами (Беликова, 2015). В целом же, выделенные ассоциации, наиболее вероятно, в той или иной степени отражают процессы, связанные с гидротермальной активностью, характерной для риолитовых вулканических систем, сульфидной минерализацией, хорошо известной в регионе и описанной ранее, а также выветриванием риолитовых туфов и игнимбритов, формирующих основание вулканической постройки г. Солонцовой.

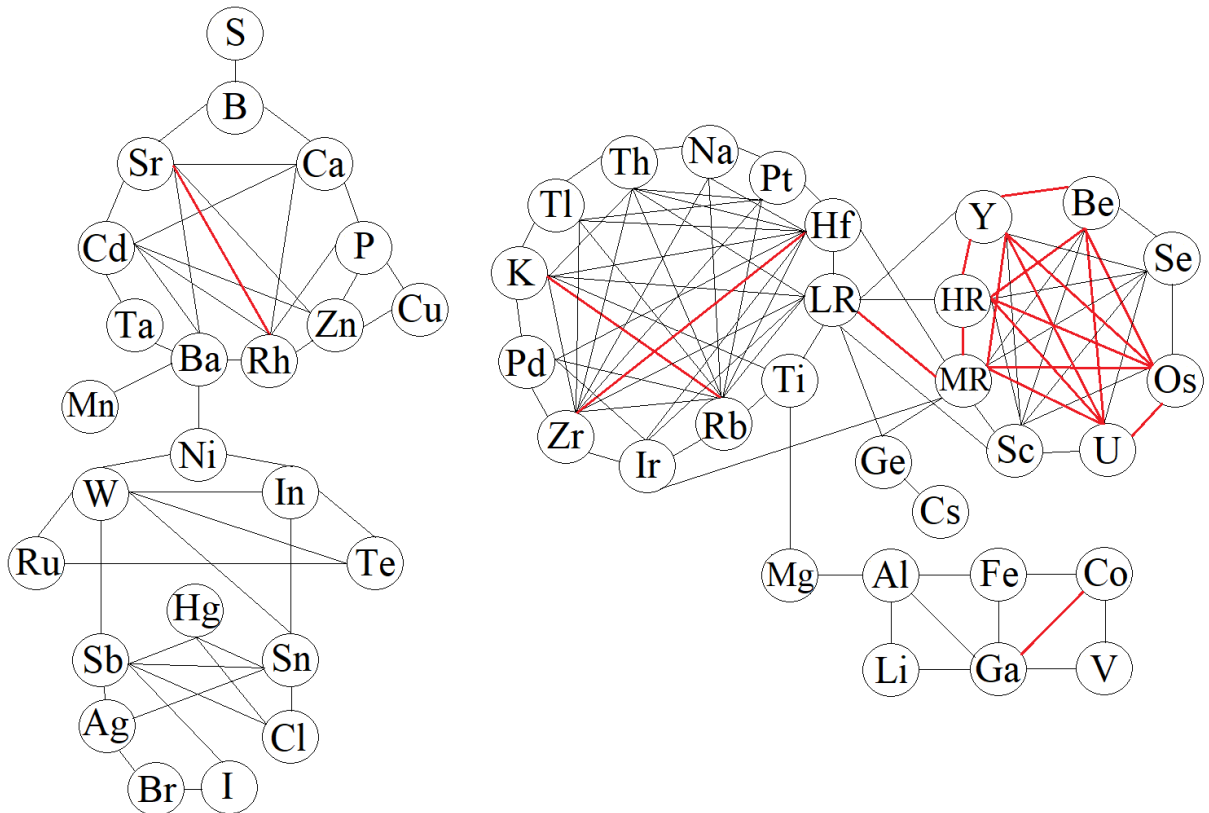


Рисунок 4.1 – Ассоциации химических элементов в почве Сихотэ-Алинского заповедника, построенные на основании их парных корреляций

Примечание. LR – легкие ПЗЭ, MR – средние ПЗЭ, HR – тяжелые ПЗЭ. Коэффициент корреляции $r = 0,7$, для красных линий $r = 0,9$

4.1.2 Элементный состав почв национального парка «Зов тигра»

Аналогичным образом определена специфика накопления химических элементов в почвах национального парка «Зов тигра». Основные статистические параметры приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Элементный состав почв национального парка «Зов тигра» по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	$X \pm \Delta x$	M	G	Min	Max	V
Li	4,23±0,85	3,85	3,66	1,63	12,1	67
Be	0,54±0,13	0,46	0,43	0,14	1,76	82
B	1,37±0,23	1,24	1,19	0,48	2,76	55
Na	17,9±4,3	11,3	14,3	8,15	52,0	79
Mg	1729±561	1262	1342	738	7245	108
Al	10135±2330	5594	8263	4411	29445	76
Si	1219±298	854	840	129	3379	81
P	434±79	361	377	162	1043	60
S	1686±298	1799	1192	52,6	3233	59
K	2965±682	2643	2321	656	8539	76

Продолжение таблицы 4.2

Ca	4061±927	3139	3019	699	10226	76
Sc	1,15±0,3	0,92	0,95	0,49	4,1	88
Ti	23±5	20,4	16,2	3,35	46,4	72
V	7,06±1,9	5,65	5,76	2,6	25,7	90
Cr	58,6±13,9	41,3	48,3	22,3	184	78
Mn	1355±280	1354	1078	413	3245	68
Fe	10254±1898	8769	8910	3467	26937	61
Co	3,54±1	2,08	2,69	1,06	12,7	94
Ni	5±1	3,27	4,13	1,55	12,6	69
Cu	5,81±0,77	4,14	5,32	3,18	9,52	44
Zn	41,9±8,3	33,5	36,8	15,9	120	66
Ga	2,93±0,36	2,89	2,72	1,53	5,71	41
Ge	0,09±0,01	0,1	0,08	0,04	0,16	47
As	3,95±1,48	2,29	2,76	1,25	18,4	125
Se	0,56±0,09	0,43	0,49	0,18	1,22	55
Br	9,04±2,09	7,04	3,26	0,025	20,6	77
Rb	23,4±3,8	16,6	20,9	12,7	50,5	53
Sr	25,5±6,7	13,3	18,9	6,75	81,3	88
Y	5,4±0,9	4,83	4,7	1,99	12,9	57
Zr	11,9±2,5	10,9	9,62	3,5	30,3	70
Nb	1,41±0,3	1,34	1,2	0,5	4,16	70
Mo	0,68±0,1	0,66	0,62	0,31	1,46	48
Ru	0,0004±0,0002	0,00005	0,0001	0,00005	0,002	142
Rh	0,001±0,0003	0,0005	0,0003	0,00005	0,003	127
Pd	0,06±0,01	0,04	0,04	0,02	0,19	86
Ag	0,1±0,01	0,1	0,09	0,05	0,16	35
Cd	0,45±0,12	0,37	0,34	0,09	1,55	88
In	0,02±0,003	0,02	0,02	0,007	0,04	45
Sn	0,19±0,03	0,21	0,17	0,07	0,43	54
Sb	0,08±0,01	0,06	0,07	0,03	0,17	57
Te	0,01±0,004	0,01	0,005	0,0005	0,04	100
I	6,78±1,26	6,92	5,00	0,78	14	61
Cs	5,55±0,81	5,60	4,72	1,38	9,64	49
Ba	42±8,5	38,6	35,7	15,7	118	67
La	12,9±1,6	12,6	11,9	6,61	21,6	41
Ce	35,3±4,5	33,6	32,5	17,4	60,7	43
Pr	4,13±0,58	3,75	3,72	1,74	7,4	46
Nd	13,8±1,9	14,3	12,5	5,96	24,9	45
Sm	2,26±0,32	2,10	2,03	0,99	4,22	46
Eu	0,23±0,02	0,24	0,22	0,14	0,33	28
Gd	2,14±0,33	1,98	1,9	0,9	4,45	51
Tb	0,33±0,06	0,3	0,28	0,12	0,73	56
Dy	1,47±0,25	1,34	1,27	0,52	3,28	57
Ho	0,26±0,04	0,23	0,23	0,09	0,6	56
Er	0,63±0,11	0,52	0,55	0,25	1,51	57
Tm	0,08±0,01	0,06	0,07	0,04	0,2	59

Продолжение таблицы 4.2

Yb	0,4±0,07	0,31	0,36	0,2	1,04	59
Lu	0,06±0,01	0,05	0,06	0,03	0,16	59
Hf	0,41±0,09	0,30	0,33	0,11	1,11	74
Ta	0,03±0,01	0,02	0,03	0,01	0,1	82
W	0,35±0,25	0,10	0,13	0,04	2,82	232
Re	0,0002±0,00004	0,0001	0,0001	0,00005	0,0005	86
Os	0,0001±0,00005	0,00005	0,00006	0,00005	0,0006	170
Ir	0,002±0,001	0,0001	0,0003	0,00005	0,01	181
Pt	0,004±0,001	0,003	0,003	0,001	0,01	79
Au	0,004±0,004	0,00005	0,0001	0,00005	0,04	328
Hg	0,16±0,02	0,17	0,15	0,07	0,28	46
Tl	0,22±0,03	0,27	0,2	0,08	0,31	37
Pb	20,9±2,6	19,0	19,2	8,55	34,2	41
Bi	0,19±0,02	0,18	0,18	0,12	0,29	31
Th	3,01±0,41	2,90	2,76	1,24	6,34	46
U	0,58±0,11	0,52	0,51	0,3	1,52	61

Примечание: X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

В среднем коэффициент вариации в выборке составляет более 70%. Самым высоким коэффициентом вариации обладает Au, причем за счет единственной пробы (0,04 мг/кг), отобранной на территории потенциального Милоградовского цинк-свинец-золоторудного узла. Максимальные концентрации в той же пробе фиксируются также для Ru, Rh, Re и Ir, у которых также одни из самых высоких коэффициентов вариации в выборке. Наиболее высокие медианные значения отмечаются у Fe, Al, Ca, K и S.

Рисунок 4.2 отображает менее выраженную кластеризацию химических элементов в почвах национального парка «Зов тигра» относительно почв Сихотэ-Алинского заповедника. Ассоциация, включающая в себя основные породообразующие элементы (Si, Al, Mg, Ca, Fe), вероятнее всего, отображает влияние на элементный состав почв подстилающей породы – туфов, риолитов и дацитов, а также продуктов их выветривания в виде глинистых минералов. Специфический кластер, включающий в себя Au и другие благородные металлы, ярко отражает вклад в общую выборку пробы с территории потенциального Милоградовского цинк-свинец-золоторудного узла, и с высокой долей вероятности можно говорить о влиянии рудогенеза на элементный состав данной пробы почв. Самый крупный кластер может отражать общее влияние местной металлогенической обстановки, на это указывает вхождение в его состав таких элементов, как Zn, Pb, W и др., а также факт расположения множества месторождений полиметаллических руд в районе исследования.

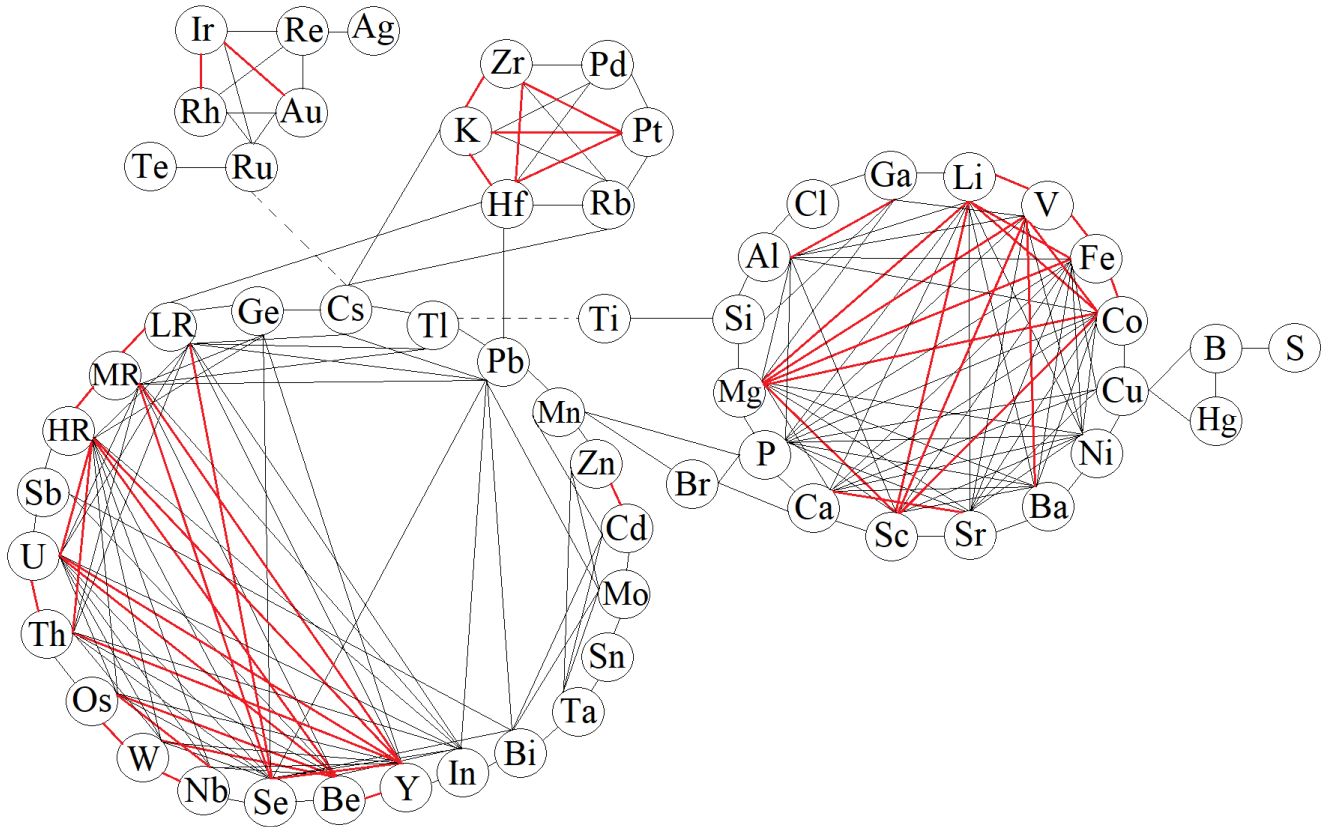


Рисунок 4.2 – Ассоциации химических элементов в почве национального парка «Зов тигра», построенные на основании их парных корреляций

Примечание. LR – легкие ПЗЭ, MR – средние ПЗЭ, HR – тяжелые ПЗЭ. Коэффициент корреляции $r = 0,7$, для красных линий $r = 0,9$, для пунктирных линий $r = -0,7$

4.1.3 Сравнение элементного состава почв охраняемых территорий Приморского края

Для сравнения элементного состава почв двух изучаемых особо охраняемых территорий, использованы медианные содержания химических элементов в них (рисунок 4.3). Также применены широко используемые литературные данные – уровни ПДК и ОДК химических элементов в почвах, а также кларковое содержание элементов в верхней части континентальной коры Земли (Григорьев, 2003). Относительно кларковых значений в земной коре большинство химических элементов в почвах изученных территорий также обладают пониженными значениями, за исключением S, Mn, Cd, Cs, Hg и Pb в почвах национального парка «Зов тигра», а также Se, Te и I в почвах обеих территорий.

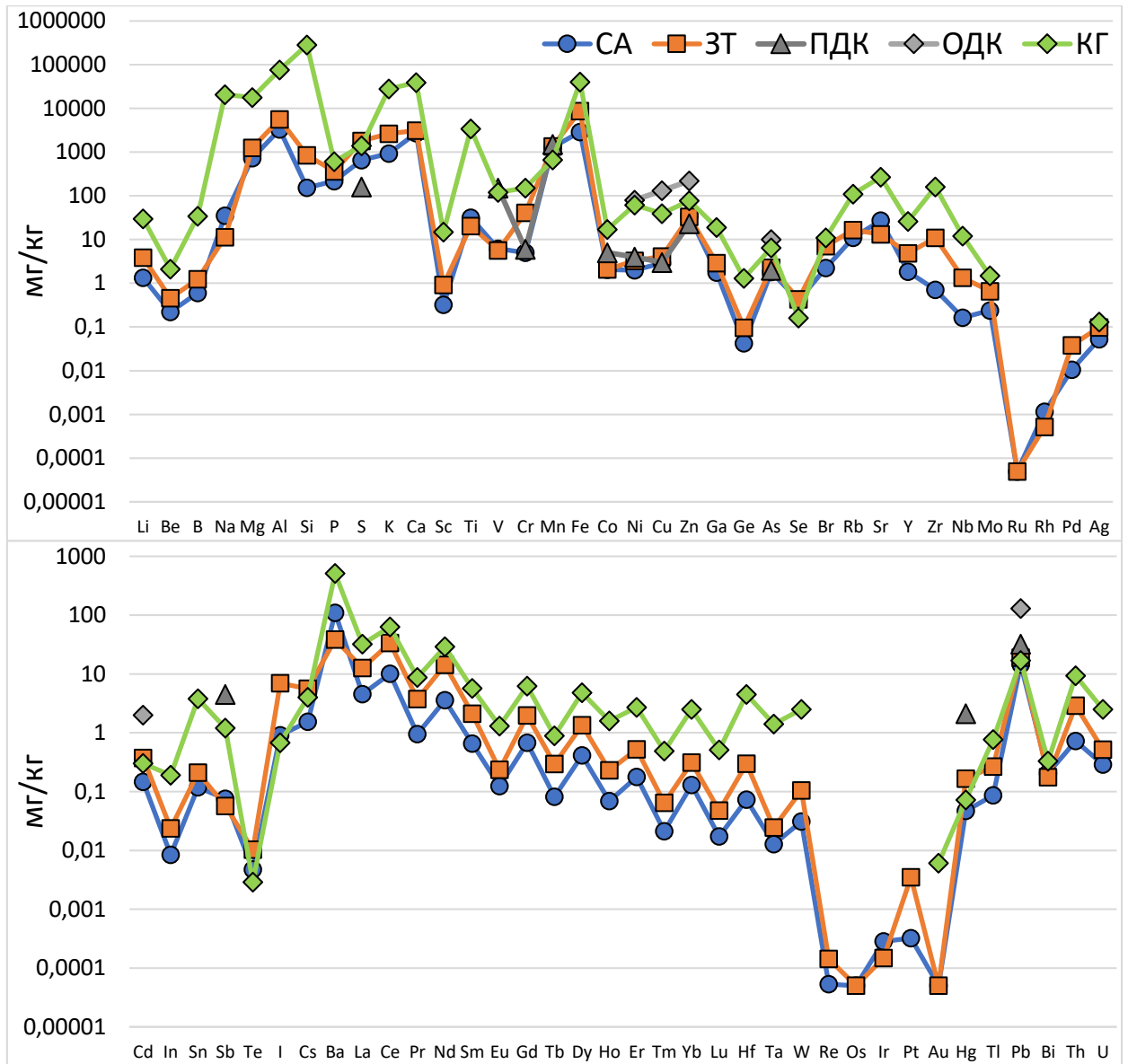


Рисунок 4.3 – Сравнение медианных концентраций химических элементов в почвах изученных особо охраняемых территорий с литературными данными, мг/кг
Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра», ПДК – предельно допустимые концентрации (СанПиН 1.2.3685-21), ОДК – ориентировочно допустимые концентрации (СанПиН 1.2.3685-21), КГ – кларк химических элементов в верхней части континентальной коры по (Григорьев, 2003)

Более подробно сравнение имеющихся данных с ПДК приведено на рисунке 4.4. Для химических элементов, ПДК которых отличается в разных типах почв выбраны показатели для кислых (суглинистых и глинистых) почв с $pH < 5,5$ в соответствии с ранее приводимыми данными о типах почв исследуемых территорий (Паничев и др., 2012; Берсенев, 2020). Относительно показателя ПДК превышения отмечаются для содержаний S на обеих исследуемых территориях, что соответствует данным о большом количестве

сульфидных месторождений в районах исследования, а также для Cr в почвах национального парка «Зов тигра».

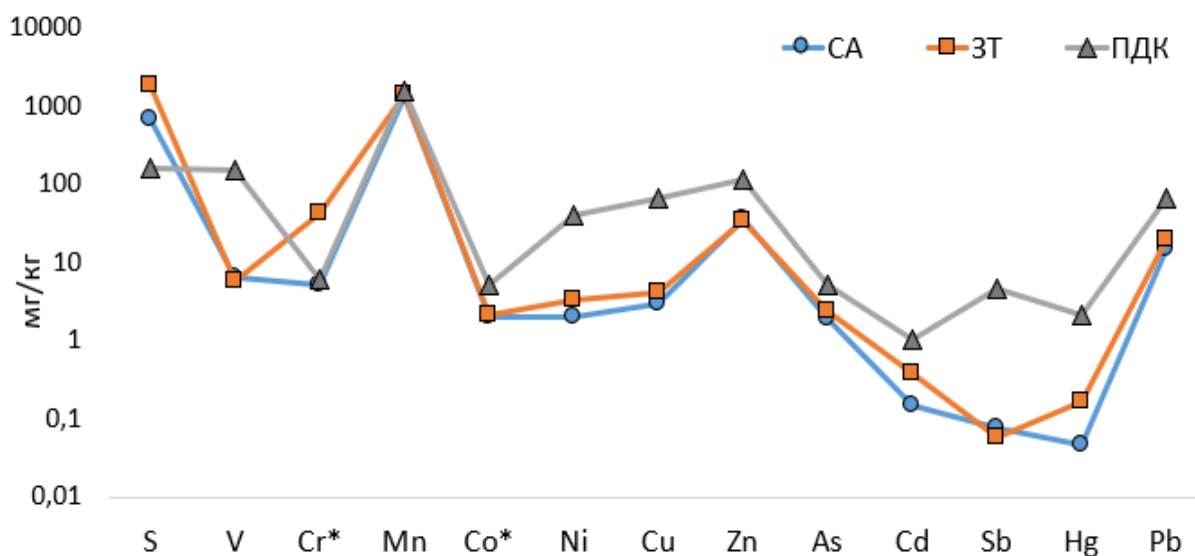


Рисунок 4.4 – Сравнение медианных концентраций химических элементов в почвах изученных особо охраняемых территорий с ПДК, мг/кг

Примечание. * - ПДК установлен только для подвижных форм химического элемента, СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра», ПДК – предельно допустимые концентрации (СанПиН 1.2.3685-21).

Для более детального сравнения элементного состава почв двух территорий применён непараметрический критерий Манна-Уитни (таблица 4.3). Содержание всего 4 элементов достоверно выше в почвах Сихотэ-Алинского заповедника – Na, Ti, Rh и Ba. Это согласуется с тем фактом, что на территории «Зова тигра» гораздо выше число разнообразных полиметаллических месторождений, в то время как в Сихотэ-Алинском заповеднике вклад рудогенеза в элементный состав почв значительно ниже.

Таблица 4.3 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в почвах охраняемых территорий Приморского края

Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.
Li	0,001	Br	0,01	Sm	0,001
Be	0,01	Rb	0,01	Eu	0,002
B	0,03	Y	0,01	Gd	0,002
Na	0,0004	Zr	0,00001	Tb	0,001
Mg	0,01	Nb	0,000004	Dy	0,003
Al	0,001	Mo	0,0002	Ho	0,003
Si	0,001	Rh	0,02	Er	0,004
P	0,02	Pd	0,0001	Tm	0,004
S	0,01	Ag	0,01	Yb	0,01

Продолжение таблицы 4.3

K	0,04	Cd	0,01	Lu	0,005
Sc	0,00004	In	0,001	Hf	0,0002
Ti	0,04	I	0,0004	Ta	0,001
Cr	0,000004	Cs	0,001	W	0,0002
Fe	0,0003	Ba	0,001	Pt	0,0001
Ni	0,001	La	0,002	Hg	0,0001
Cu	0,01	Ce	0,0002	Tl	0,003
Ga	0,003	Pr	0,0001	Th	0,0001
Ge	0,01	Nd	0,0003		

Примечание. Светло-голубым цветом выделены элементы, медианное содержание которых выше в почвах с территории Сихотэ-Алинского заповедника, светло-оранжевым – с территории национального парка «Зов тигра».

Для определения накапливающихся химических элементов в почвах каждой территории построены геохимические ряды на основании коэффициентов концентрации относительно среднего по выборке по сравниваемым территориям, а также относительно кларка верхней континентальной коры (таблица 4.4). Построенные ряды подтверждают предыдущие данные о повышенном влиянии рудных процессов на элементный состав почв в национальном парке «Зов тигра». Помимо широкого спектра рудных и сопутствующих им элементов (W, Hg, Ag, Sn и др.), в этих почвах также в значительной степени накапливаются галогены, РЗЭ и радиоактивные элементы.

Таблица 4.4 – Геохимические ряды химических элементов в почвах охраняемых территорий Приморского края

Территория	Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Ряды относительно кларка верхней континентальной коры по Н.А. Григорьеву, 2003
Сихотэ-Алинский заповедник	Ba _{1,4} -Sr _{1,1} - Na_{1,1} -Ti _{1,1} -V _{1,1}	Se _{2,5} -Mn _{1,9} -Te _{1,6} -I _{1,3}
Национальный парк «Зов тигра»	Zr _{9,7} -Cr _{6,4} -Nb _{5,9} -I _{5,9} - Pt_{3,8}-Pd_{2,7} -Hf _{2,7} -In _{2,5} -Th _{2,4} -Tl _{2,4} -Nd _{2,4} -Br _{2,3} - W_{2,3}-Hg_{2,2} -Pr _{2,2} -Tb _{2,2} - Cs_{2,1}-Cd_{2,1} -Sm _{2,1} -Dy _{2,1} -K ₂ - S₂-Sc₂ -Mo ₂ -Ce ₂ -Gd ₂ -Si _{1,9} -Ho _{1,9} -Li _{1,9} - Ge_{1,9} -Fe _{1,8} -Be _{1,8} -Y _{1,8} -La _{1,7} -Er _{1,6} -Sn _{1,6} -B _{1,6} - Ag_{1,6} -Ga _{1,6} -Ta _{1,5} -Mg _{1,5} -Eu _{1,5} -Tm _{1,5} -Re _{1,5} -Te _{1,5} -P _{1,4} -U _{1,4} - Ni_{1,3} -Rb _{1,3} -Lu _{1,2} -As _{1,2} -Pb _{1,2} -Yb _{1,2} - Cu_{1,2} -Al _{1,2} -Ca _{1,1}	I ₁₀ -Te _{3,5} -Se _{2,7} - Hg_{2,3} -Mn ₂ - Cs_{1,4} -S _{1,3} - Cd_{1,2} -Pb _{1,1}

Примечание. Жирным шрифтом выделены элементы, встречающиеся в рядах двух и более компонентов природной среды.

Таким образом, анализ элементного состава почв охраняемых территорий Приморского края указывает на влияние рудогенеза на его формирование, причем более существенное на территории национального парка «Зов тигра». В отличие от Сихотэ-Алинского заповедника, где влияние рудных процессов менее выражено, в почвах «Зова тигра» наблюдается, как накопление широкого спектра элементов, связанных с рудными полиметаллическими месторождениями – Zn, Cd, Hg, благородных металлов (Pt, Pd, Ag), галогенов (Br, I), редкоземельных элементов (Sm, Dy, Ce, La и др.) и радиоактивных элементов (Th, U), так и формирование специфических кластеров химических элементов (например, Ir-Re-Rh-Au-Ru-Ag).

4.2 Элементный состав надземной части растений рода *Carex* охраняемых территорий Приморского края

4.2.1 Элементный состав надземной части растений рода *Carex* Сихотэ-Алинского заповедника

Схожие статистические методы применялись для анализа накопления химических элементов в осоках (*Carex*), отобранных на территории Сихотэ-Алинского заповедника. Основные статистические параметры приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Элементный состав надземной части растений рода *Carex* Сихотэ-Алинского заповедника по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	X±Δx	M	G	Min	Max	V
Li	0,11±0,03	0,04	0,04	0,0002	0,41	116
Be	0,003±0,001	0,0001	0,0004	0,0001	0,01	168
B	5,31±0,74	4,98	4,51	1,6	20,5	71
Na	160±21	132	129	35,6	446	68
Mg	1439±136	1234	1289	342	3500	48
Al	39,7±9	23	26,3	5,5	208	115
Si	1679±329	996	1119	199	5999	100
P	1327±115	1225	1224	587	3158	44
S	4638±415	4586	4151	1681	8499	46
Cl	27909±3267	24995	22251	2921	60813	60
K	21583±1741	20350	19687	6231	42368	41
Ca	3977±478	3794	3359	1061	11156	61
Sc	0,16±0,02	0,13	0,13	0,02	0,36	55
Ti	2,12±0,3	1,51	1,76	0,56	6,88	73
V	0,09±0,02	0,07	0,07	0,02	0,37	87
Cr	0,48±0,03	0,47	0,46	0,17	0,77	27
Mn	609±90	458	456	88,3	1602	75
Fe	65,5±8,2	56,3	56,8	22,4	208	64

Продолжение таблицы 4.5

Co	0,02±0,005	0,01	0,003	0,0001	0,11	148
Ni	0,52±0,07	0,39	0,42	0,09	1,5	68
Cu	3,56±0,36	3,32	3,1	0,71	7,57	51
Zn	26±2,4	21,4	23,8	8,83	57,6	46
Ga	0,05±0,006	0,04	0,04	0,01	0,13	67
Ge	0,15±0,1	0,01	0,01	0,0002	2,59	340
As	0,06±0,01	0,05	0,05	0,01	0,24	88
Se	0,05±0,01	0,01	0,02	0,005	0,17	114
Br	14,8±2,5	10,9	10,6	2,7	56,6	86
Rb	16,7±3,3	11,2	10,5	2,45	62,6	101
Sr	25,7±5,1	20,7	15,1	1,12	124	102
Y	0,08±0,03	0,02	0,03	0,01	0,55	163
Zr	0,07±0,02	0,03	0,04	0,01	0,44	141
Nb	0,02±0,007	0,01	0,003	0,0001	0,14	166
Mo	0,94±0,2	0,53	0,53	0,02	3,73	106
Ru	0,0006±0,0003	0,0001	0,0002	0,00005	0,006	233
Rh	0,001±0,0002	0,0007	0,0006	0,00005	0,006	114
Pd	0,0006±0,0001	0,0001	0,0003	0,0001	0,002	120
Ag	0,005±0,001	0,002	0,001	0,0001	0,02	122
Cd	0,13±0,03	0,07	0,07	0,007	0,57	109
In	0,0001±0,00001	0,0001	0,0001	0,00005	0,0003	47
Sn	0,04±0,003	0,04	0,03	0,0002	0,08	40
Sb	0,004±0,001	0,003	0,003	0,0001	0,01	73
Te	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0
I	0,13±0,03	0,08	0,07	0,002	0,74	120
Cs	0,51±0,37	0,04	0,05	0,005	9,52	366
Ba	40,8±9	27,6	25,5	2,22	230	113
La	0,13±0,04	0,05	0,07	0,01	0,72	142
Ce	0,21±0,07	0,08	0,09	0,004	1,34	168
Pr	0,03±0,01	0,01	0,01	0,002	0,17	169
Nd	0,1±0,03	0,03	0,04	0,01	0,68	172
Sm	0,02±0,006	0,007	0,01	0,001	0,13	160
Eu	0,01±0,002	0,01	0,007	0,000596	0,04	83
Gd	0,02±0,007	0,005	0,007	0,0008	0,16	180
Tb	0,003±0,001	0,001	0,001	0,00005	0,02	176
Dy	0,01±0,005	0,003	0,004	0,0003	0,11	184
Ho	0,003±0,001	0,0005	0,001	0,00005	0,02	196
Er	0,006±0,003	0,001	0,002	0,00005	0,06	199
Tm	0,001±0,0003	0,0002	0,0002	0,00005	0,01	201
Yb	0,005±0,002	0,001	0,001	0,00005	0,04	204
Lu	0,001±0,0004	0,0001	0,0002	0,00005	0,01	212
Hf	0,06±0,01	0,04	0,03	0,004	0,32	125
Ta	0,04±0,008	0,03	0,03	0,01	0,2	105
W	0,003±0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,01	131
Re	0,00006±0,00001	0,00005	0,00006	0,00005	0,0002	60
Os	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0

Продолжение таблицы 4.5

Ir	0,0001±0,00002	0,00005	0,00007	0,00005	0,0004	101
Pt	0,0003±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,001	139
Au	0,0006±0,0005	0,00005	0,00006	0,00005	0,01	464
Hg	0,007±0,001	0,01	0,004	0,00007	0,02	92
Tl	0,008±0,002	0,004	0,005	0,0003	0,04	117
Pb	0,19±0,03	0,15	0,15	0,04	0,61	75
Bi	0,001±0,0004	0,00005	0,0002	0,00005	0,005	141
Th	0,02±0,006	0,01	0,003	0,00005	0,14	159
U	0,006±0,003	0,00005	0,0004	0,00005	0,08	308

Примечание: X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

Наибольшими медианами обладают следующие химические элементы: Cl, K, S, Ca, Mg, P и Si. Средний коэффициент вариации в выборке более 120%, что на треть выше, чем в выборке проб почв, несмотря на то что на территории заповедника все места отбора проб осок и почв совпадают. Самые высокие коэффициенты вариации фиксируются у Au, Cs, Ge, U, Ru и других химических элементов с низкими концентрациями, что указывает на их крайне неравномерное распределение внутри выборки, а, как следствие, и на существование ряда факторов, влияющих на аккумуляцию этих элементов в надземной части растений. В то же время, макроэлементы наиболее стабильны в этом плане и обладают довольно низкими коэффициентами вариации.

Графические ассоциации химических элементов в надземной части осок (рисунок 4.5) несколько упрощаются относительно таковых в почвах. Это связано в первую очередь с селективным характером поглощения элементов растениями. Самый крупный выделенный кластер в наибольшей степени отражает влияние геологических факторов на элементный состав осок за счет наличия в нем РЗЭ, радиоактивных элементов, Pt, Mo, Pb и др. Основные макроэлементы выделились в отдельную небольшую группу Mg-K-S, Ca образует собственную группу со сродственными ему химическими элементами, в первую очередь со Sr, а Cl и P, несмотря на значительные концентрации в надземной части осок, не образуют значительных связей с другими элементами.

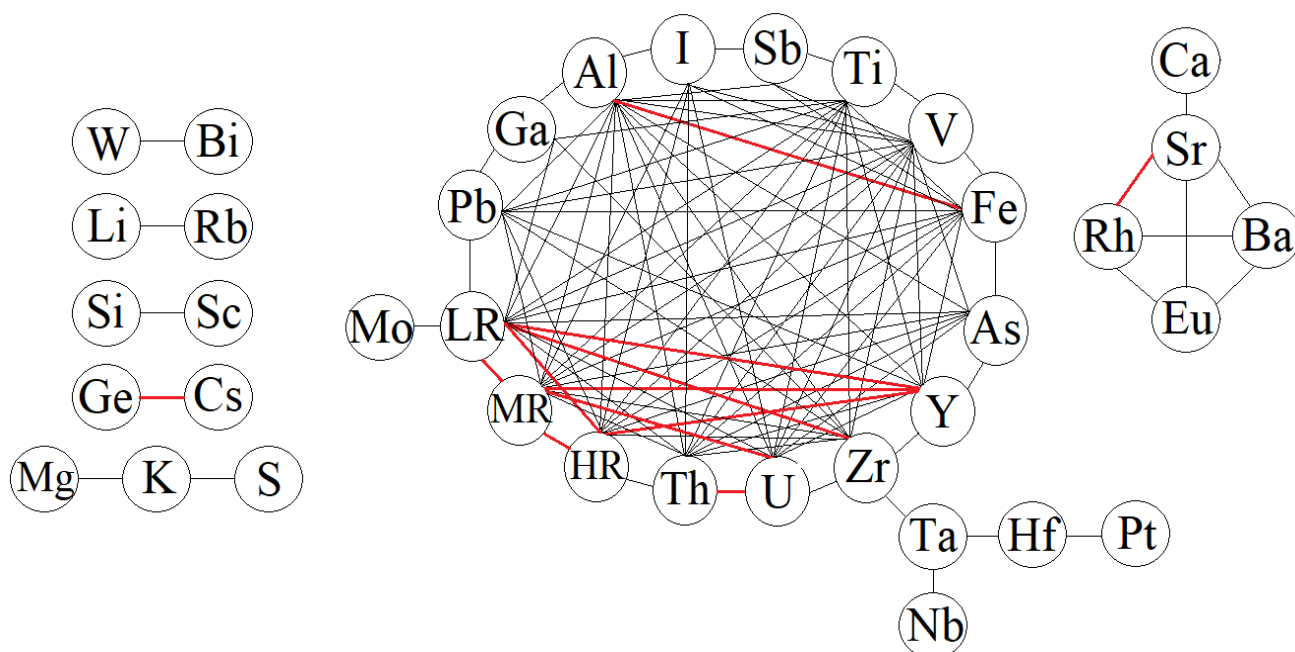


Рисунок 4.5 – Ассоциации химических элементов в надземной части растений рода *Carex* Сихотэ-Алинского заповедника, построенные на основании их парных корреляций
 Примечание. LR – легкие ПЗЭ, MR – средние ПЗЭ, HR – тяжелые ПЗЭ. Коэффициент корреляции $r = 0,7$, для красных линий $r = 0,9$

5.2.2 Элементный состав надземной части растений рода *Carex* национального парка «Зов тигра»

Основные статистические параметры, отражающие особенности накопления химических элементов в надземной части осок, отобранных на территории национального парка «Зов тигра», представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Элементный состав надземной части растений рода *Carex* национального парка «Зов тигра» по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	$X \pm \Delta x$	M	G	Min	Max	V
Li	0,09±0,04	0,02	0,02	0,0002	0,75	214
Be	0,006±0,002	0,0001	0,001	0,0001	0,03	133
B	4,55±0,28	4,39	4,39	2,31	7,81	27
Na	37,3±9,3	22,4	22,4	2,25	166	109
Mg	1421±97	1467	1350	600	2121	30
Al	14,7±5,2	8,44	8,48	0,93	105	155
Si	834±71	838	778	257	1650	37
P	1011±93	936	933	343	1858	40
S	4401±367	4318	3429	26,3	7789	36
Cl	9218±1742	7350	6475	400	35107	82
K	30239±2112	28868	28984	14661	50391	30
Ca	2270±210	2339	2053	662	3814	40

Продолжение таблицы 4.6

Sc	0,1±0,01	0,11	0,09	0,02	0,16	39
Ti	1,37±0,15	1,34	1,23	0,4	3,17	49
V	0,06±0,01	0,05	0,05	0,01	0,27	92
Cr	0,68±0,04	0,72	0,64	0,11	1,06	26
Mn	225±39	177	171	44,5	704	76
Fe	66,8±9,8	57,8	58,8	16,1	226	64
Co	0,03±0,01	0,02	0,01	0,0001	0,13	116
Ni	1,52±0,21	1,44	1,14	0,04	3,33	60
Cu	4,67±0,43	4,65	4,28	1,89	7,57	40
Zn	32,3±3,2	30,5	29,7	10,8	64,5	44
Ga	0,01±0,003	0,01	0,01	0,0002	0,06	88
Ge	0,14±0,09	0,01	0,01	0,0002	1,46	271
As	0,12±0,04	0,04	0,07	0,03	0,64	123
Se	0,04±0,01	0,01	0,02	0,005	0,18	129
Br	4,42±1,29	2,37	2,22	0,025	22,9	127
Rb	18,3±3,1	14,3	14,5	3,50	56,3	74
Sr	16,4±2,9	13,6	11,9	2,16	39,9	76
Y	0,03±0,007	0,01	0,01	0,004	0,11	120
Zr	0,03±0,007	0,02	0,02	0,0002	0,11	96
Nb	0,006±0,003	0,0001	0,0003	0,0001	0,05	235
Mo	0,42±0,14	0,29	0,2	0,002	2,64	145
Ru	0,0003±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,001	144
Rh	0,0005±0,0001	0,0004	0,0003	0,00005	0,001	84
Pd	0,003±0,001	0,003	0,002	0,0001	0,01	84
Ag	0,01±0,002	0,01	0,006	0,0001	0,02	70
Cd	0,06±0,03	0,0001	0,002	0,0001	0,47	198
In	0,003±0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,01	149
Sn	0,53±0,28	0,0002	0,003	0,0002	4,61	229
Sb	0,004±0,001	0,003	0,003	0,0001	0,01	69
Te	0,002±0,0006	0,0005	0,001	0,0003	0,008	120
I	0,2±0,07	0,09	0,05	0,004	1,09	142
Cs	0,47±0,27	0,04	0,08	0,01	4,84	249
Ba	32,2±5,1	25,8	23,1	0,91	79,9	69
La	0,05±0,01	0,02	0,03	0,007	0,17	94
Ce	0,09±0,02	0,04	0,06	0,01	0,43	116
Pr	0,01±0,003	0,005	0,006	0,001	0,04	112
Nd	0,03±0,01	0,01	0,02	0,005	0,17	117
Sm	0,006±0,002	0,002	0,003	0,00005	0,03	127
Eu	0,006±0,001	0,005	0,004	0,0004	0,01	67
Gd	0,007±0,002	0,003	0,003	0,0004	0,04	135
Tb	0,001±0,0003	0,0004	0,0005	0,0001	0,004	124
Dy	0,004±0,001	0,002	0,002	0,0001	0,02	133
Ho	0,001±0,0002	0,0004	0,0004	0,00005	0,003	121
Er	0,002±0,001	0,0004	0,0004	0,00005	0,01	154
Tm	0,0002±0,00006	0,00005	0,0001	0,00005	0,001	138
Yb	0,001±0,0004	0,0001	0,0002	0,00005	0,006	180

Продолжение таблицы 4.6

Lu	0,0002±0,00005	0,00005	0,0001	0,00005	0,0007	134
Hf	0,02±0,003	0,01	0,01	0,002	0,06	69
Ta	0,03±0,007	0,02	0,01	0,00005	0,09	108
W	0,001±0,0006	0,0001	0,0002	0,0001	0,01	282
Re	0,0001±0,00001	0,00005	0,00007	0,00005	0,0002	76
Os	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0
Ir	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0
Pt	0,0001±0,00003	0,00005	0,00006	0,00005	0,0005	148
Au	0,005±0,002	0,0007	0,0006	0,00005	0,02	164
Hg	0,01±0,003	0,01	0,01	0,001	0,03	93
Tl	0,03±0,02	0,004	0,01	0,001	0,24	241
Pb	0,15±0,02	0,15	0,14	0,04	0,28	43
Bi	0,07±0,03	0,00005	0,001	0,00005	0,52	197
Th	0,003±0,002	0,00005	0,0002	0,00005	0,03	251
U	0,002±0,001	0,001	0,0004	0,00005	0,01	163

Примечание: X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

Состав химических элементов, обладающих наибольшими медианными значениями в осоках, отобранных в «Зове тигра», полностью перекликается с таковым с осоками с территории Сихотэ-Алинского заповедника, и большая их часть содержится приблизительно в тех же концентрациях. Однако стоит отметить, что содержание Cl в осоках «Зова тигра» более чем в 3 раза ниже, чем в Сихотэ-Алинском заповеднике (7350 мг/кг против 24995 мг/кг соответственно). Тем не менее, концентрации Cl в изученных растениях рода *Carex* на территории «Зова тигра» выше в несколько раз известных и широкоупотребимых литературных данных, где содержание Cl в растениях находится в диапазоне от 2000 до 3600 мг/кг (Markert, 1992; ГСО 8922-2007, 2007).

Наибольшими коэффициентами вариациями в выборке обладают W , Ge , Th , Cs и Tl , а средний коэффициент вариации по выборке составил более 110%, что также выше, чем в почвах того же района исследования, но менее значительно, чем в случае Сихотэ-Алинского заповедника. Также высок коэффициент вариации Sn , что может отражать влияние нескольких месторождений Sn и шлиховых ореолов кассеитрита, расположенных в районе исследования, на элементный состав осок. Подобное влияние не обнаруживалось в почвах этого района, хотя в пробах почв медианные содержания Sn выше, рекордные значения фиксируются именно в пробах осок (4,6 мг/кг против 0,43 мг/кг в почвах), несмотря на наличие данных о крайне низкой биогенности Sn (Иванов, 1996). Также стоит отметить медианное содержание Au (0,0007 мг/кг), отличное от предела обнаружения,

чего не обнаруживалось ни в почвах, ни в осоках с территории Сихотэ-Алинского заповедника.

Анализ корреляционных связей химических элементов в надземной части осок, отобранных на территории национального парка «Зов тигра» (рисунок 4.6), показывает, что в выборке также присутствует одна главная группа элементов, наиболее вероятно отображающая сложную геохимическую обстановку в районе исследований равно как и общие физиологические особенности осок и химические свойства элементов, поскольку многие из них перекликаются с основной ассоциацией элементов в надземной части осок с территории Сихотэ-Алинского заповедника. В случае осок с территории «Зова тигра» Cl имеет связи с другими галогенами, а также S, что может свидетельствовать о более сильном влиянии гидротермальных процессов на элементный состав осок. Также свои отдельные связи имеет Ag с Co и Au с Se и опосредованно через него с Ru.

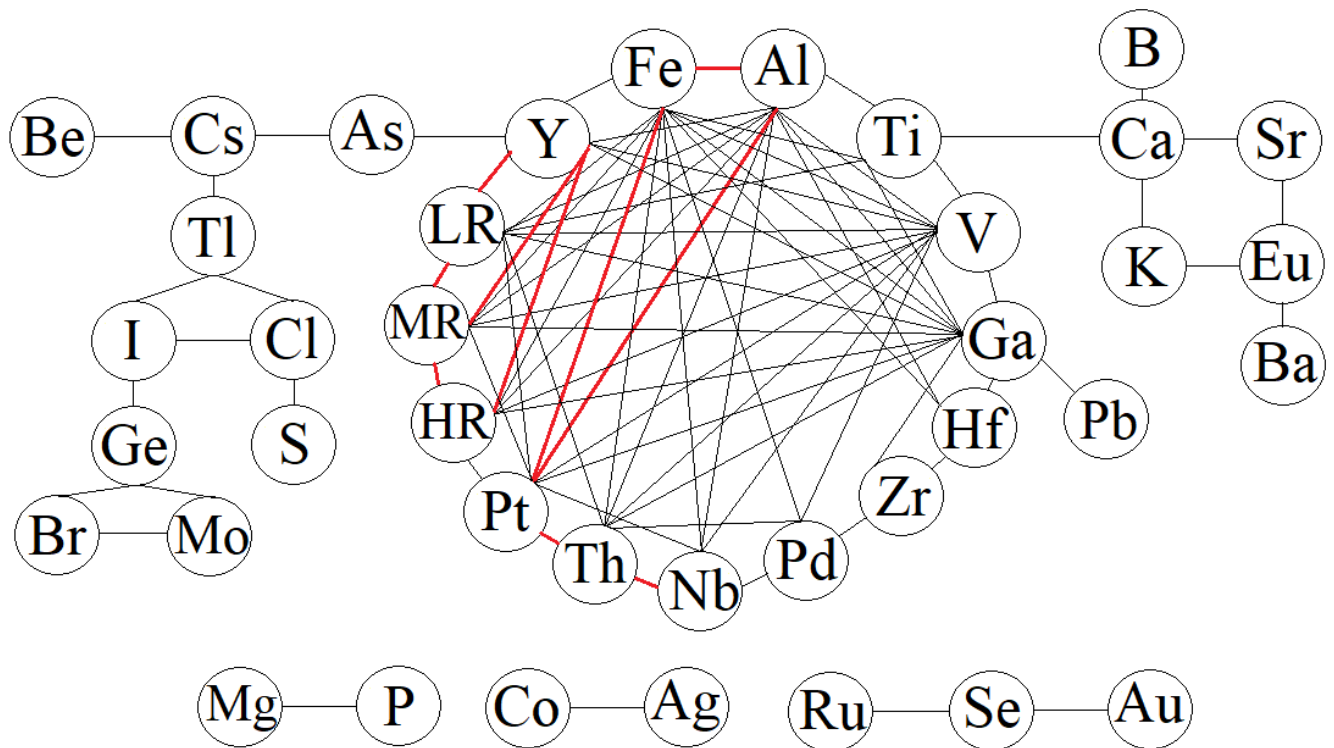


Рисунок 4.6 – Ассоциации химических элементов в надземной части растений рода *Carex*

национального парка «Зов тигра», построенные на основании их парных корреляций

Примечание. LR – легкие ПЗЭ, MR – средние ПЗЭ, HR – тяжелые ПЗЭ. Коэффициент корреляции $r = 0,7$, для красных линий $r = 0,9$.

4.2.3 Сравнение элементного состава надземной части растений рода *Carex* охраняемых территорий Приморского края

Для сравнения элементного состава надземной части растений рода *Carex* (осок) двух изучаемых особо охраняемых территорий с литературными данными, использованы

их медианные концентрации (рисунок 4.7). Относительно литературных значений большинство химических элементов в почвах изученных территорий содержится в пониженных или сопоставимых с ними концентрациях. Содержания S, Cl, Rh, Ta выше в надземной части осок с обеих территорий, Mn, Cd и Th в надземной части осок Сихотэ-Алинского заповедника, K и Pd в осоках «Зова тигра». Также стоит отметить, что несмотря на подчеркиваемую многими авторами редкоземельную специфику изучаемых территорий (Чекрызов и др., 2010; Паничев и др., 2012), концентрации всех РЗЭ в изучаемых осоках пропорционально ниже литературных значений, за исключением Eu.

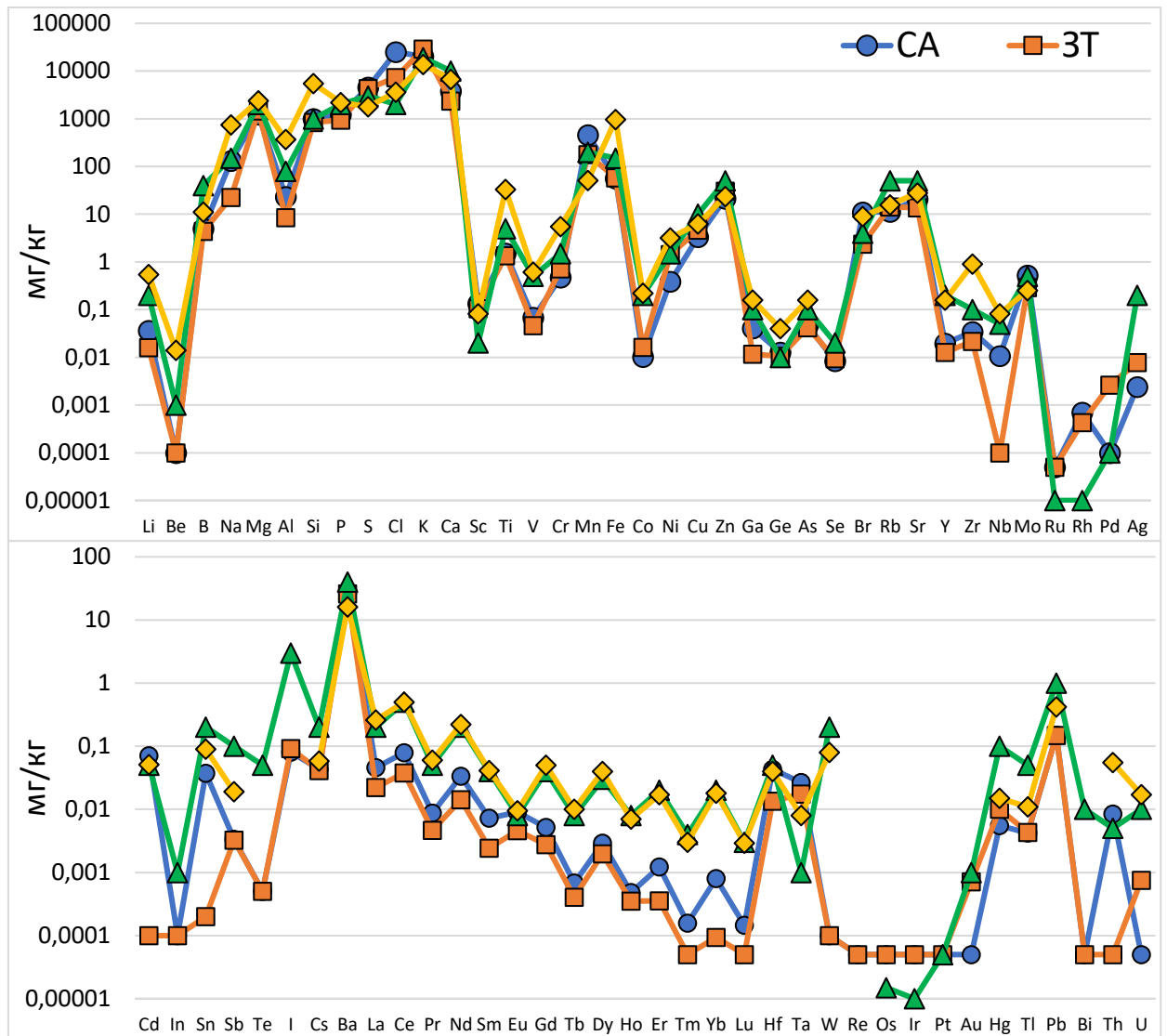


Рисунок 4.7 – Сравнение медианных концентраций химических элементов в надземной части растений рода *Carex*, отобранных на территории изучаемых охраняемых территорий с литературными данными, мг/кг

Примечание. CA- Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ- национальный парк «Зов тигра», РР – референтное растение по (Markert, 1992), ЛТ – стандартный образец луговой травосмеси (ГСО 8922-2007)

Элементный состав надземной части осок двух территорий статистически достоверно отличается по списку химических элементов, представленных в таблице 4.7. Если при рассмотрении элементных составов почв преимущество в накоплении большинства элементов отмечалось на территории национального парка «Зов тигра», то в случае осок заметен перевес в сторону территории Сихотэ-Алинского заповедника. У подобного поведения химических элементов может существовать множество объяснений, требующих дополнительных исследований, например, такие как рН почвы, микробная активность, антагонизм и синергизм различных элементов, а также конкретные формы их нахождения. Однако существующие данные не позволяют сделать однозначных выводов о причинах сниженного поглощения химических элементов осоками на территории «Зова тигра».

Таблица 4.7 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в надземной части растений рода *Carex*, отобранных на территории изучаемых охраняемых территорий Приморского края

Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.
Li	0,05	Ga	0,00001	Nd	0,04
Na	0,000002	Br	0,00004	Sm	0,02
Al	0,0001	Y	0,03	Er	0,03
Cl	0,00003	Nb	0,01	Yb	0,03
K	0,003	Mo	0,01	Ta	0,03
Ca	0,01	Pd	0,0001	W	0,02
Sc	0,02	Ag	0,01	Ir	0,03
Cr	0,00003	Cd	0,003	Pt	0,02
Mn	0,0005	In	0,01	Au	0,0003
Ni	0,00004	Te	0,01	Th	0,001
Zn	0,04	La	0,03		

Примечание. Светло-голубым цветом выделены элементы, медианное содержание которых выше в осоках с территории Сихотэ-Алинского заповедника, светло-оранжевым – с территории национального парка «Зов тигра»

Геохимические ряды на основании коэффициентов концентрации химических элементов в надземной части осок изучаемых территорий приведены в таблице 4.8. Несмотря на доминирование в накоплении химических элементов в надземной части осок со стороны Сихотэ-Алинского заповедника, в надземной части осок «Зова тигра» все же в большей степени накапливается несколько специфических элементов, которые также в большей степени накапливаются и в почвах на этой территории, и указывающих на влияние со стороны рудогенных процессов: Au, Pd, Hg, Ag, Zn и др. Относительно высокое накопление Nb в надземной части осок, отобранных на территории Сихотэ-

Алинского заповедника, объясняется скорее его крайне пониженными концентрациями в осоках из «Зова тигра», что подтверждается литературными данными (рисунок 4.7). Коэффициенты концентрации всего ряда РЗЭ также выше в осоках Сихотэ-Алинского заповедника, причем разница наиболее заметна для ТРЗЭ. При этом их содержания существенно ниже приведённых литературных данных, что говорит о том, что тяжёлая редкоземельная специфика осок Сихотэ-Алинского заповедника проявляется в относительном накоплении тяжёлых РЗЭ, а не абсолютном.

Таблица 4.8 – Геохимические ряды химических элементов в надземной части растений рода *Carex* охраняемых территорий Приморского края

Территория	Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Ряды относительно референтного растения по Markert, 1992
Сихотэ-Алинский заповедник	Nb ₁₀₇ -Th _{3,7} -Hf _{2,4} -Cl ₂ - Tm _{1,9} -Cd _{1,9} -Ga _{1,9} -Br _{1,7} - Lu _{1,6} - Na _{1,6} - Yb _{1,6} -Mo _{1,5} -Eu _{1,4} -Tb _{1,4} -Ca _{1,4} -Li _{1,4} -Al _{1,4} -Mn _{1,3} -Ce _{1,3} -Nd _{1,3} -Pr _{1,3} -Sm _{1,3} -V _{1,3} -Sr _{1,2} - Er _{1,2} -Gd _{1,2} -Ge _{1,2} -Ta _{1,2} -Y _{1,2} -Sc _{1,2} -Dy _{1,1} -Rh _{1,1} -P _{1,1} -Sn _{1,1} -Si _{1,1} -La _{1,1} -B _{1,1} -Ti _{1,1} -Cs _{1,1}	Rh ₇₀ -Ta ₂₇ -Cl ₁₃ -Sc _{6,7} -Br _{2,7} -Mn _{2,3} -Th _{1,7} -S _{1,5} -Cd _{1,4} -Ge _{1,3} -Eu _{1,1} -K _{1,1} -Mo _{1,1}
Национальный парк «Зов тигра»	Au ₁₄ - Pd _{2,6} - Ni _{2,1} -U _{2,1} - Hg _{1,8} - Ag _{1,6} -Co _{1,5} - Cu _{1,4} -Cr _{1,3} - Zn _{1,2} -K _{1,1} -Mg _{1,1} -Rb _{1,1}	Rh ₄₃ - Pd ₂₆ -Ta ₁₇ -Sc _{5,3} -Cl _{3,7} -K _{1,5} -S _{1,4} - Ge _{1,1}

Примечание. Жирным шрифтом выделены элементы, встречающиеся в рядах двух и более компонентов природной среды.

Для оценки уровня накопления химических элементов из почв осоками применен коэффициент биологического накопления (КБН) (таблица 4.9). Основные структурообразующие элементы осок ожидаемо имеют высокие КБН – К, S, Si, P, Mg, Ca. В, Mo и Cu также известны тем, что активно накапливаются растениями (Азаренко, 2016). Кроме того, установлено что Au легко поглощается растениями в окислительной среде (Иванов, 1996), и, если в почвах «Зова тигра» содержание Au выше предела обнаружения методом ИСП-МС определялось только в одной пробе из всей выборки, то в случае осок концентрация Au определялась уже более, чем в половине проб (10 из 19).

Таблица 4.9 – Коэффициенты биологического накопления химических элементов в системе «почва-растение» (КБН>1)

Сихотэ-Алинский заповедник	$K_{22}-B_{8,2}-S_7-Si_{6,5}-P_{5,7}-Br_{4,9}-Na_{3,8}-Mo_{2,2}-Ta_{2,1}-Mg_{1,7}-Ca_{1,4}-Cu_{1,2}$
Национальный парк «Зов тигра»	$Au_{14}-K_{11}-B_{3,5}-P_{2,6}-S_{2,4}-Na_2-Mg_{1,2}-Cu_{1,1}$

Примечание. Жирным шрифтом выделены уникальные элементы.

Таким образом, анализ элементного состава надземной части осок особо охраняемых территорий Приморского края показывает селективный характер поглощения химических элементов из почвы. Несмотря на более высокое содержание большинства элементов в почвах “Зова тигра”, в осоках Сихотэ-Алинского заповедника наблюдается большее накопление большинства элементов, кроме специфичных, в той или иной степени связанных с локальной металлогенией «Зова тигра» – K, Cr, Ni, Zn, Pd, Ag, In, Te, Au.

4.3 Элементный состав поверхностных вод охраняемых территорий Приморского края

Ионный анализ изучаемых поверхностных вод в данной работе не проводился, однако ранее проведённые исследования показывают, что на территориях Сихотэ-Алинского Заповедника и национального парка «Зов тигра» поверхностные воды являются ультрапресными и в подавляющем большинстве гидрокарбонатно-натриево-кальциевыми с некоторой долей сульфатных и хлоридных ионов (Panichev et al., 2021).

4.3.1 Элементный состав поверхностных вод Сихотэ-Алинского заповедника

Поверхностные воды в этой работе изучались с точки зрения валового содержания химических элементов. Статистические параметры, отражающие особенности их накопления в пробах поверхностных вод, отобранных на территории Сихотэ-Алинского заповедника, представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Элементный состав поверхностных вод Сихотэ-Алинского заповедника по результатам ИСП-МС, мг/кг

Элемент	$X \pm \Delta x$	M	G	Min	Max	V
Li	0,004±0,0005	0,004	0,003	0,001	0,01	65
Be	0,00005±0,00002	0,00002	0,00002	0,00001	0,0006	224
B	0,005±0,0002	0,004	0,005	0,003	0,007	22

Продолжение таблицы 4.10

Na	5,85±0,67	5,19	5,18	2,78	17,4	56
Mg	0,42±0,07	0,37	0,29	0,02	1,56	80
Al	0,17±0,05	0,07	0,09	0,02	1,21	150
Si	10,3±0,89	8,88	9,48	5,36	21,3	42
P	0,05±0,01	0,04	0,03	0,005	0,29	123
S	0,77±0,04	0,69	0,75	0,56	1,26	28
K	0,62±0,1	0,51	0,5	0,1	2,37	78
Ca	3,93±0,6	3,91	2,55	0,17	10,5	75
Sc	0,0001±0,00005	0,00006	0,0001	0,00003	0,001	183
Ti	0,003±0,001	0,001	0,001	0,0001	0,03	197
V	0,001±0,0005	0,0004	0,0004	0,0001	0,01	240
Cr	0,0002±0,00002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0006	59
Mn	0,006±0,005	0,0006	0,001	0,0002	0,12	391
Fe	0,14±0,08	0,03	0,04	0,006	2,02	290
Co	0,00005±0,00002	0,00002	0,00003	0,00001	0,0005	221
Ni	0,0002±0,00004	0,0002	0,0002	0,0001	0,001	89
Cu	0,0006±0,0001	0,0004	0,0005	0,0002	0,003	92
Zn	0,003±0,001	0,002	0,002	0,001	0,02	130
Ga	0,00005±0,00002	0,00002	0,00002	0,00001	0,0005	178
Ge	0,00007±0,00003	0,00002	0,00002	0,000003	0,0008	232
As	0,001±0,0003	0,001	0,001	0,0003	0,006	86
Se	0,0001±0,00004	0,00006	0,00007	0,00003	0,001	170
Rb	0,001±0,0004	0,001	0,001	0,0003	0,01	153
Sr	0,01±0,003	0,009	0,007	0,0003	0,05	97
Y	0,001±0,0004	0,0003	0,0003	0,0001	0,01	237
Zr	0,001±0,0005	0,0002	0,0003	0,00005	0,01	223
Nb	0,00002±0,000005	0,000006	0,000006	0,000001	0,0001	161
Mo	0,0005±0,00005	0,0005	0,0004	0,00005	0,001	52
Ag	0,000005±0,000001	0,000004	0,000004	0,000002	0,00003	105
Cd	0,00001±0,000003	0,000004	0,000005	0,000002	0,0001	151
Sn	0,00003±0,00001	0,00001	0,00002	0,00001	0,0003	218
Sb	0,0001±0,00001	0,0001	0,0001	0,00003	0,0003	62
Te	0,000006±0,000001	0,000006	0,000006	0,000004	0,00001	41
Cs	0,0001±0,00005	0,00007	0,00007	0,00001	0,001	160
Ba	0,001±0,0002	0,001	0,001	0,0004	0,005	92
La	0,001±0,001	0,0001	0,0001	0,00003	0,02	391
Ce	0,002±0,002	0,0001	0,0002	0,00004	0,05	415
Pr	0,0003±0,0002	0,00004	0,00005	0,00001	0,004	347
Nd	0,001±0,0007	0,0002	0,0002	0,00004	0,02	321
Sm	0,0002±0,0001	0,00005	0,00006	0,00001	0,003	282
Eu	0,00002±0,00001	0,00001	0,00001	0,000003	0,0003	259
Gd	0,0002±0,0001	0,00005	0,00007	0,00001	0,003	271
Tb	0,00003±0,00002	0,00001	0,00001	0,000002	0,0004	259
Dy	0,0002±0,0001	0,00005	0,00006	0,00001	0,002	242
Ho	0,00004±0,00002	0,00001	0,00001	0,000003	0,0004	225
Er	0,0001±0,00005	0,00004	0,00004	0,00001	0,001	211

Продолжение таблицы 4.10

Tm	0,00002±0,000007	0,000006	0,000006	0,000001	0,0002	198
Yb	0,0001±0,00005	0,00004	0,00005	0,00001	0,001	185
Lu	0,00002±0,000007	0,00001	0,00001	0,000002	0,0001	170
Hf	0,00003±0,00002	0,00001	0,00001	0,000002	0,0004	242
Ta	0,000002±0,0000003	0,000001	0,000002	0,000001	0,00001	67
W	0,000006±0,0000007	0,000006	0,000005	0,000002	0,00001	56
Tl	0,000007±0,000003	0,000003	0,000003	0,000001	0,0001	224
Pb	0,0004±0,0004	0,00005	0,00005	0,00001	0,01	431
Bi	0,00005±0,00005	0,000002	0,000002	0,000001	0,001	468
Th	0,0005±0,0004	0,00003	0,00006	0,00001	0,01	379
U	0,0002±0,0001	0,00006	0,0001	0,00002	0,002	187

Примечание: X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

Несмотря на крайне низкие концентрации химических элементов относительно других изученных компонентов природной среды, элементный состав поверхностных вод имеет значительное влияние на формирование элементного состава организма млекопитающих, потребляющих эти воды, что было показано на примере Сихотэ-Алинского заповедника с помощью термодинамического моделирования и электронной сканирующей микроскопии (Барановская и др., 2024). Наибольшими медианными значениями в изучаемой выборке обладают Si, Na, Ca, S, K и Mg – одни из основных катионов и анионов, присутствующих в составе поверхностных вод. Средний коэффициент вариации в выборке – 185%. Наибольшие коэффициенты вариации отмечаются у элементов с высокой атомной массой (Bi, Pb, Hf), редкоземельных и радиоактивных элементов (Ce, La, Th, Pr, Nd и др.), а также у Mn и Fe. Для большей части выборки справедливо утверждение о том, что чем выше концентрация химического элемента, тем ниже его коэффициент вариации, за исключением Mn и Fe, обладающих относительно высокими концентрациями, но также высокими коэффициентами вариации, а также Ta, W и Te, для которых оба показателя находятся на низком уровне относительно выборки.

4.3.2 Элементный состав поверхностных вод национального парка «Зов тигра»

Аналогичным образом исследовались пробы поверхностных вод, отобранные на территории национального парка «Зов тигра». Основные статистические параметры приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Элементный состав поверхностных вод национального парка «Зов тигра»

по результатам ИСП-МС, мг/кг

Элемент	X±Δx	M	G	Min	Max	V
Li	0,01±0,001	0,005	0,006	0,001	0,03	97
Be	0,0001±0,00005	0,00004	0,00004	0,000004	0,002	237
B	0,01±0,001	0,007	0,01	0,004	0,05	92
Na	4,05±0,35	2,83	3,48	1,07	10,4	59
Mg	0,69±0,08	0,57	0,4	0,0001	1,82	75
Al	0,16±0,05	0,05	0,06	0,007	1,86	231
Si	8,59±0,62	6,82	7,73	4,03	19,3	49
P	0,01±0,001	0,005	0,006	0,002	0,05	119
S	1,76±0,27	1,14	1,35	0,67	10,8	105
K	1,17±0,15	0,97	0,93	0,23	6,32	86
Ca	3,67±0,51	2,49	2,29	0,08	13	94
Sc	0,0001±0,00001	0,0001	0,0001	0,00002	0,0004	71
Ti	0,002±0,0007	0,0003	0,0004	0,0001	0,03	304
V	0,0002±0,00003	0,0001	0,0001	0,00001	0,001	117
Cr	0,0002±0,00004	0,0001	0,0001	0,00001	0,002	143
Mn	0,01±0,004	0,001	0,0011	0,00005	0,15	317
Fe	0,07±0,02	0,03	0,03	0,003	0,53	186
Co	0,0002±0,00007	0,00004	0,00004	0,00001	0,002	287
Ni	0,001±0,0002	0,001	0,001	0,0002	0,01	113
Cu	0,001±0,0002	0,001	0,001	0,0003	0,008	96
Zn	0,007±0,002	0,004	0,004	0,0008	0,06	173
Ga	0,00004±0,00002	0,00001	0,00002	0,000005	0,0008	325
Ge	0,0002±0,00005	0,00005	0,00005	0,000004	0,002	203
As	0,002±0,0006	0,001	0,001	0,0002	0,02	178
Se	0,0001±0,00001	0,0001	0,0001	0,00003	0,0004	61
Rb	0,004±0,001	0,002	0,002	0,0002	0,05	203
Sr	0,03±0,005	0,02	0,01	0,0002	0,12	112
Y	0,0005±0,0001	0,0003	0,0003	0,00004	0,005	144
Zr	0,001±0,0002	0,0005	0,0004	0,00003	0,01	150
Nb	0,00003±0,00002	0,000003	0,000003	0,0000003	0,0007	373
Mo	0,0003±0,0001	0,0001	0,0001	0,00001	0,006	258
Ag	0,000004±0,000001	0,000003	0,000003	0,000001	0,00002	89
Cd	0,00002±0,000005	0,00001	0,00001	0,000002	0,0002	168
Sn	0,00002±0,000005	0,00001	0,00002	0,00001	0,0003	168
Sb	0,0004±0,00007	0,0002	0,0003	0,00005	0,0024	126
Te	0,000006±0,0000002	0,000006	0,000006	0,000003	0,00001	29
Cs	0,001±0,0005	0,0002	0,0003	0,00001	0,02	261
Ba	0,006±0,001	0,004	0,004	0,0002	0,03	111
La	0,0004±0,0001	0,0002	0,0002	0,00001	0,004	152
Ce	0,001±0,0002	0,0003	0,0003	0,00001	0,008	175
Pr	0,0001±0,00003	0,00007	0,00007	0,000005	0,001	133
Nd	0,0006±0,0001	0,0003	0,0003	0,00002	0,004	125
Sm	0,0001±0,00002	0,0001	0,0001	0,00001	0,001	111

Продолжение таблицы 4.11

Eu	0,00002±0,000003	0,00001	0,00001	0,000002	0,0001	116
Gd	0,0001±0,00002	0,0001	0,0001	0,00001	0,001	120
Tb	0,00002±0,000004	0,00001	0,00001	0,000001	0,0002	122
Dy	0,0001±0,00002	0,0001	0,00007	0,00001	0,001	124
Ho	0,00002±0,000004	0,00002	0,00001	0,000002	0,0002	125
Er	0,00007±0,00001	0,00004	0,00004	0,000004	0,0005	123
Tm	0,00001±0,000002	0,000006	0,000006	0,000001	0,0001	116
Yb	0,00006±0,00001	0,00004	0,00004	0,000004	0,0004	113
Lu	0,00001±0,000002	0,000007	0,000006	0,000001	0,0001	107
Hf	0,00003±0,000007	0,00001	0,00001	0,000002	0,0003	165
Ta	0,000004±0,000001	0,000002	0,000002	0,000001	0,0001	236
W	0,00007±0,00003	0,00001	0,00001	0,000002	0,001	298
Tl	0,0002±0,0001	0,00001	0,00002	0,000002	0,004	332
Pb	0,0004±0,0002	0,0001	0,0002	0,00004	0,01	292
Bi	0,000003±0,000001	0,000001	0,000002	0,000001	0,0001	269
Th	0,0002±0,00003	0,00006	0,00006	0,000004	0,001	146
U	0,00006±0,00001	0,00003	0,00003	0,00001	0,0004	128

Примечание: \bar{X} – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

Самыми высокими медианными значениями в этой выборке обладают те же химические элементы, что и в Сихотэ-Алинском заповеднике, причем, если расположить их по убыванию порядок останется тем же – Si, Na, Ca, S, K и Mg, изменятся только значения и, как будет показано далее, для всех этих элементов (кроме Ca) разница является статистически значимой.

Средний коэффициент вариации по выборке составляет 161%, что позволяет говорить о том, что в каждом исследованном компоненте природной среды, в среднем разброс значений химических элементов всегда ниже на территории «Зова тигра». Самые высокие коэффициенты вариации в поверхностных водах национального парка отмечаются у Nb, Tl, Ga, Mn и Ti. Обращает на себя внимание значительное снижение коэффициентов вариации в группе РЗЭ относительно поверхностных вод Сихотэ-Алинского заповедника, причем разрыв значений сокращается с увеличением атомной массы элемента. Это утверждение полностью справедливо и для медианных концентраций РЗЭ. Среди основных катионов и анионов значимая разница в коэффициентах вариации выделяется только для S – он выше в поверхностных водах «Зова тигра» почти в 4 раза. Также значительной разницей (2-5 раз) по показателю коэффициента вариации в сторону вод «Зова тигра» обладают такие специфичные химические элементы, как В, Cr, Mo, Sb, Ta и W, при этом медианы выше только у В, Sb, Ta и W. Такие элементы, как Sc, V, Se и

Th (помимо РЗЭ), наоборот, имеют сниженные значения коэффициента вариации от 2 до 3 раз относительно поверхностных вод Сихотэ-Алинского заповедника.

4.3.3 Сравнение элементного состава поверхностных вод охраняемых территорий Приморского края

Медианные концентрации химических элементов проб поверхностных вод изучаемых особо охраняемых территорий сравнивались с литературными данными (рисунок 4.8). При сравнении с мировыми значениями химических элементов было установлено, что в изучаемых пробах мировые значения превышают концентрации следующих элементов: Li, Si, Ge, Y, Nb, Cs; только в поверхностных водах Сихотэ-Алинского заповедника мировые значения превышают содержания Р; в водах «Зова тигра» – Sb и Th. Но наиболее ярко в поверхностных водах изучаемых территорий проявляется редкоземельная специфика, причем воды Сихотэ-Алинского заповедника имеют характерно тяжелую редкоземельную специфику, поскольку значения ЛРЗЭ в пробах с этой территории больше соотносятся с данными по миру (Gaillardet et al., 2003), а значения ТРЗЭ схожи с таковыми в водах «Зова тигра».

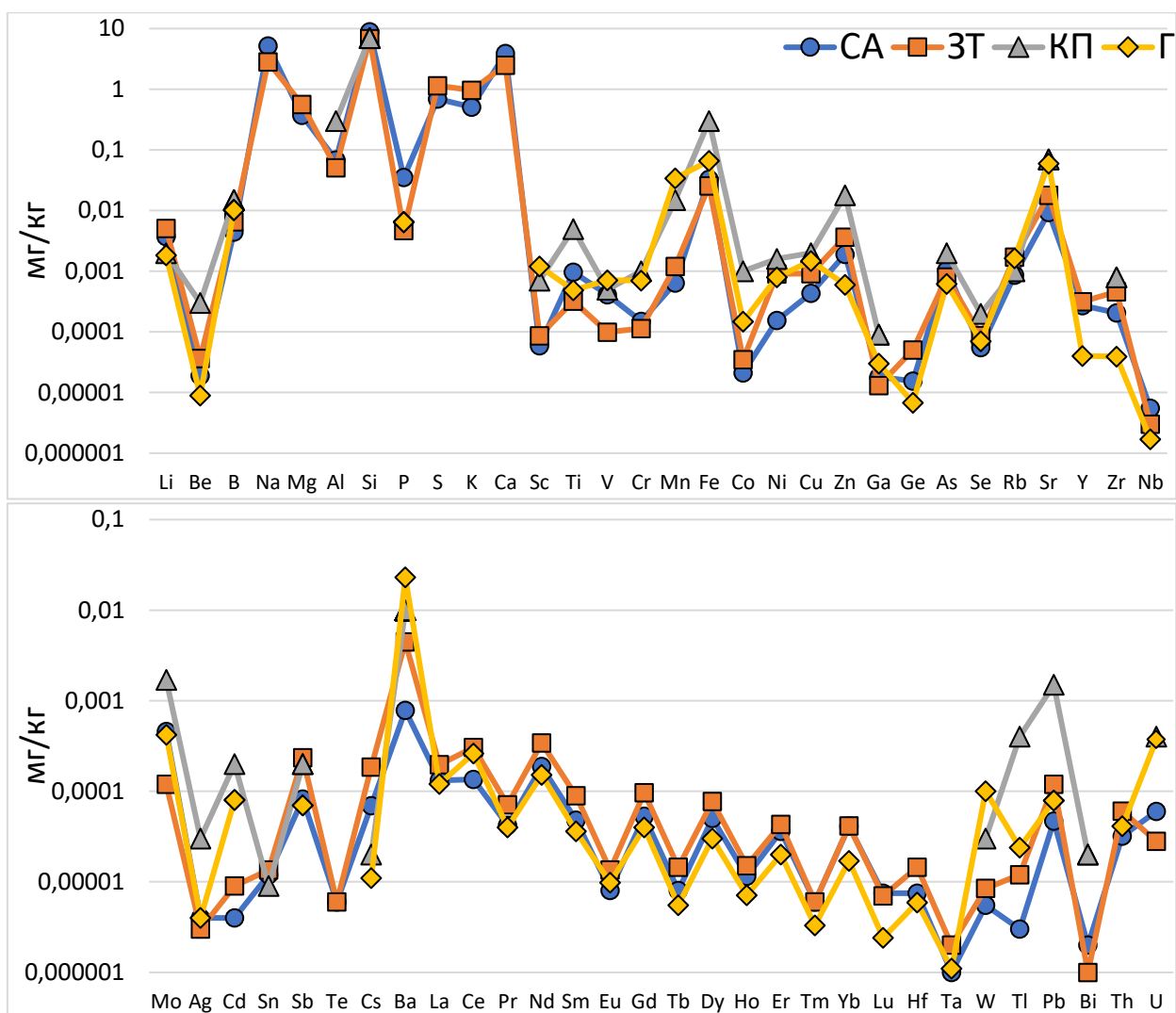


Рисунок 4.8 – Сравнение медианных концентраций химических элементов в пробах поверхностных вод, отобранных на территории изучаемых охраняемых территорий с литературными данными, мг/кг

Примечание. СА- Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ- национальный парк «Зов тигра», КП – данные по (Kabata-Pendias, Pendias, 1999), Г – данные по (Gaillardet et al., 2003)

При сопоставлении содержаний химических элементов в водах изучаемых территорий (таблица 4.12) было установлено, что среди элементов, чьи концентрации отличаются достоверно, большинство накапливается в водах «Зова тигра», что повторяет ситуацию с накоплением химических элементов в почвах этих территорий. Поверхностные воды и почвы с территории Сихотэ-Алинского заповедника одинаково достоверно накапливают Na и Ti относительно «Зова тигра», на территории национального парка «Зов тигра» относительно Сихотэ-Алинского заповедника – Li, B, Mg, S, K, Ni, Cu, Ge, Rb, Cd, Cs, Pr, Nd, W и Tl.

Таблица 4.12 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в пробах поверхностных вод, отобранных на территории изучаемых охраняемых территорий Приморского края

Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.
Li	0,01	Co	0,001	Cs	0,002
B	0,000004	Ni	0,000000001	Ba	0,00001
Na	0,002	Cu	0,0001	Pr	0,05
Mg	0,04	Zn	0,02	Nd	0,05
Si	0,04	Ge	0,04	W	0,02
P	0,00000001	Se	0,003	Tl	0,00001
S	0,0000005	Rb	0,002	Pb	0,00003
K	0,0005	Mo	0,0003	Bi	0,03
Ti	0,003	Cd	0,002	U	0,01
V	0,0000003	Sb	0,000001		

Примечание. Светло-голубым цветом выделены элементы, медианное содержание которых выше в пробах поверхностных вод с территории Сихотэ-Алинского заповедника, светло-оранжевым – с территории национального парка «Зов тигра».

Для рассмотрения степени накопления построены геохимические ряды на основании коэффициентов концентрации химических элементов в пробах поверхностных вод изучаемых территорий приведены в таблице 4.13. Относительно мировых данных воды изучаемых территорий содержат Cs, Y, Ge, PЗЭ, Li в наибольших количествах, что, вероятно, характеризует поверхностные воды охраняемых территорий Приморского края в целом. Относительно друг друга поверхностные воды Сихотэ-Алинского заповедника более всего аккумулируют P, V, Ti, Nb и U, воды «Зова тигра» – Ni, Ba, Tl, Pb и Sb.

Таблица 4.13 – Геохимические ряды химических элементов в пробах поверхностных вод охраняемых территорий Приморского края

Территория	Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Ряды относительно данных Gaillardet, 2003*
Сихотэ-Алинский заповедник	P _{4,9} -V ₃ -Ti _{2,6} -Nb _{1,7} -U _{1,7} -Mo _{1,7} -Ca _{1,5} - Na _{1,5} -Bi _{1,4} -Ga _{1,3} -Al _{1,3} -Si _{1,2} -Fe _{1,2} -As _{1,2} -Ag _{1,1} -Cr _{1,1} - Lu _{1,1}	Y _{6,8} -Cs _{6,3} -P _{5,5} -Zr _{5,3} -Nb _{3,2} -Zn _{3,2} - Lu _{3,1} - Yb _{2,4} -Ge _{2,3} -Be _{2,1} -Li ₂ -Ti ₂ - Tm _{1,8} - Er _{1,8} -Dy _{1,7} -As _{1,7} - Ho _{1,6} -Tb _{1,5} -Sm _{1,3} -Gd _{1,3} -Hf _{1,3} -Nd _{1,2} -Sb _{1,2} -La _{1,1} -Mo _{1,1} -Pr _{1,1} -Ag ₁
Национальный парк «Зов тигра»	Ni _{2,3} -Ba _{2,3} -Tl _{1,8} -Pb _{1,4} -Sb _{1,4} -K _{1,4} -Mn _{1,4} - Ge _{1,4} - Cs _{1,4} -Eu _{1,3} - Zn _{1,3} - Cd _{1,3} -Be _{1,3} -Rb _{1,3} -Hf _{1,2} -Gd _{1,2} -Co _{1,2} -Sm _{1,2} -Tb _{1,2} -Se _{1,2} -Ce _{1,2} -Dy _{1,2} -Nd _{1,2} -S _{1,2} -Li _{1,2} - W _{1,1} -B _{1,1} -Zr _{1,1} -Mg _{1,1} -Sr _{1,1} -Pr _{1,1} -Sc _{1,1} -Th _{1,1} - Ho _{1,1} -Ta _{1,1} -La _{1,1} -Er _{1,1}	Cs ₁₇ -Zr ₁₂ -Y _{7,9} -Ge _{7,4} -Zn _{6,1} -Be _{4,1} -Sb _{3,3} -Lu _{2,9} -Li _{2,8} -Tb _{2,6} -Dy _{2,6} -Sm _{2,5} -Hf _{2,5} -Yb _{2,4} -Gd _{2,4} -Nd _{2,2} -Er _{2,2} -Ho _{2,1} -Tm _{1,8} -Ta _{1,8} -Pr _{1,8} -Nb _{1,8} -La _{1,6} -Pb _{1,5} -Th _{1,5} -Eu _{1,4} -As _{1,3} -Se _{1,2} -Ce _{1,2} -Ni _{1,1} -Rb _{1,1}

*Примечание. Жирным шрифтом выделены элементы, встречающиеся в рядах двух и более компонентов природной среды. * - отсутствуют данные по Na, Mg, Si, S, K, Ca, Sn, Te, Bi.*

Нормализованные на NASC (McLennan, 1989) содержания РЗЭ представлены на рисунке 4.9. Полученные кривые распределения РЗЭ подчеркивают тенденцию к избыточному относительному накоплению ТРЗЭ в поверхностных водах Сихотэ-Алинского заповедника, что согласуется с предыдущими исследованиями (Panichev et al., 2021; Ветошкина и др., 2022; Барановская и др., 2024). Чуть менее выражено эта тенденция прослеживается и в водах национального парка «Зов тигра». Также в распределении РЗЭ отмечаются отрицательные Ce и Eu аномалии, особенно ярко выделяется Eu аномалия в поверхностных водах «Зова тигра». Такое поведение РЗЭ не было зафиксировано в ходе исследования вод из руч. Уссури, находящегося в 20 км севернее исследованного района (Паничев и др., 2023), где при нормализации содержаний РЗЭ на NASC обнаруживалась только Ce аномалия, а преобладание СРЗЭ и ТРЗЭ не выделялось так отчетливо.

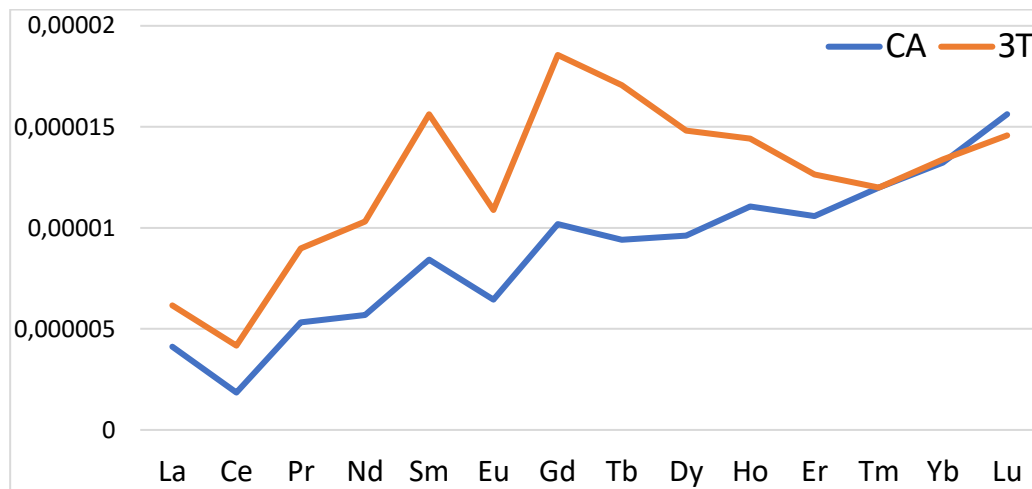


Рисунок 4.9 – Кривые распределения редкоземельных элементов в поверхностных водах охраняемых территорий Приморского края, нормированные на NASC (McLennan, 1989)

Для подтверждения предположения о тяжёлой редкоземельной специфике природных компонентов на территории Сихотэ-Алинского заповедника были рассчитано соотношение ЛРЗЭ и ТРЗЭ в исследованных компонентах в нескольких вариациях (таблица 4.14). Установлено, что вне зависимости от выбранного способа расчёта отношение ЛРЗЭ к ТРЗЭ в каждом случае ниже на территории Сихотэ-Алинского заповедника, что говорит о повышенном относительном накоплении ТРЗЭ на этой территории всеми компонентами природной среды.

Таблица 4.14 – Отношение лёгких (LREE) и тяжелых (HREE) подгрупп РЗЭ

Компонент	Почва			Растения <i>Carex</i>			Поверхностные воды		
	La/Yb	$\frac{La + Ce}{Yb + Lu}$	$\frac{LREE}{HREE}$	La/Yb	$\frac{La + Ce}{Yb + Lu}$	$\frac{LREE}{HREE}$	La/Yb	$\frac{La + Ce}{Yb + Lu}$	$\frac{LREE}{HREE}$
Сихотэ-Алинский заповедник	35	99	46	57	132	60	3,2	5,5	4,9
Национальный парк «Зов тигра»	41	129	52	237	417	87	4,7	10	8,1

Примечание. $LREE = \Sigma(La+Ce+Pr+Nd)$, $HREE = \Sigma(Ho+Er+Tm+Yb+Lu)$

При сопоставлении элементного состава изученных компонентов природной среды (почвы, растения рода *Carex*, поверхностные воды) между собой, а также с известными литературными данными, установлено, что широкий спектр химических элементов, связанных с локальной металлогенией «Зова тигра», содержится на его территории в повышенных концентрациях, относительно компонентов природной среды на территории Сихотэ-Алинского заповедника (таблица 4.15).

Таблица 4.15 – Геохимические ряды химических элементов в компонентах природной среды охраняемых территорий Приморского края

Почва	Сихотэ-Алинский заповедник	Национальный парк «Зов тигра»
Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Na _{1,1}	Pt _{3,8} -Pd _{2,7} -W _{2,3} -Hg _{2,2} -Cs _{2,1} -Cd _{2,1} -Ge _{1,9} -Ag _{1,6} -Ni _{1,3} -Cu _{1,2}
Ряды относительно кларка верхней континентальной коры по Н.А. Григорьеву, 2003	-	Hg _{2,3} -Cs _{1,4} -Cd _{1,2}
Растения <i>Carex</i>	Сихотэ-Алинский заповедник	Национальный парк «Зов тигра»
Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Na _{1,6}	Au ₁₄ -Pd _{2,6} -Ni _{2,1} -Hg _{1,8} -Ag _{1,6} -Cu _{1,4} -Zn _{1,2}
Ряды относительно референтного растения по Markert, 1992	-	Pd ₂₆ -Ge _{1,1}
Поверхностные воды	Сихотэ-Алинский заповедник	Национальный парк «Зов тигра»
Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Na _{1,5}	Ni _{2,3} -Ge _{1,4} -Cs _{1,4} -Zn _{1,3} -Cd _{1,3} -W _{1,1}
Ряды относительно данных Gaillardet, 2003	Нет данных по Na	Cs ₁₇ -Ge _{7,4} -Zn _{6,1} -Ni _{1,1}

Примечание. Приведены только те химические элементы, чьи $Kk > 1$ в двух и более компонентах природной среды. Полная версия таблицы приведена в диссертационной работе.

Разность элементного состава компонентов природной среды двух изучаемых территорий подтверждается непараметрическим тестом Манна-Уитни ($p > 0,05$), что отображено в таблице 4.16. Территориальное разделение в таблице отражает химические элементы, чьи медианные значения оказались выше на той или иной территории. Выявленный на территории «Зова тигра» спектр химических элементов – Zn, Cu, Cd, Ge, Hg, Cs, Ni, W и благородные металлы (Au, Ag, Pd, Pt), соотносится с общими представлениями о металлогении этого района, расположенного в пределах Минерального Au-Pb-Zn и Фурмановского Zn-Pb-W-Sn рудных районов, а также Берёзовского угольного узла и потенциального Милоградского Zn-Pb-Au рудного узла. В частности, на территории исследования и в непосредственной близости от неё, располагаются различные полиметаллические месторождения: Pb-Zn-Ag Фасольное, W месторождение Рудное, Ag-Au Союзное, месторождения Sn – Нижнее, Щербакское, Магистральное и Лиственнное; а также три гидротермальных плутоногенных проявления Pb, три Hg, два W, четыре Sn, два Bi и Берёзовское проявление Ge (Карта полезных ископаемых ВСЕГЕИ, 2011).

Таблица 4.16 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в компонентах природной среды охраняемых территорий Приморского края

Территория	Почвы	Растения <i>Carex</i>	Поверхностные воды
Сихотэ-Алинский заповедник	Na(0,0004)	Na(0,000002)	Na(0,002)
Национальный парк «Зов тигра»	Ni(0,001), Cu(0,000004), Ge(0,01), Pd(0,0001), Ag(0,01), Cd(0,01), Cs(0,001), W(0,0002), Pt(0,0001), Hg(0,0001)	Ni(0,00004), Zn(0,04), Pd(0,0001), Ag(0,01), Au(0,0003)	Ni(0,000000001), Cu(0,0001), Zn(0,02), Ge(0,04), Cd(0,002), Cs(0,002), W(0,02)

Примечание. В скобках указан p-уровень значимости различия в выборках.

Таким образом, относительно мировых значений поверхностные воды обеих территорий характеризуются повышенным содержанием Li, Si, Ge, Y, Nb, Cs и PЗЭ. При этом, поверхностные воды Сихотэ-Алинского заповедника демонстрируют уникальную тенденцию к избыточному относительному накоплению тяжелых редкоземельных элементов.

В целом, анализ компонентов природных сред двух изучаемых территорий позволяет говорить о том, что локальные эколого-литогеохимические обстановки

имеют прямое влияние на формирование их элементного состава и отражаются в разных компонентах природной среды в разной степени:

1. Территория национального парка «Зов тигра», являясь более богатой и дифференцированной с точки зрения литогеохимии, оказывает более сильное влияние на формирование элементного состава почв и поверхностных вод, но не надземной части осок;

2. Компоненты природной среды на территории Сихотэ-Алинского заповедника в той или иной степени тяготеют к накоплению Na, а на территории «Зова тигра» – тяжелых металлов, служащих индикаторами полиметаллических месторождений в районе, таких как Zn, Cu, Cd, Ge, Hg, Cs, Ni, W и благородные металлы (Au, Ag, Pd, Pt).

5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕФЕРЕНТНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНИЗМА МЛЕКОПИТАЮЩИХ СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Как уже говорилось ранее, на сегодняшний день не существует данных по элементному составу млекопитающих, широко используемых в качестве референтных. Часто при изучении биологических объектов авторы (Барановская, Соктоев, 2010; Рихванов и др., 2011; Севостьянова и др., 2017; Агбалян и др., 2019) применяют кларк ноосферы (Глазовский, 1982) в этом качестве. Однако при расчете содержаний химических элементов в ноосфере масса живого вещества была пренебрежительно мала относительно масс осадочных пород, кристаллических пород до глубины 5 км и гидросферы (10^{14} т относительно $1,7 \cdot 10^{18}$, $0,8 \cdot 10^{18}$ и $1,4 \cdot 10^{18}$ т соответственно).

Целесообразность введения нового показателя в качестве среднего для организма млекопитающих также подтверждается при рассмотрении показателя геохимического диапазона (ГД) (Касимов, Власов, 2015). Из приведенных в главе 1 литературных источников выбраны три с наиболее полными спектрами изученных элементов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Геохимические диапазоны содержаний химических элементов в организме млекопитающих и человека по данным (Li, 2000; Барановская и др., 2015; Ермаков и др., 2018)

Величина геохимического диапазона по (Касимов, Власов, 2015)	Химические элементы
>5,0 (большой)	Ca ₃₄₉ , Cu ₁₇₈ , Si ₁₇₃ , S ₁₆₁ , Ge ₁₆₁ , Mo ₁₀₃ , Cs ₆₇ , P ₆₆ , Se ₅₅ , Rb ₄₆ , Sr ₄₄ , Th ₂₉ , Pb ₂₉ , Co ₂₅ , Zr ₂₃ , Hf ₂₀ , W ₁₇ , Au ₁₇ , Mn ₁₅ , Ni ₁₅ , Be ₁₃ , La ₁₁ , Na ₁₀ , Br _{8,8} , V _{8,5} , Bi _{8,5} , Ag _{8,3} , Tb ₈ , Sn ₇ , Ga _{5,7} , Fe _{5,6} , B _{5,6}
2,5-5,0 (средний)	Nb ₅ , As _{4,9} , Zn _{4,9} , Mg _{4,7} , Sc _{3,9} , Sb _{3,7} , Hg _{3,5} , Nd _{3,5} , Ba _{3,4} , Yb _{3,3} , Tm ₃ , Dy _{2,9} , Li _{2,7}
1,5-2,5 (малый)	Ho _{2,5} , Cr _{2,3} , K _{2,2} , Ti _{2,2} , Gd _{2,1} , Ce ₂ , Er ₂ , Eu _{1,7} , Cd _{1,6} , Sm _{1,6}
≤1,5 (очень малый)	Al _{1,3} , Te _{1,3} , Lu _{1,3} , I _{1,2} , U _{1,2} , Cl _{1,1}

В то время как для кларков континентальной земной коры максимальным значением является 35 для С (Касимов, Власов, 2015), для среднего содержания химических элементов в организме млекопитающих максимумом обладает Са (349). Всего же большим ГД обладает 32 элемента, средним – 13, малым и очень малым – 10 и 7

соответственно. Для 12 элементов определить ГД невозможно ввиду отсутствия сведений по их содержанию в хотя бы двух использованных источниках. Таким образом, для большей части химических элементов литературные средние значения в организме млекопитающих слишком волатильны или вовсе не определены.

В связи с этим в данной работе для определения локальных особенностей элементного состава организма животных, обитающих на территории Приморского края, в качестве референтного значения вводится референтный элементный состав организма млекопитающих Сибири и Дальнего Востока, поскольку Сибирь и Дальний Восток относительно Приморского края является более крупной территориальной единицей. Также в ходе исследований нами изучены районы в Республике Алтай, Иркутской области, Забайкальском крае, Республике Бурятия, Республике Саха (Якутия), что позволило сформировать обширную базу данных, содержащую информацию об элементном составе различных органов и тканей изученных млекопитающих. Наиболее важные статистические параметры, основанные на данных по элементному составу млекопитающих Сибири и Дальнего Востока, собранных в рамках гранта РНФ (проекты № 20-67-47005 и № 20-64-47021), представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Элементный состав организма млекопитающих Сибири и Дальнего Востока по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	$X_{вз}$	$X \pm \Delta x$	M	G	Min	Max	V, %
Li	0,19	0,23±0,02	0,06	0,07	0,0002	9,47	254
Be	0,003	0,004±0,001	0,0001	0,0003	0,0001	0,35	447
B	2,96	2,15±0,11	1,23	0,94	0,001	56,7	169
Na	3846	5403±160	4050	3615	3,68	56550	96
Mg	1494	1347±71	795	752	0,71	45446	172
Al	30,2	47±6,6	5,12	4,76	0,002	4235	457
Si	152	134±5,9	98,7	79,7	1,0	3099	141
P	16994	16774±1195	8069	7125	5,23	996249	230
S	20130	19537±570	16031	12162	26,3	139496	95
Cl	9649	13055±396	9214	7334	40	86897	98
K	11145	8973±231	7818	5190	10,2	60853	83
Ca	23293	22975±2630	625	1234	0,29	2047221	370
Sc	0,16	0,15±0,01	0,08	0,07	0,0001	2,66	149
Ti	18,5	19,1±1,19	8,17	7,76	0,002	725	202
V	0,13	0,21±0,03	0,05	0,06	0,002	25,5	482
Cr	0,95	0,96±0,05	0,45	0,4	0,002	22,4	163
Mn	33,4	25,6±3,89	2,11	2,55	0,0002	2946	492
Fe	329	399±30	141	136	0,01	15018	242
Co	0,06	0,09±0,01	0,03	0,02	0,0001	6,55	371
Ni	0,26	0,33±0,04	0,12	0,08	0,002	25,0	344

Продолжение таблицы 5.2

Cu	10,1	9,15±0,78	4,7	3,73	0,002	547	276
Zn	92,6	66,1±1,65	58,5	43,9	0,002	529	81
Ga	0,04	0,05±0,005	0,02	0,02	0,0002	3,44	330
Ge	0,001	0,002±0,0002	0,0002	0,0004	0,0002	0,18	407
As	0,05	0,07±0,004	0,02	0,02	0,002	1,67	217
Se	0,43	0,62±0,03	0,36	0,25	0,005	14,1	177
Br	17,1	24,2±1,14	11,9	10,6	0,03	404	153
Rb	16,1	13,2±0,54	7,73	6,15	0,01	142	132
Sr	33,6	32,3±5,1	1,2	2,1	0,002	4864	510
Y	0,03	0,05±0,01	0,003	0,004	0,0001	7,32	629
Zr	0,05	0,07±0,01	0,01	0,01	0,0002	12,2	677
Nb	0,01	0,01±0,001	0,002	0,002	0,00005	1,15	392
Mo	0,17	0,27±0,02	0,06	0,04	0,0002	8,47	284
Ru	0,0004	0,0004±0,00004	0,00005	0,0001	0,00005	0,03	360
Rh	0,002	0,002±0,0002	0,0002	0,0003	0,00005	0,15	456
Pd	0,002	0,002±0,0001	0,001	0,001	0,00005	0,06	184
Ag	0,02	0,03±0,004	0,002	0,002	0,0001	2,56	442
Cd	0,1	0,34±0,09	0,01	0,01	0,0001	79,7	907
In	0,001	0,001±0,0001	0,0001	0,0002	0,00005	0,04	344
Sn	0,82	0,82±0,14	0,01	0,005	0,0002	62,7	566
Sb	0,06	0,1±0,05	0,003	0,003	0,0001	40,9	1530
Te	0,001	0,002±0,0002	0,0005	0,001	0,0002	0,11	327
I	0,6	0,79±0,15	0,2	0,18	0,002	138	628
Cs	0,64	0,37±0,03	0,03	0,03	0,00005	9,59	273
Ba	25,3	21,2±2,97	0,81	1,05	0,0002	2503	454
La	0,06	0,09±0,01	0,01	0,01	0,00005	8,78	408
Ce	0,12	0,18±0,03	0,02	0,02	0,00005	24,4	524
Pr	0,01	0,02±0,003	0,001	0,001	0,00005	2,41	607
Nd	0,04	0,06±0,01	0,004	0,003	0,00005	9,42	616
Sm	0,01	0,01±0,002	0,001	0,001	0,00005	1,96	638
Eu	0,005	0,01±0,001	0,0003	0,0005	0,00005	0,56	460
Gd	0,01	0,01±0,003	0,001	0,001	0,00005	1,87	645
Tb	0,001	0,002±0,0003	0,00006	0,0002	0,00005	0,25	640
Dy	0,006	0,01±0,002	0,0003	0,0004	0,00005	1,35	649
Ho	0,001	0,002±0,0003	0,00005	0,0002	0,00005	0,24	654
Er	0,003	0,004±0,001	0,00005	0,0002	0,00005	0,66	694
Tm	0,0004	0,001±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,09	649
Yb	0,002	0,003±0,001	0,00005	0,0002	0,00005	0,53	709
Lu	0,0003	0,0005±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,07	620
Hf	0,01	0,01±0,001	0,004	0,003	0,00005	0,26	187
Ta	0,01	0,01±0,0004	0,005	0,003	0,00005	0,27	158
W	0,004	0,005±0,001	0,001	0,001	0,00005	1,08	874
Re	0,0001	0,0001±0,00001	0,00005	0,0001	0,00005	0,01	275

Продолжение таблицы 5.2

Os	0,0001	0,00005±0,000001	0,00005	0,0001	0,00005	0,001	73
Ir	0,001	0,001±0,0001	0,00005	0,0002	0,00005	0,03	337
Pt	0,0001	0,0002±0,00001	0,00005	0,0001	0,00005	0,005	232
Au	0,002	0,002±0,0002	0,00005	0,0002	0,00005	0,07	270
Hg	0,1	0,14±0,05	0,01	0,01	0,0004	34,7	1098
Tl	0,002	0,002±0,0003	0,001	0,0005	0,00005	0,33	560
Pb	2,17	2,7±1,18	0,08	0,09	0,0002	1107	1408
Bi	0,002	0,003±0,0004	0,0003	0,0003	0,00005	0,26	439
Th	0,02	0,02±0,003	0,004	0,003	0,00005	2,89	514
U	0,005	0,01±0,003	0,001	0,001	0,00005	2,47	965

Примечание: $X_{сз}$ – средневзвешенное, X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

Коэффициенты вариации всех 73 химических элементов обладают значениями выше 60%, что свидетельствует о сильной вариабельности всей выборки (Ткачев, Юдович, 1975). Наименьшей вариабельностью обладают макроэлементы, не входящие в состав гидроксилapatита – основного минерала костной ткани. Это такие элементы как К, S, Na и Cl. Также относительно низок коэффициент вариации у Zn. Самый низкий коэффициент вариации у Os, что обуславливается крайней низким его содержанием в большинстве органов и тканей, лежащим ниже пределов обнаружения метода ИСП-МС. Наибольшая вариабельность (>900%) отмечается у тяжелых металлов халькофильной группы – Sb, Pb, Hg, Cd, а также у U.

Высокие значения коэффициентов вариации в свою очередь свидетельствуют об отличном от нормального распределении внутри выборки. В связи с этим в качестве среднего показателя в данной работе использованы медианные содержания химических элементов, поскольку медиана как статистический показатель является устойчивой к выбросам, отражает наиболее «типичное» значение в выборке при ненормальном распределении и рекомендуется к использованию в подобных случаях многими авторами (Sainani, 2012; Habibzadeh, 2017). При сравнении со средними арифметическими значениями медианные всегда оказываются ниже, иногда незначительно (например, для Na, S, K, Zn), но чаще отличия достигают нескольких раз или порядков (например, для Ca, Mn, Ba, Pb) (рисунок 5.1).

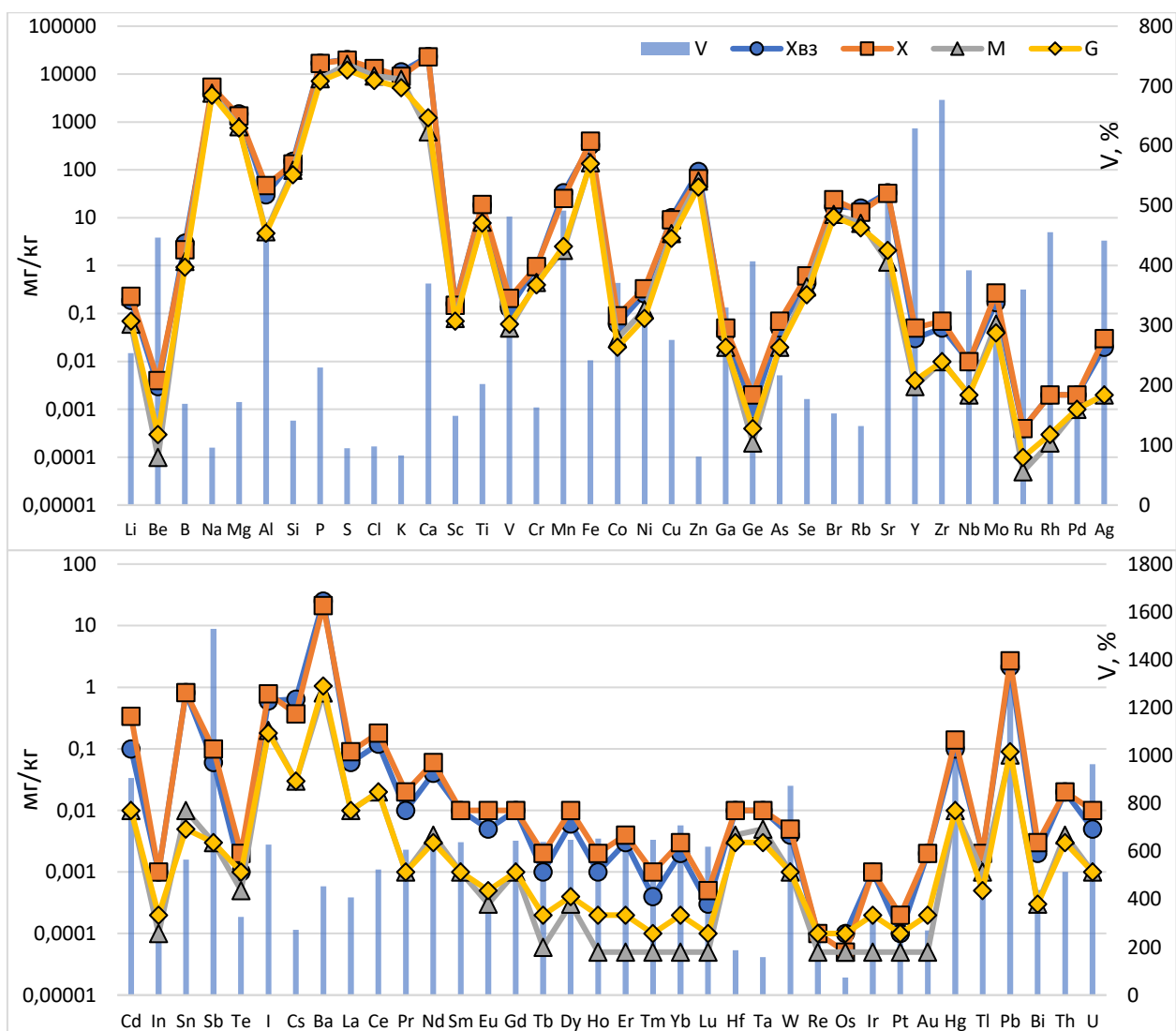


Рисунок 5.1 – Основные статистические параметры элементного состава организма млекопитающих Сибири и Дальнего Востока по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Высокая вариабельность в выборке обуславливается специфичностью биологического материала, неравномерностью распределения химических элементов по органам и тканям в организме (Добровольский, 2003). Помимо этого, вариабельность выборки увеличивается в связи с территориальным фактором. Так, например, в организме млекопитающих Приморского края и Республики Алтай из всего спектра изученных химических элементов достоверно ($p < 0,05$) отличаются 30 (таблица 5.3). При этом концентрации только 8 изученных элементов (Li, Ca, Br, Mo, I, W, Re, Au) выше в организме млекопитающих с территории Республики Алтай, что соотносится с ранее полученными данными по элементному составу организма различных животных с этой территории (Барановская и др., 2024).

Таблица 5.3 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в организме млекопитающих с территорий Приморского края (n=526) и Республики Алтай (n=245)

Элемент	p-уров.	Элемент	p-уров.	Элемент	p-уров.
Li	$2 \cdot 10^{-10}$	Rb	$1 \cdot 10^{-14}$	Ba	0,002
Be	0,006	Mo	0,01	Eu	0,009
Si	$5 \cdot 10^{-9}$	Ru	$8 \cdot 10^{-8}$	Hf	0,002
S	0,0002	Rh	0,0001	W	0,01
Ca	0,01	Pd	$2 \cdot 10^{-9}$	Re	0,001
Sc	0,00004	Ag	0,00004	Os	0,001
Ti	0,0004	In	$2 \cdot 10^{-6}$	Pt	0,0004
Cr	$6 \cdot 10^{-17}$	Sn	$2 \cdot 10^{-8}$	Au	0,02
Ga	$1 \cdot 10^{-11}$	I	$4 \cdot 10^{-24}$	Hg	$2 \cdot 10^{-8}$
Br	$2 \cdot 10^{-6}$	Cs	$1 \cdot 10^{-25}$	Tl	$1 \cdot 10^{-8}$

Примечание. Светло-голубым цветом выделены элементы, медианное содержание которых выше в организме млекопитающих с территории Приморского края, светло-оранжевым – с территории Республики Алтай

Для проверки гипотезы принадлежности выборки к распределению, отличному от нормального, построены гистограммы для нескольких элементов из разных групп по биологической классификации химических элементов (Скальный, 2004): макроэлементы (Na), микроэлементы (Zn) и ультрамикроэлементы (La, Au, Hg) (рисунок 5.2). Количество интервалов, на которые разбивается наблюдаемый диапазон, определялось по формуле:

$$k = 1 + 4 \lg n,$$

где n – это количество проб в выборке (1051). Однако при возникновении крупных разрывов в данных вычисленное значение уменьшалось до тех пор, пока гистограмма не принимала наиболее информативный вид.

В каждом отдельном случае распределение химического элемента оказалось отличным от нормального.

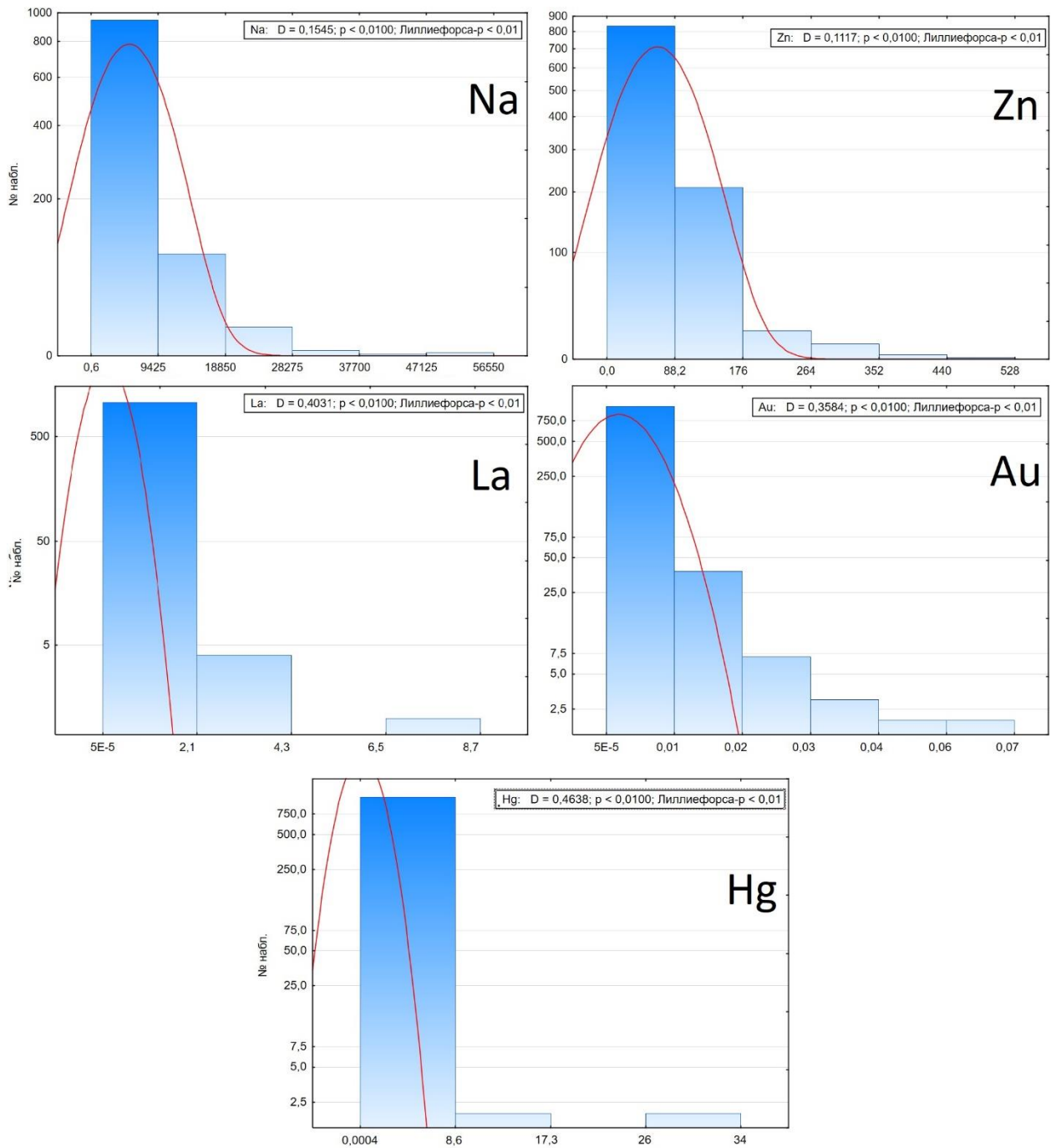


Рисунок 5.2 – Гистограммы распределения некоторых химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока

Половые различия внутри видов также могут являться одним из факторов, повышающих вариабельность выборки (рисунок 5.3). Наиболее сильное отклонение в сторону накопления в организме самок демонстрируют Rh, Bi, W, Ag, Sn и Hg. Организм самцов, в свою очередь, накапливает I.

Химические элементы разделяются на три группы в зависимости от их содержания в организме млекопитающих. Схожая картина наблюдалась и для организма человека (Барановская и др., 2015). Тем не менее, многие элементы в организме млекопитающих

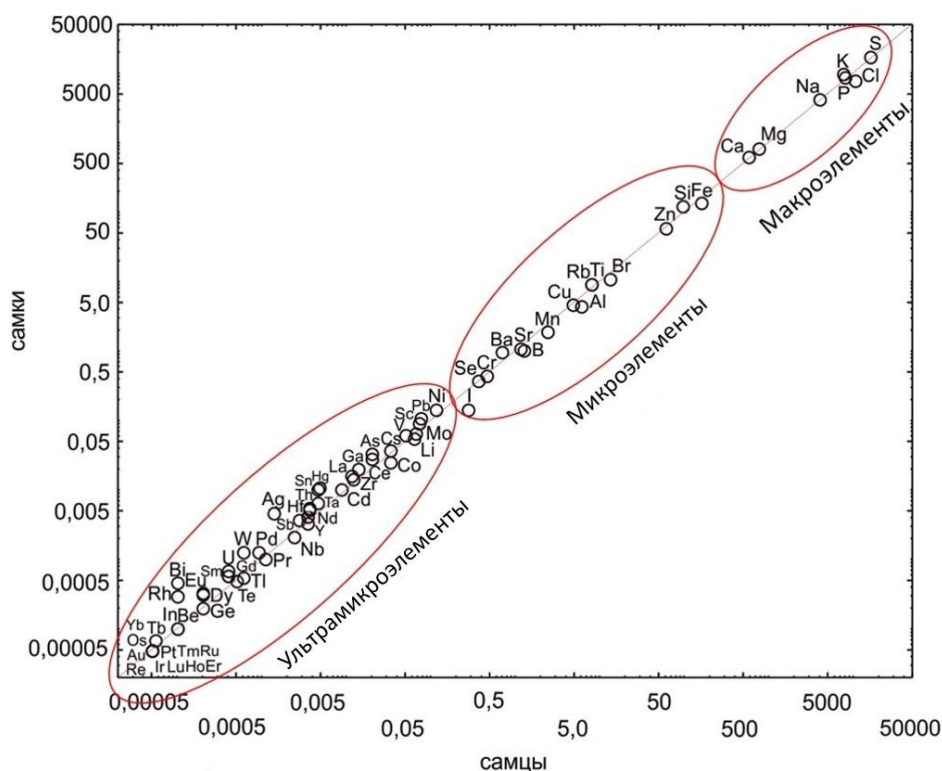


Рисунок 5.3 – Отношение содержаний химических элементов в организме самок и самцов (мг/кг)

независимо от пола содержатся в повышенных количествах относительно человека вплоть до разницы в десятки раз, что не влияет на качественное содержание трех групп. Исключением является Cd, в организме человека находящийся в группе эссенциальных, а в организме млекопитающих, где его концентрация ниже более чем на порядок, только в следовой.

Для сравнения полученных данных с литературными построен график, отражающий распределение химических элементов в организме млекопитающих (рисунок 5.4). Из ранее неустановленных содержаний химических элементов определены концентрации Rh и Pd, для остальных подобных элементов медианные концентрации оказались ниже пределов обнаружения.

В целом, картина распределения химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока совпадает с таковой у литературных данных, за исключением нескольких элементов, таких как Te и W, что говорит о соответствии этого распределения основным геохимическим законам Кларка-Вернадского, Менделеева и Оддо-Гаркинса. Наиболее заметные различия с литературными данными наблюдаются для таких элементов, как Cl, Sc, Zr, Cd, Te, W, Au, Bi. При этом в большинстве из этих случаев, содержание элемента в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока

оказывается занижено, что может быть связано с использованием медианы в качестве среднего показателя.

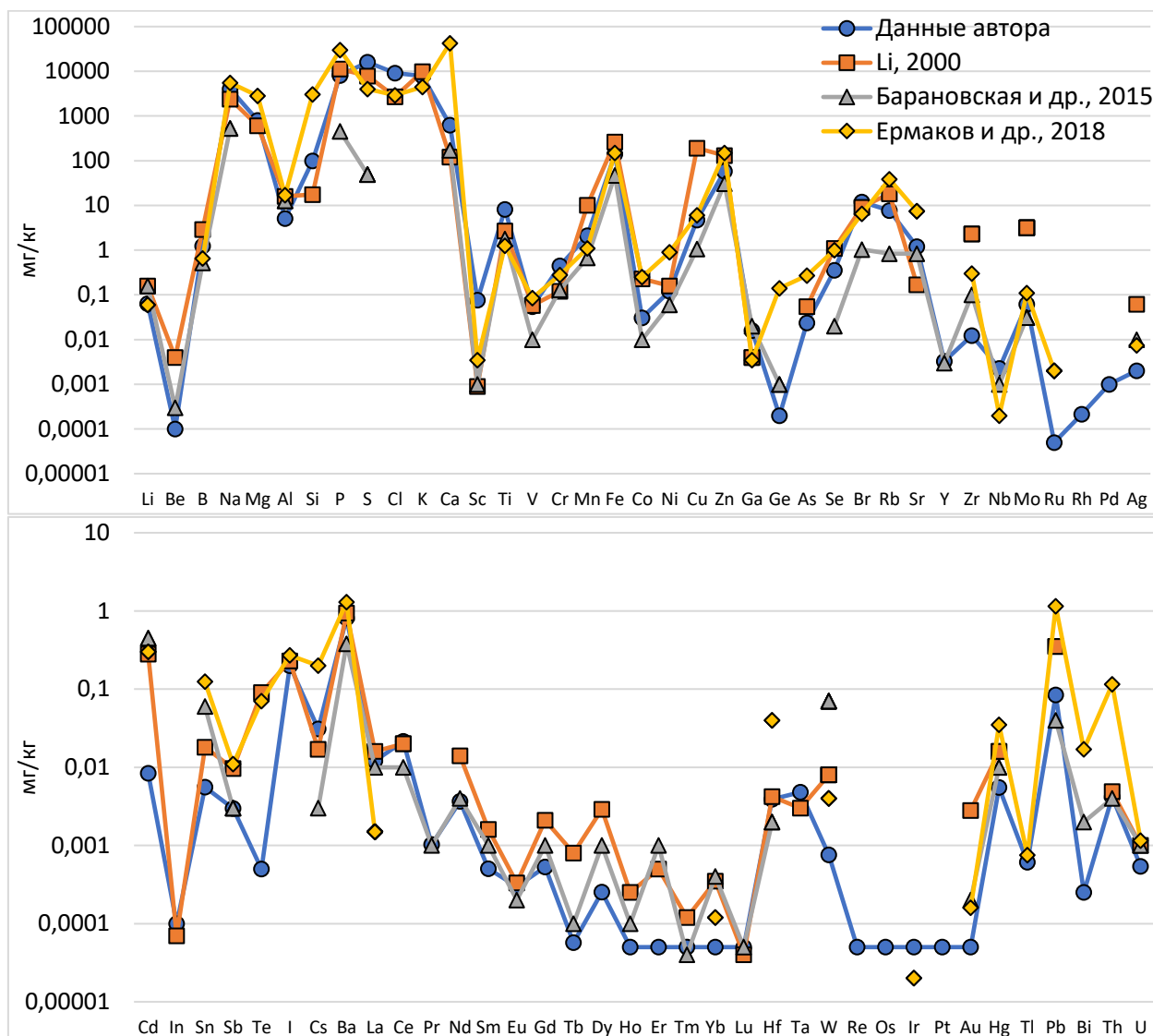


Рисунок 5.4 – Сравнение медианных концентраций химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока с литературными данными, мг/кг

Распределение химических элементов по системам органов организма млекопитающих отображено на рисунке 5.5 и в таблице 5.4. Из приводимых данных следует, что покровная система является основной системой-концентратором химических элементов в организме млекопитающих. Это подтверждает роль покровной системы как основного геохимического барьера (Proksch et al., 2008), ограждающего внутренние органы и ткани животных от внешнего физического и химического воздействия. Кроме того, шерсть животных может служить дополнительным источником выведения из организма химических элементов, не задействованных в биохимических процессах организма (Grajewska et al., 2020). Тем не менее, главенствующая роль покровной системы

не подтверждается ранними исследованиями систем органов человека, где основными системами-концентраторами назывались дыхательная (Игнатова, 2010) и мочевыделительная (Барановская и др., 2015), а также исследованием систем органов домашних свиней с территорий Сибири и Казахстана, где опорно-двигательная, пищеварительная и дыхательная системы определялись как главные концентраторы химических элементов (Беляновская, 2019).

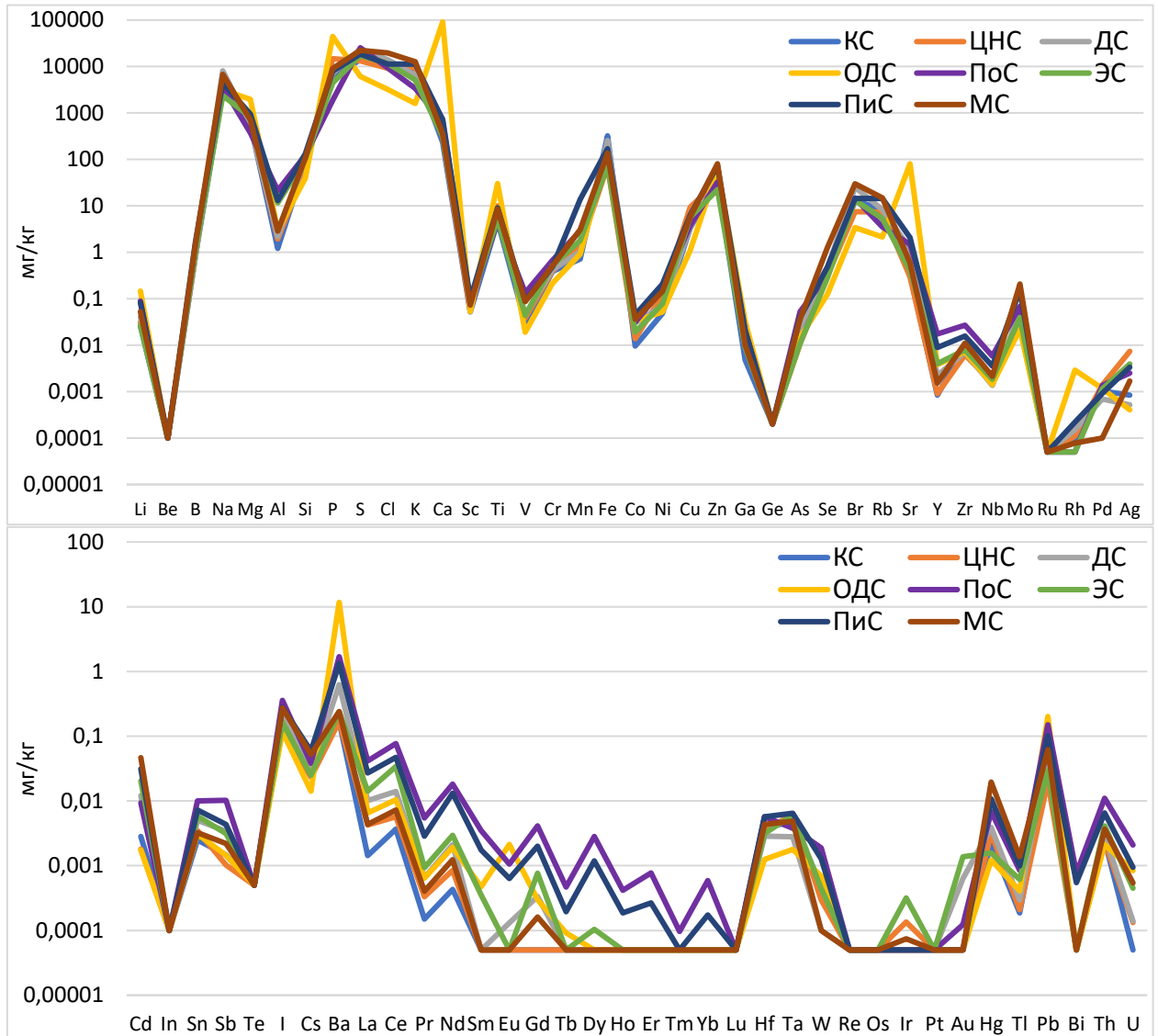


Рисунок 5.5 – Распределение элементов по системам органов и тканей млекопитающих Сибири и Дальнего Востока, мг/кг сухого вещества

Примечание: КС – кровеносная система, ЦНС – центрально-нервная, ДС – дыхательная, ОДС – опорно-двигательная, ПоС – покровная, ЭС – эндокринная, ПиС – пищеварительная, МС – мочевыделительная.

Таблица 5.4 – Максимальные медианные концентрации химических элементов в системах органов млекопитающих Сибири и Дальнего Востока

Система органов	Химические элементы	№ элементов
Покровная	Al, S, V, Cr, As, Se, Br, Y, Zr, Nb, Sn, Sb, I, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, W, Bi, Th, U	29
Опорно-двигательная	Li, Mg, P, Ca, Ti, Ga, Sr, Rh, Ba, Eu, Pb	11
Пищеварительная	B, Si, Sc, Mn, Co, Ni, Cs, Hf, Ta	9
Мочевыделительная	Cl, K, Zn, Rb, Mo, Cd, Hg, Tl	8
Центральная нервная	Cu, Pd, Ag	3
Эндокринная	Ir, Au	2
Дыхательная	Na	1
Кровеносная	Fe	1
Ниже предела обнаружения	Be, Ge, Ru, In, Te, Lu, Re, Os, Pt	9

Общепринято, что гематоэнцефалический барьер обеспечивает головному мозгу высокую защиту от поступления чужеродных веществ и соединений (Моргун, 2012). Тем не менее, ЦНС млекопитающих Сибири и Дальнего Востока аккумулирует Cu, Pd и Ag в количествах больших, чем любая другая система в организме. Все эти элементы играют существенную роль в функционировании ЦНС: Cu играет ключевую роль в развитии головного мозга, поддержании окислительно-восстановительного потенциала в нем и трансфере электронов (Scheiber et al., 2014; An et al., 2022); Ag способно интенсифицировать работу митохондрий в головном мозге, что увеличивает способность к поглощению кислорода, но при достаточных концентрациях, наоборот, снижает проницаемость клеток, а также индуцирует механизмы, запускающие смерть клеток (Кульский, 1987; Соседова и др., 2015); биологическая роль Pd до настоящего времени точно не установлена, однако существуют данные о различных комплексах Pd, способных ингибировать гликолиз в клетках опухолевого происхождения и в целом проявляющих активность в отношении раковых клеток (Денисов, Глушков, 2018; Гурьева и др., 2023). В известных исследованиях распределения Pd в организме лабораторных крыс после перорального введения с питьевой водой установлено, что Pd выводится с отходами пищеварительной системы, в редких случаях избыточные количества Pd выводятся с уриной. Однако в данных работах органы ЦНС не рассматривались в качестве возможных концентраторов (Iavicoli et al, 2008; Iavicoli et al 2010).

Также было проведено ранжирование систем органов и тканей млекопитающих по накоплению макро-, микро- и ультрамикроэлементов (таблица 5.5). Также при ранжировании учитывались данные из таблицы 5.4.

Таблица 5.5 – Ранжирование систем органов млекопитающих Сибири и Дальнего Востока по накоплению химических элементов

Система органов	Максимальные медианы	Сумма макро-элементов	Сумма микро-элементов	Сумма ультрамикро-элементов	Итог
Пищеварительная	6	5	7	8	6,5
Мочевыделительная	5	7	5	6	5,75
Опорно-двигательная	7	8	4	3	5,5
Покровная	8	3	3	7	5,25
Дыхательная	2	6	6	4	4,5
Кровеносная	1	2	8	1	3
Центральная нервная	4	4	1	2	2,75
Эндокринная	3	1	2	5	2,75

Системы органов в ряде ранжирования по накоплению химических элементов расположились в следующем порядке: пищеварительная-мочевыделительная-опорно-двигательная-покровная-дыхательная-кровеносная-центральная нервная=эндокринная. При этом, значения суммы макроэлементов максимальны в опорно-двигательной (за счёт основных химических элементов в костной ткани – Са и Р) и мочевыделительной системах. Сумма микроэлементов – в кровеносной (Fe) и пищеварительной, сумму ультрамикроэлементов – в пищеварительной и покровной, что говорит о том, что элементы с минимальными концентрациями чаще всего встречаются в системах органов, напрямую контактирующих с внешней средой.

Подробная картина распределения максимальных разовых концентраций химических элементов в органах и тканях млекопитающих Сибири и Дальнего Востока представлена на рисунке 5.6. Чаще всего максимальные значения регистрировались в органах пищеварительной системы, наиболее часто – в конечном отделе тонкой кишки.

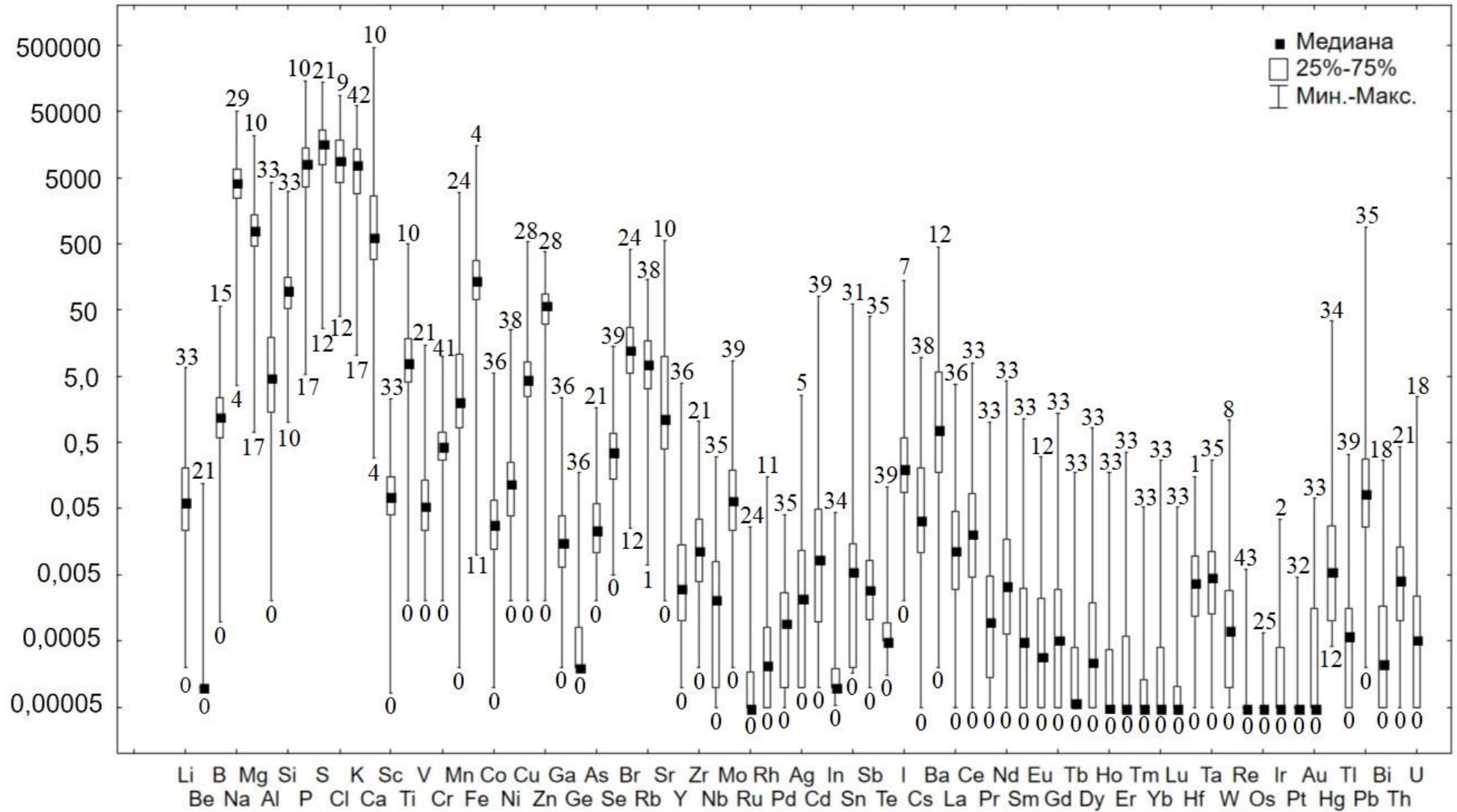


Рисунок 5.6 – Общая картина распространенности элементов в органах и тканях млекопитающих Сибири и Дальнего Востока, мг/кг сухого вещества

Примечание. 0 – концентрация элемента определена ниже предела обнаружения более, чем в одном органе, 1 – кровь, 2 – сердце, 4 – селезенка, 5 – головной мозг, 7 – трахея, 8 – бронх, 9 – легкое, 10 – зуб, 11 – атлант, 12 – бедренная кость, 17 – диафрагма, 18 – глаз, 21 – шерсть, 24 – желудок (однокамерный)/рубец, 25 – сетка, 28 – печень, 29 – желчный пузырь, 31 – тонкая кишка в начале, 32 – тонкая кишка в середине, 33 – тонкая кишка в конце, 34 – слепая кишка, 35 – ободочная кишка в начале, 36 – ободочная кишка в середине, 38 – прямая кишка, 39 – почка, 42 – щитовидная железа, 43 – амниотическая жидкость

Разница между минимальными и максимальными содержаниями химических элементов в выборке составляет от одного порядка до нескольких. Это утверждение справедливо для каждого исследованного элемента вплоть до тех, чьи медианные значения лежат ниже пределов обнаружения методом ИСП-МС, таких как Be, Ru, Re, Os, Pt. Отдельное внимание на себя обращает то, что максимум содержания Re (0,006 мг/кг) в выборке приходится на амниотическую жидкость – питательную среду для внутриутробного развития плода. По данным В.В. Ермакова, в молоке домашних коров с неаномальных территорий содержание Re ниже, чем в обнаруженной нами пробе, а в районе залежей W-Mo руд (с. Былым и г. Тырныауз, Республика Кабардино-Балкария) сопоставимо с ним (Ermakov et al., 2021). Традиционно считается, что Re не имеет биологических функций, однако существуют данные, указывающие на противоопухолевые свойства различных соединений Re (Haase et al., 2019).

Определение разницы элементного состава млекопитающих Сибири и Дальнего Востока и Приморского края осуществлялось с помощью непараметрического критерия Манна-Уитни (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в организме млекопитающих с территорий Приморского края (n=229) Сибири и Дальнего Востока (n=1051)

Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.
B	0,0005	Rb	0,04	Ba	0,0000004
Na	0,02	Mo	0,000006	Ce	0,02
Si	0,03	Ru	0,0001	Eu	0,01
Cr	0,0000004	Rh	0,002	Pt	0,006
Ga	0,0003	Pd	0,0000002	Au	0,0001
Se	0,000000004	In	0,0003	Tl	0,0000001
Br	0,000000006	Cs	0,00000001		

Примечание. Светло-голубым цветом выделены элементы, медианное содержание которых выше в организме млекопитающих на территории Приморского края.

На основании результатов теста Манна-Уитни проведено сравнение содержаний химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока и Приморского края, а также Республики Алтай (рисунок 5.7). 20 химических элементов имеют статистически значимые отличия в концентрациях, при этом у 16 химических элементов содержания выше на территории Приморского края.

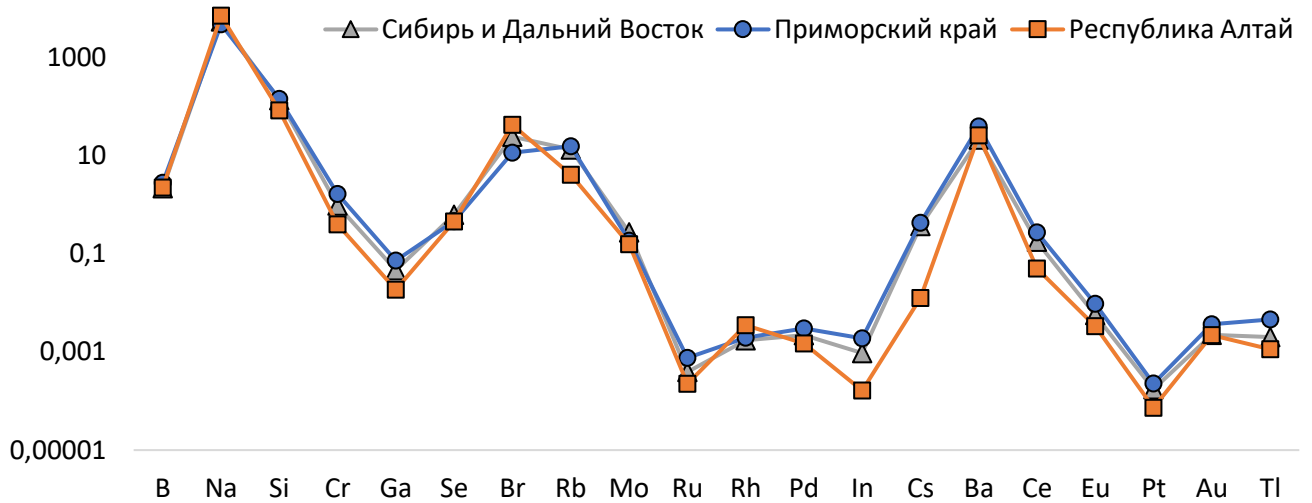


Рисунок 5.7 – Содержание достоверно отличающихся химических элементов в организме млекопитающих с разных территорий, мг/кг

Таким образом, исследование элементного состава организма млекопитающих Сибири и Дальнего Востока и его сравнение с таковым у млекопитающих Приморского края выявило, что:

1. Высокий показатель геохимического диапазона для большинства химических элементов доказывает необходимость введения нового общего показателя для проведения локальных исследований;

2. По накоплению химических элементов системы органов выстраиваются следующим образом: Пищеварительная-Мочевыделительная-Опорно-двигательная-Покровная-Дыхательная-Кровеносная-Центральная нервная=Эндокринная;

3. Тяжелые металлы, такие как Cd, Sb, Pb, Hg и др., распределяются в организме наиболее неоднородно, что потенциально указывает на их индикаторную роль и токсическое воздействие на организм;

4. Полученные результаты согласуются с основными геохимическими законами, но выявляют некоторые особенности в накоплении химических элементов, например, такие как повышенное содержание Re в амниотической жидкости и накопление Cu, Pd, Ag в центральной нервной системе, что требует дальнейшего изучения;

5. В организме млекопитающих с территории Приморского края химическими элементами-индикаторами, отражающими локальную эколого-геохимическую специфику, являются Au, Pd, Ru, Cr, Zr, Cs, Ba, In, Sn, Tl, при этом Au и платиноиды следует считать наиболее специфичной группой элементов для организма млекопитающих на территории Приморского края.

6 СПЕЦИФИКА НАКОПЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ МЛЕКОПИТАЮЩИХ ПРИМОРСКОГО КРАЯ И ИХ ИНДИКАТОРНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

6.1 Элементный состав организма благородного оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника

Анализ полученных данных об элементном составе организма благородного оленя осуществлялся после детального рассмотрения элементного состава компонентов природной среды территории, где обитала изучаемая особь. На территории Сихотэ-Алинского заповедника в июле 2020 года была отобрана самка возрастом около 1 года. Основные статистические параметры представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Элементный состав организма благородного оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	X±Δx	M	G	Min	Max	V
Li	0,21±0,03	0,15	0,15	0,01	0,77	85
Be	0,002±0,001	0,0001	0,0003	0,0001	0,02	193
B	3,61±0,87	2,26	1,89	0,002	23,2	137
Na	6324±886	5782	4340	154	22173	79
Mg	1735±348	1018	1026	32,3	10142	113
Al	12,2±3,11	3,23	2,12	0,002	70,8	145
Si	122±12,6	122	92,6	1,99	371	59
P	14111±4355	6223	5667	150	106549	175
S	18158±1639	20526	13558	578	36732	51
Cl	12847±2212	8394	7274	58	54383	97
K	12469±1315	12418	9159	597	28926	60
Ca	18277±9097	1207	1281	42	219230	282
Sc	0,05±0,007	0,05	0,02	0,002	0,11	77
Ti	10,6±2,72	6,05	5,35	0,22	74,5	145
V	0,04±0,007	0,03	0,03	0,002	0,21	100
Cr	0,44±0,03	0,51	0,4	0,08	0,79	40
Mn	45,9±24,8	4,71	1,91	0,0002	757	305
Fe	258±81	130	146	18,4	2656	179
Co	0,03±0,01	0,01	0,004	0,0001	0,24	184
Ni	0,15±0,03	0,12	0,06	0,002	0,6	97
Cu	5,43±0,87	3,62	2,36	0,002	20,5	91
Zn	52,1±5,7	53,6	34,3	0,81	108	62
Ga	0,02±0,005	0,01	0,01	0,0002	0,12	114
Ge	0,001±0,0002	0,0002	0,0003	0,0001	0,004	143
As	0,02±0,003	0,01	0,01	0,002	0,09	106
Se	0,17±0,06	0,11	0,09	0,005	1,96	196
Br	5,75±0,83	4,67	3,29	0,025	18,9	82

Продолжение таблицы 6.1

Rb	7,88±0,85	7,94	5,49	0,21	17,4	61
Sr	58,2±21,7	3,52	5,37	0,09	521	211
Y	0,02±0,01	0,005	0,006	0,0003	0,14	169
Zr	0,02±0,005	0,02	0,005	0,0002	0,1	111
Nb	0,001±0,001	0,0001	0,0002	0,0001	0,02	357
Mo	0,11±0,05	0,04	0,02	0,0002	1,39	244
Ru	0,0005±0,0003	0,00005	0,0001	0,00005	0,01	332
Rh	0,002±0,001	0,0002	0,0003	0,00005	0,01	200
Pd	0,001±0,0003	0,001	0,0007	0,0001	0,006	106
Ag	0,02±0,004	0,01	0,004	0,0001	0,08	132
Cd	0,16±0,15	0,0001	0,0003	0,0001	4,75	512
In	0,01±0,002	0,007	0,003	0,0001	0,04	114
Sn	1,27±0,63	0,0002	0,002	0,0002	15,6	281
Sb	0,01±0,003	0,002	0,002	0,0001	0,08	226
Te	0,002±0,001	0,0006	0,001	0,0005	0,02	159
I	0,15±0,03	0,11	0,07	0,002	0,85	115
Cs	0,07±0,01	0,06	0,05	0,001	0,21	70
Ba	48,9±18,8	3,35	3,89	0,06	399	217
La	0,03±0,01	0,01	0,01	0,0005	0,18	144
Ce	0,05±0,01	0,02	0,02	0,001	0,27	145
Pr	0,005±0,001	0,001	0,001	0,00004	0,03	161
Nd	0,02±0,005	0,004	0,005	0,0004	0,14	171
Sm	0,004±0,001	0,001	0,001	0,00005	0,03	159
Eu	0,01±0,002	0,001	0,001	0,00005	0,04	183
Gd	0,004±0,001	0,0005	0,001	0,00005	0,03	171
Tb	0,0006±0,0002	0,0001	0,0002	0,00002	0,004	180
Dy	0,003±0,001	0,0003	0,0005	0,00005	0,02	175
Ho	0,0006±0,0002	0,0001	0,0002	0,00005	0,004	163
Er	0,001±0,0004	0,0002	0,0003	0,00005	0,01	194
Tm	0,0002±0,0001	0,00005	0,0001	0,00003	0,001	165
Yb	0,001±0,0003	0,0001	0,0002	0,00005	0,007	188
Lu	0,0002±0,0001	0,00005	0,0001	0,00003	0,002	192
Hf	0,01±0,001	0,003	0,001	0,00005	0,02	120
Ta	0,002±0,001	0,00005	0,0002	0,00005	0,03	323
W	0,001±0,0003	0,0001	0,0003	0,0001	0,007	182
Re	0,0001±0,00001	0,00005	0,00007	0,00001	0,0002	60,0
Os	0,0001±0,00002	0,00005	0,00007	0,00004	0,0007	124
Ir	0,0001±0,000005	0,00005	0,00006	0,00004	0,0001	43,4
Pt	0,0001±0,00001	0,00005	0,00006	0,00005	0,0003	79,5
Au	0,0004±0,0002	0,00005	0,0001	0,00005	0,005	296
Hg	0,02±0,003	0,01	0,007	0,0005	0,06	99,3
Tl	0,001±0,0005	0,0006	0,0005	0,00005	0,01	213
Pb	0,27±0,05	0,17	0,12	0,002	1,16	104
Bi	0,002±0,001	0,00005	0,0003	0,00005	0,02	228
Th	0,01±0,001	0,002	0,001	0,0001	0,03	147
U	0,003±0,001	0,0003	0,0005	0,00005	0,02	177

Примечание: X – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

В элементном составе отобранной самки благородного оленя преобладают такие элементы, как S, K, Cl, P, Na, Ca и Mg – все они являются макроэлементами по биологической классификации химических элементов (Скальный, Рудаков, 2004), и играют наиболее важную роль в функционировании организма животных. Средний коэффициент вариации в выборке – 159%, наибольшие значения отмечаются для Cd, Nb, Ru, Ta и Mn. Среди макроэлементов относительно высокий коэффициент вариации имеет только Ca, что объясняется его аккумулярованием в костной ткани.

Ассоциации химических элементов в организме самки благородного оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника представлены на рисунке 6.1. Ассоциация, включающая в себя Ca, P, Sr и другие элементы, наиболее вероятно отражает способность этих элементов аккумуляроваться в костной ткани, все они являются привычными остеотропными элементами. Исключение составляет Eu и, вероятно, Rh. Тем не менее, в случае изучаемого животного Eu действительно демонстрирует поведение, отличное от других РЗЭ и, несмотря на свидетельства о редкой встречаемости Eu в костной ткани (Zaichik et al., 2011; Wu et al., 2023), все же существуют данные о схожести ионных радиусов Eu и Ca, а также способности Eu замещать Ca в биологических материалах (Wu et al., 2023). Rh же был обнаружен нами в схожей «остеотропной» ассоциации химических элементов и в организме животных с территории Республики Алтай (Барановская и др., 2024). Основная группа химических элементов (Al, Si и др.), скорее всего, отражает наиболее общие пути поступления элементов в организм животного с пищей, водой, пылью и пр. Одиночные парные корреляции тяжело интерпретировать, поскольку в их случае высока вероятность статистической случайности или погрешности.

Тройная ассоциация Se-Cd-Tl с высокой долей вероятности является группой элементов, преимущественно аккумулярующихся в почечной ткани. По аналогии с остеотропными элементами их можно назвать ренотропными. Во-первых, максимальные значения этих элементов для млекопитающих Сибири и Дальнего Востока приходятся именно на почки (см. рисунок 4.5), то же утверждение справедливо и в случае изучаемой самки благородного оленя. Во-вторых, широко известна способность белков металлотронеинов (MT) связываться с тяжелыми металлами, которые и ингибируют их выработку. Среди них – Cd и Tl (Nielson et al., 1985). В наибольших количествах MT синтезируются в почках и во вторую очередь в печени (Metal ions in..., 2009), что также согласуется с нашими данными по содержанию Cd (4,75 и 0,48 мг/кг в почках и печени соответственно) и Tl (0,01 и 0,001 мг/кг) в организме изучаемого

животного. Se же для МТ является катализатором реакций, и его основное депо также приходится на почки и печень (Ермаков и др., 2018).

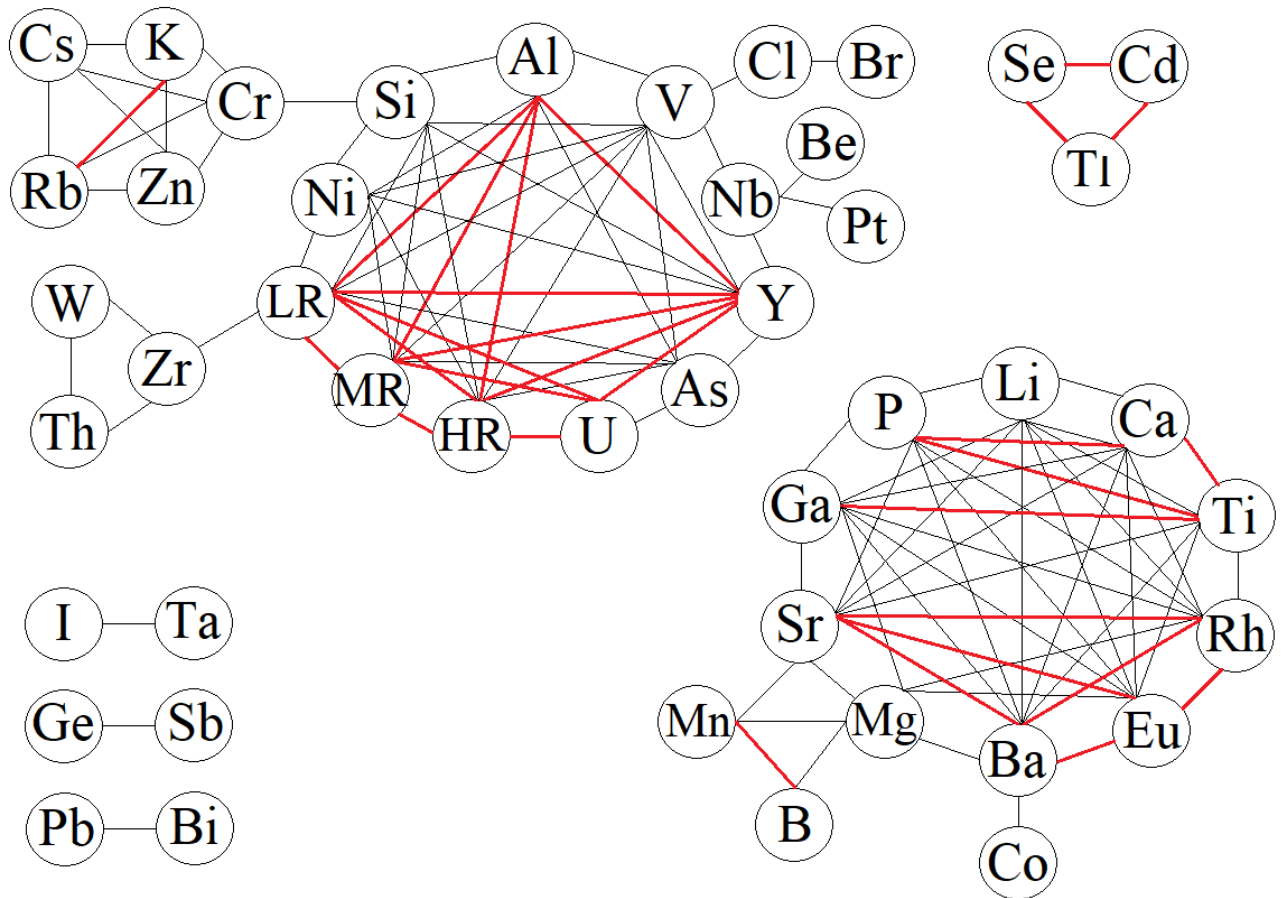


Рисунок 6.1 – Ассоциации химических элементов в организме благородного оленя с территории

Сихотэ-Алинского заповедника, построенные на основании их парных корреляций

Примечание. LR – легкие РЗЭ, MR – средние РЗЭ, HR – тяжелые РЗЭ. Коэффициент корреляции $r = 0,7$, для красных линий $r = 0,9$.

Для установления специфики накопления химических элементов в организме самки благородного оленя, отобранной на территории Сихотэ-Алинского заповедника, составлены геохимические ряды по Кк относительно данных по млекопитающим Сибири и Дальнего Востока. Сравнивались как весь организм в целом, так и отдельные системы органов между собой с целью нивелирования общих физиологических особенностей органов и выделения конкретных территориальных аномалий (таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Геохимические ряды химических элементов в организме и системах органов благородного оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника относительно среднего по организму и системам органов млекопитающих Сибири и Дальнего Востока

Система органов	Коэффициенты концентрации (Кк>1)	п элементов	СПН
Организм в целом	In ₆₅ - Ba _{4,6} - Eu _{4,4} - Ag _{4,1} - Er _{3,7} - Sr _{3,1} - Ho _{2,5} - Li _{2,4} - Pb _{2,3} - Hg _{2,3} - Mn _{2,3} - Sm _{2,1} - Cs ₂ - Ca ₂ - Yb _{1,9} - Tb _{1,9} - B _{1,9} - Y _{1,8} - K _{1,6} - Zr _{1,5} - Na _{1,4}	20	94,4
Кровеносная	In ₇₀ - Sm ₁₀ - Ag _{5,3} - Ru _{4,4} - Hg ₃ - Pb _{2,7} - Zr _{2,5} - Gd _{2,5} - Re _{2,3} - Nd _{2,2} - Te ₂ - Li _{1,8} - Tl _{1,5} - Eu _{1,3}	13	98,8
Центральная нервная	In ₆₄ - Ba ₁₄ - Eu ₁₄ - Ag _{7,7} - Sr _{6,9} - Ru _{4,9} - Ge _{3,5} - Ca _{3,5} - Au _{2,9} - Te _{2,9} - B _{2,6} - Li ₂ - Na _{1,3} - K _{1,1}	12	118
Дыхательная	In ₇₅ - Ag ₁₄ - Sm _{9,7} - Bi _{7,6} - Eu _{6,1} - Hg _{4,2} - U _{3,7} - Dy _{3,6} - Li _{3,4} - Ho _{3,1} - Ba ₃ - Sr _{2,7} - Pd _{2,1} - Mn _{2,1} - Cs ₂ - Fe _{1,9} - Ca _{1,9} - Sb _{1,8} - K _{1,8} - B _{1,7} - Mg _{1,5} - Na _{1,3}	21	133
Опорно-двигательная	In ₁₁₇ - Ba ₂₃ - Eu ₁₇ - Hg ₁₁ - Te _{6,9} - Ru _{6,8} - Au _{3,6} - Sr _{3,2} - Li _{2,7} - Rh _{2,4} - Lu _{2,2} - Er ₂ - Dy ₂ - K _{1,9} - Hf _{1,7} - Ga _{1,7} - Co _{1,6} - Mg _{1,6} - Ca _{1,6} - Na _{1,6} - B _{1,6} - Pd _{1,6} - Fe _{1,5} - P _{1,5} - Pb _{1,1}	24	194
Покровная	In ₁₂₆ - Ag ₁₁ - Te _{6,9} - Pb _{5,1} - U _{4,9} - Lu _{4,8} - Yb _{4,5} - Ho _{3,8} - Bi _{3,6} - Er _{3,6} - Tm _{3,1} - Rh _{2,9} - Tb _{2,9} - Hf _{2,7} - Ce _{2,4} - Pr _{2,3} - Cs _{2,2} - Y _{2,2} - Gd _{2,2} - Dy _{2,1} - Nd _{2,1} - Ge ₂ - Mn _{1,9} - Na _{1,9} - K _{1,8} - Eu _{1,7} - Hg _{1,7} - Sm _{1,6} - Sr _{1,6} - La _{1,5}	30	187
Пищеварительная	In ₄₈ - Sr _{7,6} - Yb _{7,3} - Ba _{5,9} - Er _{4,5} - Tm _{3,7} - Eu _{3,5} - U _{3,4} - Ho _{3,4} - Dy ₃ - Y _{2,9} - Tb _{2,9} - Ag _{2,6} - Lu _{2,6} - Ca _{2,6} - Li _{2,5} - Pb _{2,5} - Sm _{2,4} - Bi _{2,3} - Pd _{2,2} - B _{2,2} - Rh _{2,1} - Gd _{2,1} - Hg _{2,1} - Pr _{1,8} - Re _{1,6} - Cs _{1,6} - Mg _{1,6} - Sb _{1,5} - Mn _{1,5} - K _{1,4} - Na _{1,3}	30	105
Мочевыделительная	Cd ₄₉ - Ag ₁₆ - Be ₁₄ - In ₁₂ - Li ₈ - Tl _{6,2} - Eu _{4,8} - Bi _{4,3} - Dy _{3,7} - Cs _{2,8} - Ce _{2,7} - Cl _{2,6} - La _{2,6} - Ba _{2,5} - Rh _{2,3} - Na _{2,3} - Te _{2,3} - B _{2,2} - Pb _{2,2} - Cu _{2,2} - Pr _{2,1} - K _{1,8} - Al _{1,6} - Ru _{1,5} - Mo _{1,5} - W _{1,5}	26	129

Примечание. Жирным выделены химические элементы, встречающиеся в рядах большинства систем органов только на данной территории. СПН – суммарный показатель накопления.

Самой характерной особенностью построенных рядов является преобладающее накопление In во всех системах органов. Ранее было показано, что в почвах и осоках Сихотэ-Алинского заповедника In содержится меньше, чем в почвах и осоках «Зова тигра». Однако существуют данные о повышенных содержаниях In в Pb-Zn, Cu-Pb-Zn и Sn-S полиметаллических месторождениях (Иванов, 1996), в том числе на территории Приморского края (Павлова и др., 2016; Гаськов и др., 2017). Исследуемая территория также расположена в пределах Кемского Au-Ag района и его более мелких структурных отделений, где распространены подобные месторождения. Вероятно, по той же причине в изучаемом организме Ag также имеет повышенные Кк и в гораздо меньшей степени Au. Помимо них отмечается накопление в некоторых системах органов химических элементов в той или иной степени являющихся спутниками и индикаторами упомянутых рудных отложений – Pb и Hg, в

некоторых системах органов также Bi, Te, Ge и Sb. Высокими Кк во всем организме обладают химические элементы, ранее отмеченные в остеотропной ассоциации элементов – Ba, Eu, Sr, Li, Ca. Помимо Ag и Au в разных системах органов также аккумулируются другие благородные металлы – Ru, Rh и Pd, а также Re. Также заметна РЗЭ-спецификация изучаемого организма, в большей степени это относится к накоплению именно ТРЗЭ, причем наибольшие значения Кк отмечаются в системах органов, напрямую контактирующих с внешней средой – покровной, пищеварительной и в чуть меньшей степени дыхательной, что говорит о значительном поступлении этих элементов извне.

По показателю СПН наиболее эффективными системами-концентраторами в организме изученной самки благородного оленя являются опорно-двигательная и покровная системы, причем In составляет около 2/3 от общего СПН в обеих системах. Если покровную систему можно назвать ожидаемым концентратором химических элементов, поскольку она напрямую взаимодействует с внешней средой, то в опорно-двигательной системе изучаемого животного в значительной мере аккумулируются элементы, обычно не встречающиеся в костно-мышечных тканях (помимо In – Hg, Au, ТРЗЭ и др.). Понимание причин подобного поведения химических элементов требуют дальнейших исследований.

Для установления специализации территории Сихотэ-Алинского заповедника относительно территории национального парка «Зов тигра» приведены Кк химических элементов во всех изученных компонентах природной среды (рисунок 6.2).

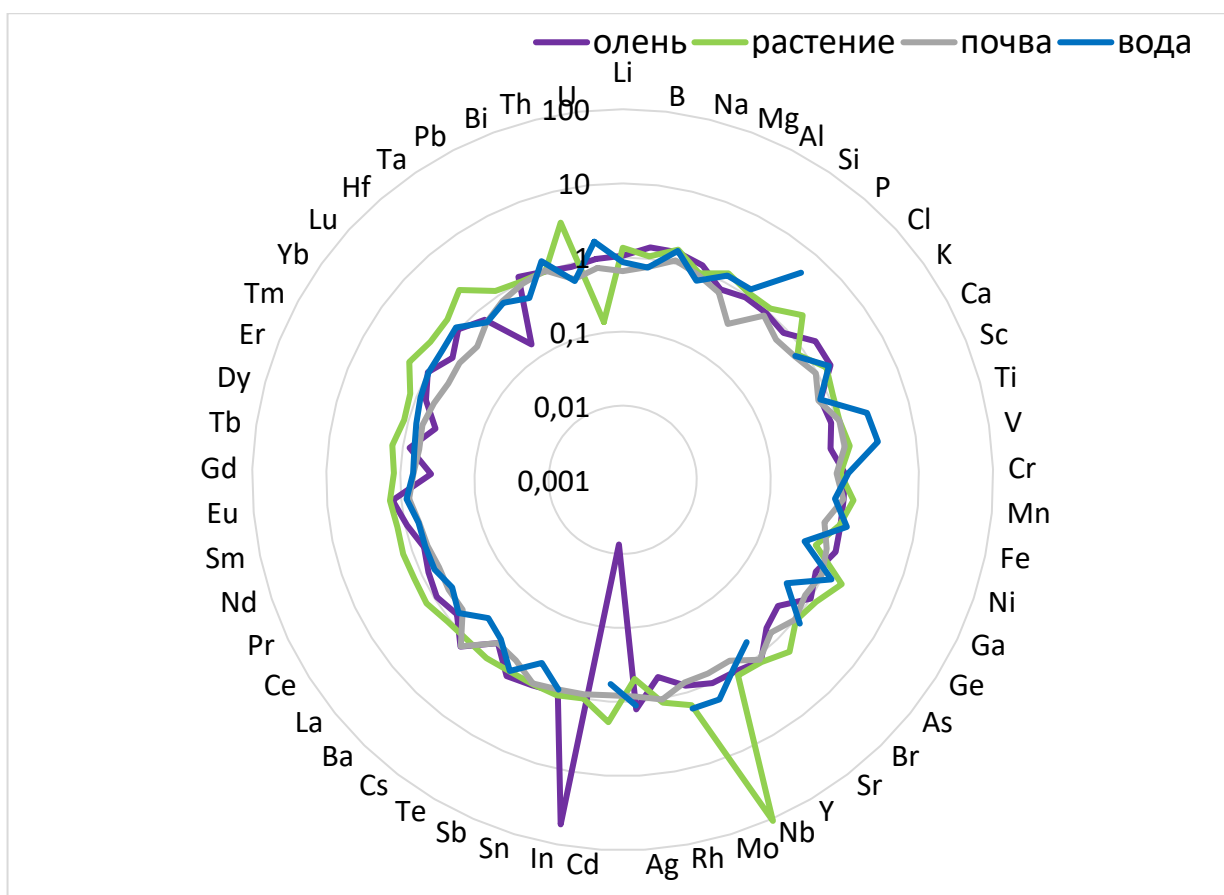


Рисунок 6.2 – Коэффициенты концентрации химических элементов в изученных средах на территории Сихотэ-Алинского заповедника относительно среднего значения по этим средам на изученных территориях

Наиболее выражено в сторону накопления выделяются: в почвах – Ba; в растениях – Nb, Th, Hf, Cl, Ga, Cd и все РЗЭ; в поверхностных водах – P, V, Ti, Nb, U, Ca и Bi; в организме оленя – In, K и Eu. Анализ полученных Кк позволяет говорить о том, что прямых зависимостей в относительном накоплении химических элементов между различными компонентами природной среды не наблюдаются. Пиковые значения могут совпадать в нескольких компонентах (например, Nb в растениях и поверхностных водах) или иметь обратную зависимость (Cd в растениях и организме оленя), но ни один химический элемент не проявляет одинаковую тенденцию к накоплению или рассеянию во всех четырех компонентах.

В контексте феномена геофагии и разрабатываемой «редкоземельной» теории употребления млекопитающими определенных горных пород (Паничев и др., 2019; Panichev et al., 2021) особый интерес представляет распределение РЗЭ в различных компонентах природной среды (рисунок 6.3).

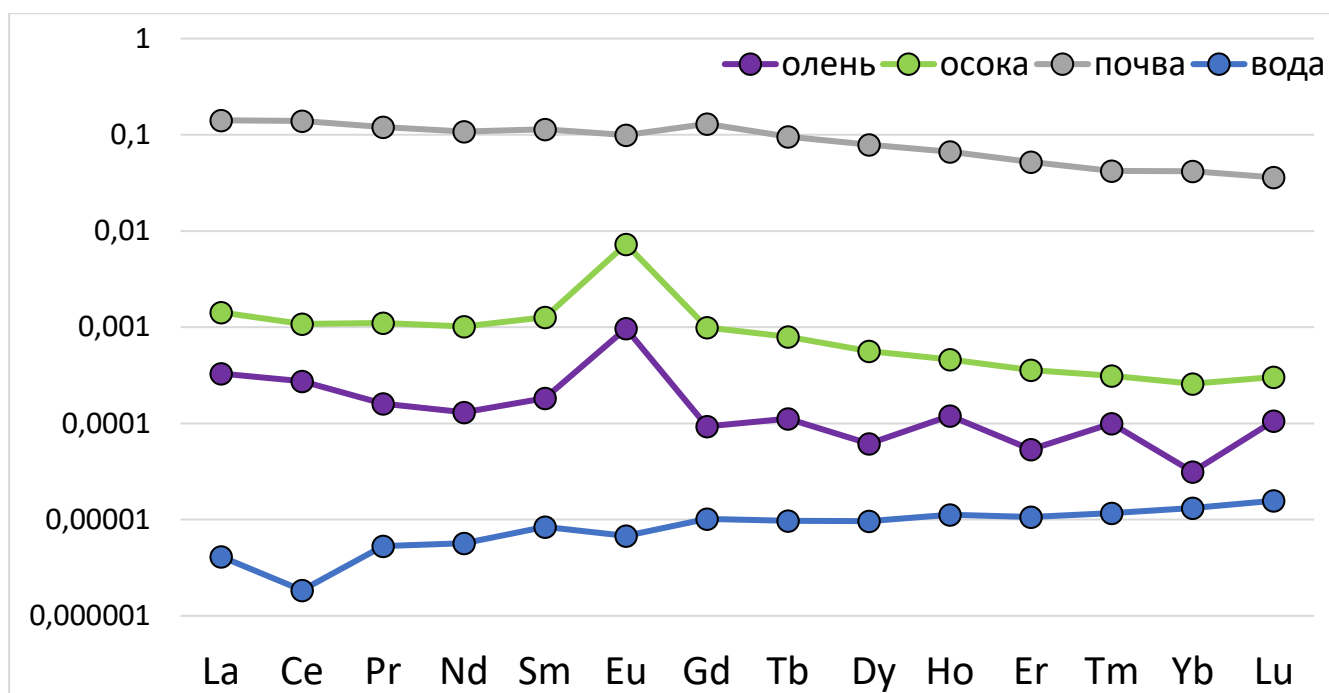


Рисунок 6.3 – Кривые распределения редкоземельных элементов в изученных средах на территории Сихотэ-Алинского заповедника, нормированные на NASC (McLennan, 1989)

Так, после нормализации на NASC, в почвах Сихотэ-Алинского заповедника РЗЭ имеют тенденцию к снижению с возрастанием атомной массы, то в поверхностных водах ситуация обратная, к тому же, в водах наблюдается отрицательная Се-аномалия. В осоках и организме благородного оленя отмечается ярко выраженная Eu-аномалия. Кроме того, нормализованное распределение РЗЭ в организме оленя также нарушает правило Оддо-Гаркинса, причем все более заметно с увеличением атомной массы: содержания химических элементов с нечетными номерами периодической таблицы оказываются выше содержания четных элементов.

6.2 Элементный состав организма благородного оленя с территории Национальный парк «Зов тигра»

На территории национального парка «Зов тигра» в конце сентября 2020 года был отобран половозрелый (старше 3-х лет) самец благородного оленя. Как известно, август-октябрь является периодом размножения благородных оленей, соответственно, взрослые самцы в этот период находятся в состоянии гона (Середкин, 2023), что может оказывать определенное влияние на элементный состав организма животного, которое, насколько известно автору, ранее никогда не изучалось. Основные статистические параметры представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Элементный состав организма благородного оленя с территории национального парка «Зов тигра» по результатам ИСП-МС (сухое вещество, мг/кг)

Элемент	$X \pm \Delta x$	M	G	Min	Max	V
Li	0,32±0,07	0,14	0,16	0,008	1,39	123
Be	0,01±0,002	0,0001	0,0007	0,0001	0,04	194
B	3,31±1,01	0,74	0,9	0,002	19,3	172
Na	3101±458	2818	1706	21	9574	84
Mg	964±171	795	665	16,6	5557	100
Al	103±37	4,91	4,26	0,002	831	207
Si	252±50	152	147	5,46	1148	113
P	12678±3518	6804	6246	274	102623	157
S	22629±2660	22692	14056	26,3	65670	66
Cl	13050±1958	10975	7803	40	52600	85
K	6498±1861	696	1413	69,2	39424	162
Ca	12367±8019	637	996	74,9	245118	367
Sc	0,22±0,04	0,14	0,12	0,01	0,91	102
Ti	17,5±2,5	13,8	11,6	0,8	49,5	80
V	0,34±0,08	0,17	0,08	0,002	1,59	135
Cr	1,7±0,32	0,6	0,22	0,002	5,28	106
Mn	58,4±20,4	7,04	7,16	0,02	445	198
Fe	323±94	108	111	0,01	2663	165
Co	0,10±0,02	0,04	0,04	0,0001	0,43	131
Ni	0,40±0,11	0,11	0,05	0,002	2,49	161
Cu	8,31±3,19	4,25	3,71	0,04	103	217
Zn	63±8,3	51,4	42,5	1	195	75
Ga	0,07±0,02	0,03	0,03	0,0004	0,34	129
Ge	0,003±0,001	0,0002	0,0005	0,0002	0,02	188
As	0,11±0,02	0,08	0,06	0,002	0,35	95
Se	0,83±0,43	0,33	0,27	0,005	14,1	296
Br	18,9±2,9	17,6	10,5	0,05	64,7	86
Rb	14,5±1,9	11,3	8,26	0,14	38,1	76
Sr	32,7±11,5	1,87	3,68	0,1	293	198
Y	0,06±0,02	0,006	0,01	0,0001	0,33	189
Zr	0,07±0,02	0,02	0,01	0,0002	0,37	160
Nb	0,02±0,01	0,002	0,002	0,0001	0,18	192
Mo	0,18±0,08	0,05	0,02	0,0002	1,99	242
Ru	0,001±0,0001	0,0004	0,0003	0,00005	0,003	119
Rh	0,002±0,0004	0,0006	0,0005	0,00005	0,01	153
Pd	0,002±0,0004	0,001	0,0007	0,0001	0,01	121
Ag	0,02±0,01	0,0007	0,001	0,0001	0,22	253
Cd	0,81±0,6	0,13	0,1	0,001	19,1	415
In	0,0002±0,00003	0,0001	0,0001	0,0001	0,001	126
Sn	0,02±0,01	0,0007	0,002	0,0002	0,17	200
Sb	0,01±0,003	0,002	0,002	0,0001	0,09	211
Te	0,005±0,003	0,0005	0,001	0,0005	0,1	369
I	0,33±0,07	0,18	0,16	0,002	1,5	113

Продолжение таблицы 6.3

Cs	0,41±0,1	0,32	0,18	0,00005	3,20	138
Ba	26,5±9,76	2,43	3,26	0,05	219	208
La	0,07±0,02	0,02	0,02	0,0003	0,36	168
Ce	0,11±0,03	0,02	0,03	0,0002	0,63	174
Pr	0,02±0,01	0,002	0,002	0,00005	0,09	187
Nd	0,07±0,02	0,01	0,01	0,00005	0,35	186
Sm	0,02±0,005	0,002	0,002	0,00005	0,09	189
Eu	0,01±0,002	0,0007	0,001	0,00005	0,03	161
Gd	0,02±0,005	0,001	0,002	0,00005	0,09	191
Tb	0,002±0,001	0,0002	0,0003	0,00005	0,01	185
Dy	0,01±0,004	0,001	0,001	0,00005	0,06	192
Ho	0,002±0,001	0,0002	0,0003	0,00005	0,01	191
Er	0,005±0,002	0,0003	0,0004	0,00005	0,03	192
Tm	0,0005±0,0002	0,00005	0,0001	0,00005	0,004	180
Yb	0,003±0,001	0,0002	0,0003	0,00005	0,02	194
Lu	0,0004±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,003	188
Hf	0,01±0,004	0,006	0,004	0,00005	0,11	162
Ta	0,01±0,003	0,003	0,002	0,00005	0,07	150
W	0,002±0,0005	0,0001	0,0004	0,0001	0,01	176
Re	0,0001±0,000004	0,00005	0,00005	0,00005	0,0002	40
Os	0,00005±0,000002	0,00005	0,00005	0,00005	0,0001	22
Ir	0,001±0,0002	0,00005	0,0002	0,00005	0,004	162
Pt	0,0002±0,0001	0,00005	0,0001	0,00005	0,003	215
Au	0,01±0,003	0,003	0,001	0,00005	0,07	157
Hg	0,12±0,01	0,02	0,011	0,001	3,20	455
Tl	0,003±0,001	0,001	0,0007	0,00005	0,01	147
Pb	1,1±0,7	0,1	0,12	0,01	22,1	365
Bi	0,002±0,001	0,00005	0,0003	0,00005	0,01	178
Th	0,01±0,004	0,002	0,001	0,00005	0,09	185
U	0,005±0,002	0,0002	0,0004	0,00005	0,03	189

Примечание: \bar{X} – среднее арифметическое, Δx – стандартная ошибка, M – медиана, G – среднее геометрическое, Min – минимум, Max – максимум, V – коэффициент вариации.

Среди химических элементов с наибольшими медианными значениями наблюдается тот же набор макроэлементов – S, Cl, P, Na, Mg, K и Ca, но при этом содержание Na и Ca снизилось вдвое по сравнению с их концентрациями в организме самки оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника, а K – почти в 18 раз. Если сравнивать эти показатели с общими по млекопитающим Сибири и Дальнего Востока, то содержания Na и Ca оказываются в пределах нормы, но K по-прежнему занижен в 11 раз. В то же время многие микро- и ультрамикроэлементы в организме самца оленя с территории «Зова тигра» накапливаются в количествах на один-два порядка больших, чем в ранее рассмотренной самке. Среди них – Nb (0,002 мг/кг и 0,0001 мг/кг соответственно), Ru (0,0004 и 0,00005), Cd (0,13 и 0,0001), Sn (0,001

и 0,0002), Ta (0,003 и 0,00005), Au (0,003 и 0,00005). Обратная ситуация же наблюдается только для Ag (0,0007 и 0,008) и In (0,0001 и 0,007). В целом, если суммировать значения всех химических элементов с выявленными концентрациями ниже 100 мг/кг, то получится, что их суммарное содержание в организме самца оленя с территории «Зова тигра» окажется около 118 мг/кг, а в самке с территории Сихотэ-Алинского заповедника – 94 мг/кг.

Средний коэффициент вариации в выборке – 173%. Наибольшие значения отмечаются для Hg, Cd, Te, Ca и Pb. Все они, за исключением остеотропного Ca, являются халькофильными, как и ряд других химических элементов, чей коэффициент вариации выше 200% (Se, Ag, Cu, Sb, Sn).

Графические ассоциации химических элементов в организме самца благородного оленя, отобранного на территории национального парка «Зов тигра» представлены на рисунке 6.4. Основная группа, состоящая из 36 химических элементов (со всеми РЗЭ), указывает на общность поступления широкого спектра элементов, отражающую сложную геохимическую обстановку на изучаемой территории, причем «центром» этой группы являются РЗЭ и Th с U, как элементы, имеющие наибольшее количество корреляционных связей на уровне значимости выше 0,9.

Группа остеотропных элементов в данном случае выглядит изолированно и содержит только типичные для себя элементы – Ca, P, Sr, Ba и Mg. Возможно, на территории национального парка «Зов тигра» не создаются подходящие геохимические условия для существования Eu и Rh в формах, доступных для взаимодействия с Ca и аккумуляции в костной ткани. Эта разница в формировании кластеров прослеживалась уже в осоках изучаемых территорий, но не в почвах. На территории «Зова тигра» ситуация с отделением Eu от остальных СРЗЭ не складывается ни в одной изученной среде.

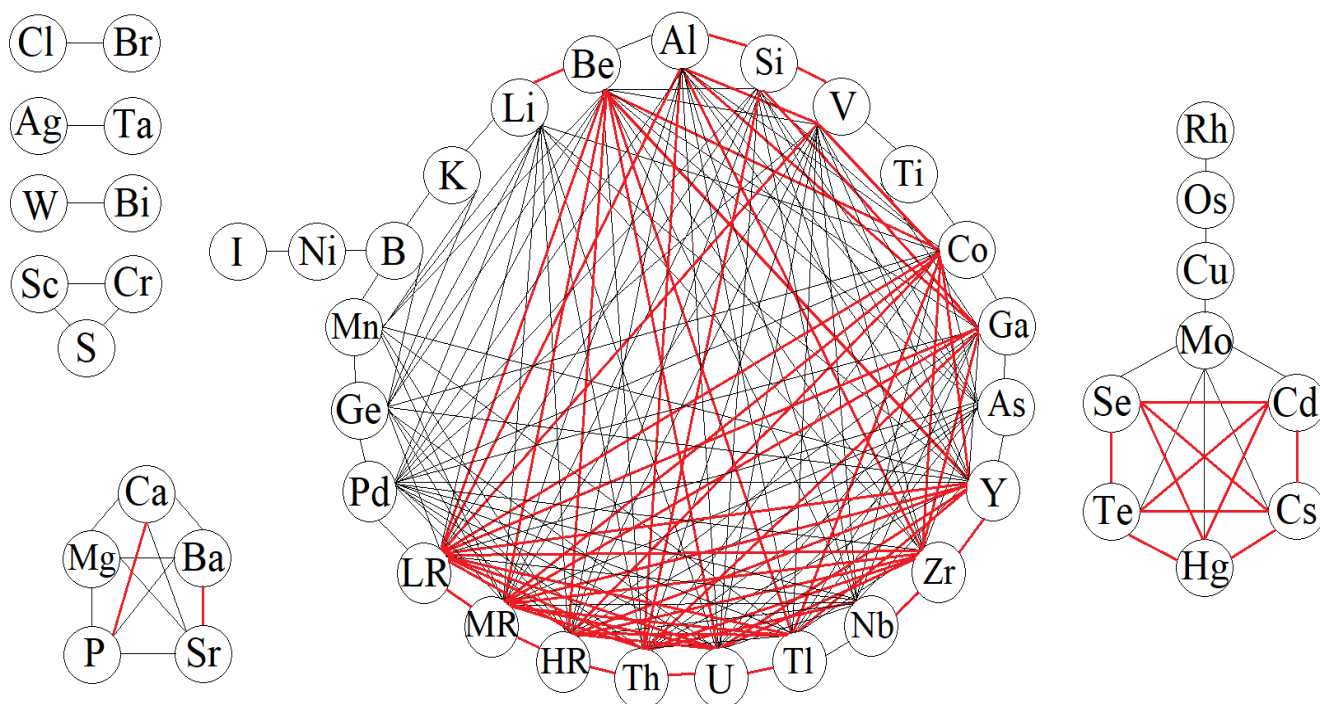


Рисунок 6.4 – Ассоциации химических элементов в организме благородного оленя с территории национального парка «Зов тигра», построенные на основании их парных корреляций

Примечание. LR – легкие ПЗЭ, MR – средние ПЗЭ, HR – тяжелые ПЗЭ. Коэффициент корреляции $r = 0,7$, для красных линий $r = 0,9$.

Обратная ситуация наблюдается в ренотропном кластере химических элементов. К исходным Cd и Se присоединились Hg, Te, Cs, Mo и опосредованно через него Cu, Os, Rh. Установлено, что все перечисленные элементы (кроме Cs) обладают высокой афинностью с МТ (Nielson et al., 1985). Химические элементы, расположенные в шестиугольнике этого кластера, в организме изучаемого самца оленя в максимальных концентрациях содержатся именно в почках, а все элементы, связанные с ним опосредованно через Mo – в печени, как уже было обозначено выше, втором по важности депо МТ в организме животных. Кроме того, все эти элементы являются индикаторами различных полиметаллических месторождений, в большом количестве представленных в изучаемом районе. Соответственно, с высокой долей вероятности следует говорить о влиянии геохимической обстановки на элементный состав организма изучаемого благородного оленя.

К последствиям подобного влияния можно отнести возникновение эндемичных болезней, дефицит или избыток тех или иных химических элементов. Так, например, известно, что Cd, накапливается в зонах Zn-Pb месторождений (Ермаков и др., 2018), широко распространенных на изучаемой территории. Также установлено, что Cd связанный с металлотионеинами, приводит к нарушениям работы почек уже при концентрации 10 мг/кг, в то время как при введении несвязанных ионов Cd концентрация должна достигать 70-200 мг/кг

(Metal ions in..., 2009). В почках изучаемого самца оленя содержится 19,1 мг/кг Cd, из чего можно предположить наличие некоторых нарушений в их работе. По вышеупомянутой литературе содержание Cd выше фиксировалось только в почках лосей с территории Новой Шотландии, Канада – 60,4 мг/кг (Pollock, 2005). В таком состоянии почки хуже справляются с ролью основного органа-экстрактора и начинают аккумулировать все большее количество тяжелых металлов, активно поступающих в организм из внешней среды. В следствие этого развиваются среди прочего ацидоз (увеличение кислотности) и нефроз (дегенерация почечных канальцев), что может привести к гипокалиемии (Мельникова, Ермишев, 2014). Быстровыводящийся из организма К легко замещается сродственным с ним Cs (Ермишев, Мельникова, 2013), чье аккумулярование также зафиксировано в почках изучаемого оленя. Подобная гипотеза кажется вероятной, поскольку К в почвах и поверхностных водах «Зова тигра» содержится в больших количествах, чем на территории Сихотэ-Алинского заповедника, а также содержания К в органах пищеварительной системы в двух изучаемых организмах оленей сопоставимо, в то время как во всем организме оно резко снижено в случае самца с территории «Зова тигра». Состояние гона могло усугубить этот эффект ввиду того, что животное длительное время находится в состоянии повышенного возбуждения и стресса (Будлянский и др., 2019).

Подтверждают высокую подверженность элементного состава изучаемого самца оленя влиянию локальной геохимической обстановки и построенные геохимические ряды (таблица 6.4). Число элементов с $K_k \geq 1,5$ во всех системах органов кроме опорно-двигательной системы здесь выше, чем в организме самки с территории Сихотэ-Алинского заповедника. В то же время СПН в организме самца значительно превышает СПН самки в кровеносной, центральной нервной, покровной и мочевыделительной системах органов, а СПН в организме самки только незначительно выше в дыхательной и пищеварительной системах и вдвое выше в опорно-двигательной системе.

Таблица 6.4 – Геохимические ряды химических элементов в организме и системах органов благородного оленя с территории национального парка «Зов тигра»

Система органов	Коэффициенты концентрации ($K_k > 1$)	п элементов	СПН
Организм в целом	Au _{5,9} - Cd ₁₆ - Cs ₁₀ - Ru _{8,4} -Er _{6,7} -Tb _{4,6} -Dy _{4,3} - Hg _{3,9} -Yb _{3,8} -Sm _{3,5} -Ho _{3,4} -Mn _{3,4} - As _{3,3} -Ba _{3,3} -V _{3,3} -Rh ₃ -Gd _{2,7} -Eu _{2,6} -Nd _{2,3} -Ga _{2,3} -Li _{2,2} -Pr ₂ -Y _{1,9} -Sc _{1,9} -Tl _{1,8} -Ti _{1,7} -Sr _{1,6} -Si _{1,6} -La _{1,6} -Hf _{1,5} -Br _{1,5} -Rb _{1,5}	32	140
Кровеносная	Au _{19,5} -Gd ₁₄ - Cd ₁₂ -Nd ₁₁ -Sm _{8,5} - Cs _{8,4} -La _{8,1} - Hg _{7,9} -Zr _{6,6} - Ir _{5,8} -Ta _{5,3} -Pr _{3,8} -Ce _{3,8} -Y _{3,5} -Yb _{3,2} -Nb ₃ -Fe _{2,5} -Sn _{2,3} -Cr ₂ - As ₂ -Li ₂ -Pb _{1,9} - Pt _{1,6} -Ba _{1,6} -Si _{1,6} -Th _{1,5}	26	293

Продолжение таблицы 6.4

Центральная нервная	Bi _{9,2} - Au ₇ - Pt _{2,6} -Ge _{2,1} -Sm _{1,2} - Cd ₁₁ -Ni ₁₀ -Dy _{9,8} - Ir _{7,8} -B _{7,5} -I _{6,2} -Co _{4,6} - Hg _{4,6} - Cs _{4,5} -W _{3,5} -Rh _{3,3} -Al _{3,2} -Yb _{3,2} -Y _{3,2} -Li _{3,1} -Nb _{2,9} -Ba _{2,8} -Zr _{2,6} -Pr _{2,5} -Hf ₂ -Ta _{1,8} -Mn _{1,7} -Nd _{1,7} -Ce _{1,7} -Sn _{1,7} -Sr _{1,6} -La _{1,6}	32	275
Дыхательная	Au ₁₉ - Ru ₁₈ -Sm _{1,6} - Cd ₁₂ - Hg ₁₁ -Dy _{9,6} -Cr _{8,8} - Cs _{6,7} -Sc _{4,4} -V _{4,2} -Gd _{3,5} - As _{3,4} -Ga _{2,7} -Sn _{2,4} -Li _{2,4} -La _{2,2} -Nd ₂ -Pr _{1,9} -Ba _{1,8} -Ce _{1,7} -Y _{1,7} -Br _{1,5} -Si _{1,5}	23	120
Опорно-двигательная	Bi ₂₂ - Au ₂₀ - Cd ₁₀ -Ba _{8,8} - Ru _{6,3} -Te _{4,8} -Eu _{3,6} - Ir ₃ -Er _{2,9} -Nd _{2,3} -Gd _{2,2} -Ni _{2,2} -Sn ₂ -La _{1,6} -Cu _{1,6} - Hg _{1,6} -K _{1,6} -Al _{1,5} - Cs _{1,5}	20	97
Покровная	Be _{29,1} - Au ₅₇ - Ru ₄₀ -Lu ₃₅ -Al ₃₄ -Er ₂₆ -Tm ₂₃ -Nb ₂₁ -Tb ₂₁ -Ho ₂₁ -Ge ₂₁ - Ir ₂₀ -Eu ₁₉ -Sm ₁₉ -Gd ₁₈ -Dy ₁₅ -Nd ₁₅ -Pr ₁₄ -Ga ₁₃ -Y ₁₂ -Tl ₁₁ -Co ₁₁ -V ₁₀ - Cs ₁₀ -Th ₁₀ -Zr _{9,7} -Si _{8,4} -U _{8,1} -Fe _{7,9} -Ce _{7,5} -Th _{7,4} -Li _{7,3} -La _{6,9} -Mn _{6,4} -Ti _{6,3} - Hg _{6,3} -Cr _{6,2} -Sn _{4,8} -Ni ₄ - As ₄ - Pd ₄ -Te _{3,6} -Pb _{3,5} -Bi _{3,3} - Cd _{3,1} -Ba _{2,8} -W _{2,5}	49	765
Пищеварительная	Be ₂₁ -Sr _{9,6} - Cs _{8,1} -Ba _{7,8} - Cd _{6,2} -Ag _{5,1} -Rh _{4,1} -Mn _{3,9} -V _{3,8} - As _{3,6} -Li _{3,5} -Yb _{3,1} - Ru _{2,9} -Tm _{2,9} -Er _{2,8} -Ho _{2,5} -Eu _{2,4} -Ga _{2,1} -Pb _{2,1} -Ti _{2,1} -Ca ₂ -Tb _{1,9} -Te _{1,8} - Au _{1,8} -Tl _{1,8} -Hf _{1,6} -Rb _{1,6} -Cl _{1,5} -Si _{1,5} -Dy _{1,5} -Sm _{1,5} -Sc _{1,5} -Br _{1,5} - Pd _{1,4} - Pt _{1,3} - Hg _{1,3}	33	79
Мочевыделительная	Au ₆₅₀ - Cd ₁₉₈ -Te ₉₉ - Hg ₉₆ - Cs ₄₁ -Sn ₃₀ - Ru ₁₆ -Rh ₁₄ - Ir _{9,7} -Bi _{8,5} -Cr _{7,8} -Sm ₇ -Ag _{6,6} -Se _{5,6} -Mo _{4,5} - As _{4,1} -Sc ₄ -Ga _{3,8} - Pt _{3,1} -Dy ₃ -Tl ₃ -Be _{2,7} -Ba _{2,7} -Pb _{2,6} -Gd _{2,6} -Cu _{2,5} -Eu _{2,5} -Mn _{2,3} - Pd _{2,3} -Yb _{2,1} -V _{2,1} -Co _{1,9} -Ti _{1,8} -In _{1,7} -Sb _{1,7} -Er _{1,7} -S _{1,7} -Si _{1,6} -U _{1,5}	39	1188

Примечание. Жирным выделены химические элементы, встречающиеся в рядах большинства систем органов только на данной территории. СПН – суммарный показатель накопления

Среди химических элементов наибольшее внимание на себя обращает Au, в особо крупных количествах аккумулирующееся в кровеносной и мочевыделительной системах. Известна способность Au связываться с МТ (Schmitz et al., 1980), с чем может быть связано его гипернакопление в почках. В ренотропный же кластер Au не выделилось в виду своих особых функций в организме и крайне высоком накоплении по всему организму. Ранее уже было показано, что в осоках национального парка «Зов тигра» накапливалось более значительное количество Au, и, по-видимому, эта тенденция только усилилась в организме благородного оленя. При этом, его аккумуляция в пищеварительной системе значительно ниже, чем в любой другой системе органов. К сожалению, при анализе поверхностных вод Au не определялось, поэтому нельзя с уверенностью говорить, что Au поступает в организм оленя именно при потреблении воды.

Помимо Au во всем организме самца благородного оленя также накапливаются Cd, Cs, Ru, ТРЗЭ, Hg. В отдельных системах органов велико накопление Bi (центральная нервная и опорно-двигательная) и Be (покровная и пищеварительная). Особое внимание стоит обратить на

прохождение через гематоэнцефалический барьер в значительных количествах не только Вi и Au, но и Pt, Ge, Cd, Ir, PЗЭ и других тяжелых металлов.

Аналогично предыдущей территории приведены Кк химических элементов во всех изученных компонентах природной среды на территории национального парка «Зов тигра» (рисунок 6.5).

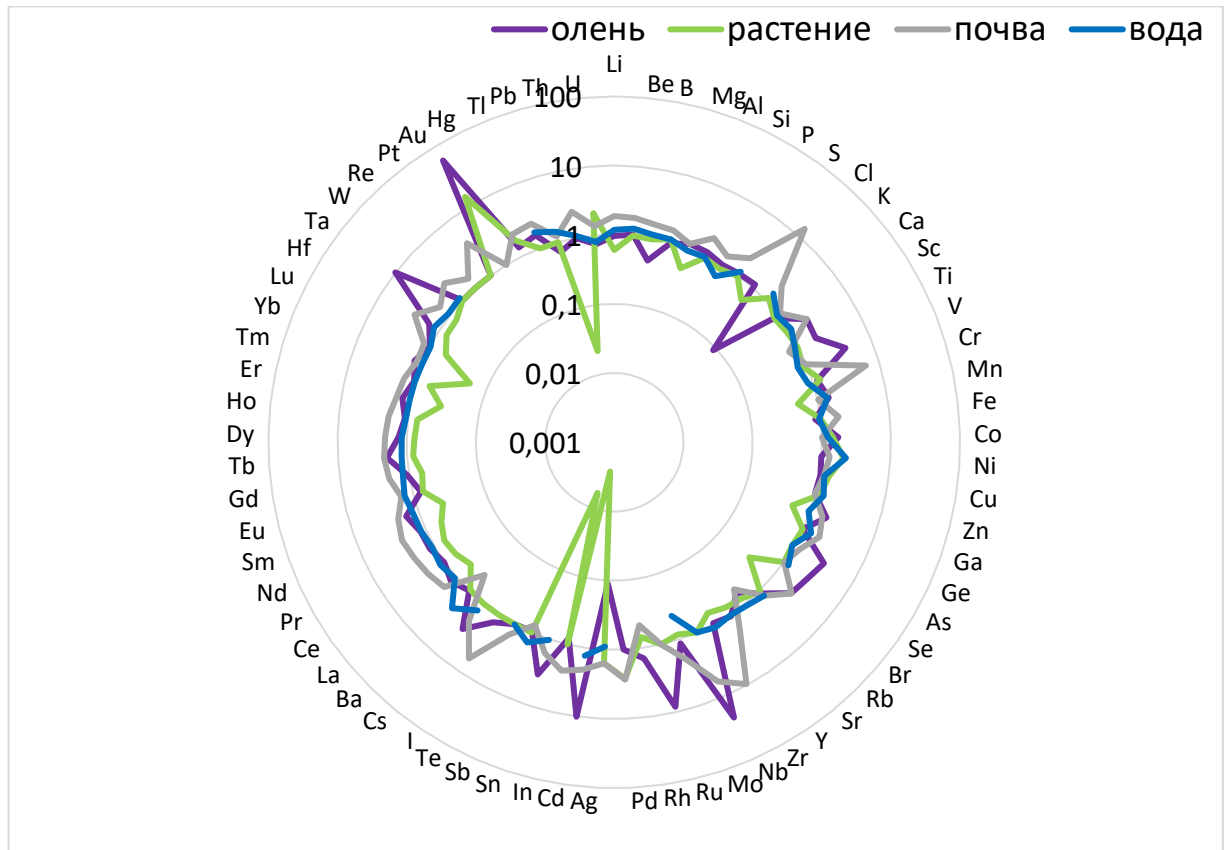


Рисунок 6.5 – Коэффициенты концентрации химических элементов в изученных средах на территории национального парка «Зов тигра» относительно среднего значения по этим средам на изученных территориях

В целом, вывод, примененный к территории Сихотэ-Алинского заповедника, находит свое применение и в этом случае: строгой зависимости в накоплении или рассеянии химических элементов между всеми компонентами природной среды не существует. Например, накопление Cd в организме оленя ярко выражено, в почве оно значительно ниже, в поверхностных водах Кк для Cd около 1, а в надземной части осок и вовсе составляет менее 0,001. А относительно высокое содержание Sn в почве подкрепляется еще большим его показателем в организме благородного оленя, но никак не подтверждается в поверхностных водах и осоках. Тем не менее, нельзя не отметить высокие Кк Au в организме оленя и осоках при отсутствии его накопления в почве, что говорит о том, что биологические объекты могут служить лучшим индикатором для Au.

Поскольку млекопитающие на территории национального парка также подвержены феномену геофагии ниже приводятся кривые распределения РЗЭ в различных средах (рисунок 6.6).

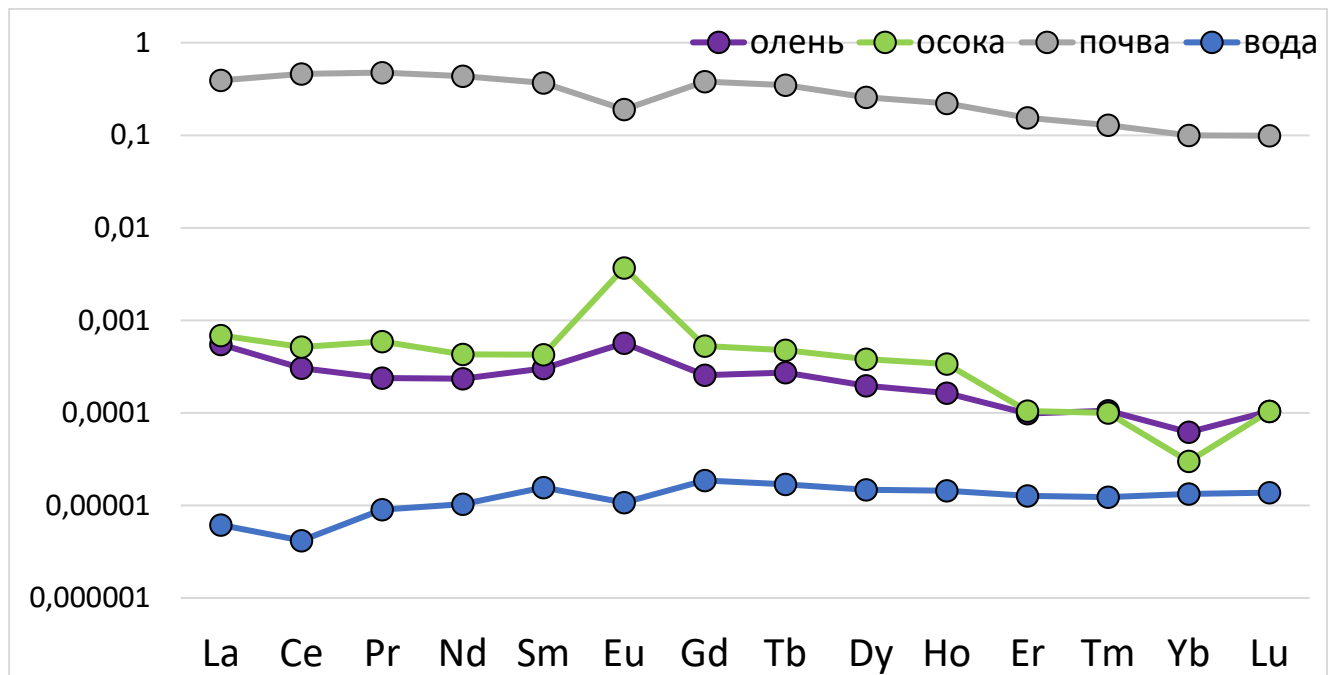


Рисунок 6.6 – Кривые распределения редкоземельных элементов в изученных средах на территории национального парка «Зов тигра», нормированные на NASC (McLennan, 1989)

Относительно распределения РЗЭ в компонентах природной среды Сихотэ-Алинского заповедника в распределении РЗЭ на территории «Зова тигра» есть несколько отличий: отрицательная Eu-аномалия в почвах здесь более выражена, а Eu максимум в организме оленя, наоборот, выражен слабее; в организме оленя менее значительно отображается нарушение закона Оддо-Гаркинса; содержание РЗЭ в осоках и организме оленя значительно ближе друг к другу, а нормализованное содержание Yb в организме оленя даже выше, чем в осоках; тенденция к возрастанию нормализованного содержания РЗЭ с возрастанием атомной массы менее заметна.

6.3 Сравнительная характеристика концентрирования химических элементов в организме благородных оленей охраняемых территорий Приморского края

Для сравнения элементного состава организма благородных оленей с двух изучаемых особо охраняемых территорий, использованы медианные содержания химических элементов в них (рисунок 6.7). Для более полного анализа также применено ранее предложенное среднее по организму млекопитающих Сибири и Дальнего Востока.

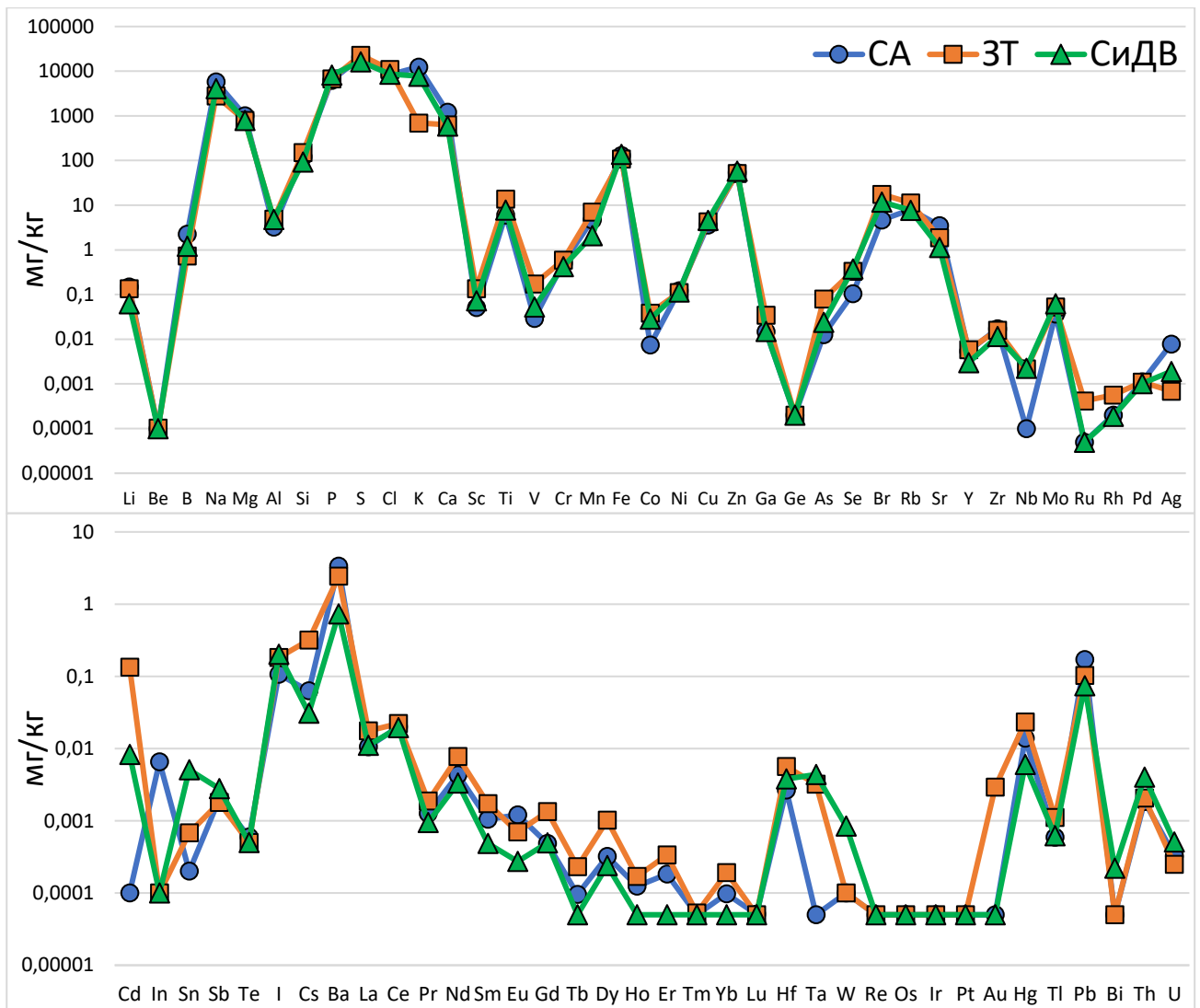


Рисунок 6.7 – Сравнение медианных концентраций химических элементов в организме благородных оленей с территорий изучаемых охраняемых территорий с ранее установленным средним для млекопитающих Сибири и Дальнего Востока, мг/кг сухого вещества

Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра», СиДВ – Сибирь и Дальний Восток

При введении среднего показателя содержания химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока в качестве показателя условной нормы можно сделать следующие выводы: территории обеих охраняемых территорий, что, по-видимому, характеризует территорию Приморского края в целом, имеют выраженную редкоземельную специфику относительно общего показателя, помимо РЗЭ на их территориях также аккумулируются Li, S, Y, Zr, Cs, Ba, Hg и Pb. Содержания Sn, W, Bi, Th и U, наоборот ниже показателя по Сибири и Дальнему Востоку. На территории Сихотэ-Алинского заповедника в большей степени накапливаются Na, K, Ag, In, а содержания Co, Se, Nb и Ta также ниже общего показателя. На территории национального парка «Зов тигра» аккумулируются Ti, As, Br, Rb,

Ru, Rh, Cd, Hf, Au, а содержание Ag ниже значений для млекопитающих Сибири и Дальнего Востока.

Статистически значимые различия между содержанием химических элементов в организме изучаемых благородных оленей приведены в таблице 6.5. Подтверждается существенная разница в содержании макроэлементов в двух организмах – Na, Mg и K в большей степени накапливаются в организме самки оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника. В то же время широкий спектр микро- и ультрамикроэлементов обладает повышенными значениями в организме самца оленя из «Зова тигра».

Таблица 6.5 – Непараметрический критерий Манна-Уитни для химических элементов в организме благородных оленей с охраняемых территорий Приморского края

Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.	Элемент	р-уров.
B	0,005	Ga	0,01	In	0,00000003
Na	0,002	As	0,00001	I	0,04
Mg	0,04	Se	0,001	Cs	0,000003
K	0,0001	Br	0,0001	Ta	0,003
Sc	0,0003	Rb	0,03	Re	0,02
Ti	0,01	Nb	0,001	Ir	0,01
V	0,01	Ru	0,02	Pt	0,01
Co	0,0002	Cd	0,000000002	Au	0,001

Примечание. Светло-голубым цветом выделены элементы, медианное содержание которых выше в пробах поверхностных вод с территории Сихотэ-Алинского заповедника, светло-оранжевым – с территории национального парка «Зов тигра».

Как для почв и поверхностных вод концентрации большинства химических элементов выше на территории национального парка «Зов тигра». Единственным исключением являются осоки, в большей степени накапливающие ряд химических элементов на территории Сихотэ-Алинского заповедника. Во всех изученных компонентах природной среды достоверно отличаются содержания – Na. В каждом изученном объекте его содержание выше на территории Сихотэ-Алинского заповедника. Концентрации K, Br, Cd, In и Pt (Br, In и Pt не измерялись в поверхностных водах) также всегда различны, но на разных территориях преобладают в разных компонентах. Например, содержание K выше на территории «Зова тигра» в почвах, осоке и поверхностных водах, но ниже в организме благородного оленя. Содержания Ni, Rb и Cs достоверно отличаются в трех изученных объектах, и всегда в большем количестве находятся на территории «Зова тигра».

При построении геохимических рядов также использовалось ранее определенное референтное содержание химических элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока (таблица 6.6). Полученные ряды демонстрируют, что использование

показателей биологически близкого к изучаемым объекта позволяет более подробно и достоверно изучать накопление химических элементов.

Таблица 6.6 – Геохимические ряды химических элементов в организме благородных оленей с охраняемых территорий Приморского края

Территория	Ряды относительно среднего для сравниваемых территорий	Ряды относительно среднего содержания по Сибири и Дальнему Востоку
Сихотэ-Алинский заповедник	In ₅₃ - K _{1,6} -Ca _{1,6} -B _{1,4} - Na _{1,4} -Ba _{1,4} - Eu _{1,3} - Ag _{1,3} -Mg _{1,2} - Pb _{1,2} -Te _{1,2} -Sr _{1,2} -Ni _{1,1} -Sb _{1,1} -Li _{1,1}	In ₆₅ -Ba _{4,6} - Eu _{4,4} - Ag _{4,1} -Er _{3,7} -Sr _{3,1} -Ho _{2,5} -Li _{2,4} - Pb _{2,3} - Hg _{2,3} -Mn _{2,3} -Sm _{2,1} -Cs ₂ -Ca ₂ -Yb _{1,9} -Tb _{1,9} -B _{1,9} -Y _{1,8} - K _{1,6} -Zr _{1,5} - Na _{1,4}
Национальный парк «Зов тигра»	Au ₅₉ -Nb ₂₂ -Ta ₁₀ - Cd ₁₀ - Ru _{8,4} -V _{4,1} -Sn _{3,4} - As _{3,2} - Cs ₃ -Se _{2,6} -Br _{2,3} -Sc ₂ -Ti _{1,9} -Ga _{1,8} -Co _{1,7} -Tl _{1,6} -Sm _{1,6} -Hf _{1,5} -Rh _{1,4} -I _{1,4} - Hg _{1,4} -Er _{1,3} -Dy _{1,3} -Yb _{1,3} -La _{1,3} -Nd _{1,2} -Pr _{1,2} -Cr _{1,2} -Al _{1,2} -Mo _{1,2} -Si _{1,2} -Rb _{1,1} -Cl _{1,1} -Ho _{1,1} -S _{1,1} -Y _{1,1} -Gd _{1,1} -Tm _{1,1}	Au ₅₉ - Cd ₁₆ - Cs ₁₀ - Ru _{8,4} -Er _{6,7} -Tb _{4,6} -Dy _{4,3} - Hg _{3,9} -Yb _{3,8} -Sm _{3,5} -Ho _{3,4} -Mn _{3,4} - As _{3,3} -Ba _{3,3} -V _{3,3} -Rh ₃ -Gd _{2,7} -Eu _{2,6} -Nd _{2,3} -Ga _{2,3} -Li _{2,2} -Pr ₂ -Y _{1,9} -Sc _{1,9} -Tl _{1,8} -Ti _{1,7} -Sr _{1,6} -Si _{1,6} -La _{1,6} -Hf _{1,5} -Br _{1,5} -Rb _{1,5}

Примечание. Жирным шрифтом выделены элементы, ранее выделенные в таблицах 6.2 и 6.4.

Относительные геохимические ряды, составленные по среднему содержанию химических элементов на двух территориях, дают представление об относительной специфике двух объектов, но получаемые данные подвержены искажениям и не всегда отражают действительность. Например, крайне высокая степень накопления In в организме самки оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника подтверждается и при рассмотрении геохимического ряда, составленного по Кк, рассчитанным по среднему содержанию в организме млекопитающих Сибири и Дальнего Востока. В то же время высокий Кк Nb (22) в организме самца оленя с территории «Зова тигра», не находит отражения в других построенных рядах, что говорит скорее о крайне низком содержании Nb в организме Сихотэ-Алинского оленя. Подобный вывод подтверждается данными, приведенными в работе выше.

Наиболее достоверную и полную информацию предоставляют геохимические ряды, составленные по Кк относительно среднего содержания элементов в организме млекопитающих Сибири и Дальнему Востоку. Они демонстрируют как редкоземельную специфику изучаемых особо охраняемых территорий, так и их локальные различия, такие как выраженное накопление In в организме Сихотэ-Алинского оленя, а также Ba, Ag, Sr, Li, Pb, Ca, B, K. В организме же благородного оленя из «Зова тигра» помимо аномального накопления Au отмечаются высокие Кк для Cd, Cs, Ru, As, V и др.

Для установления локальной специфики накопления РЗЭ построены диаграммы тройных отношений содержаний различных групп РЗЭ (рисунок 6.8).

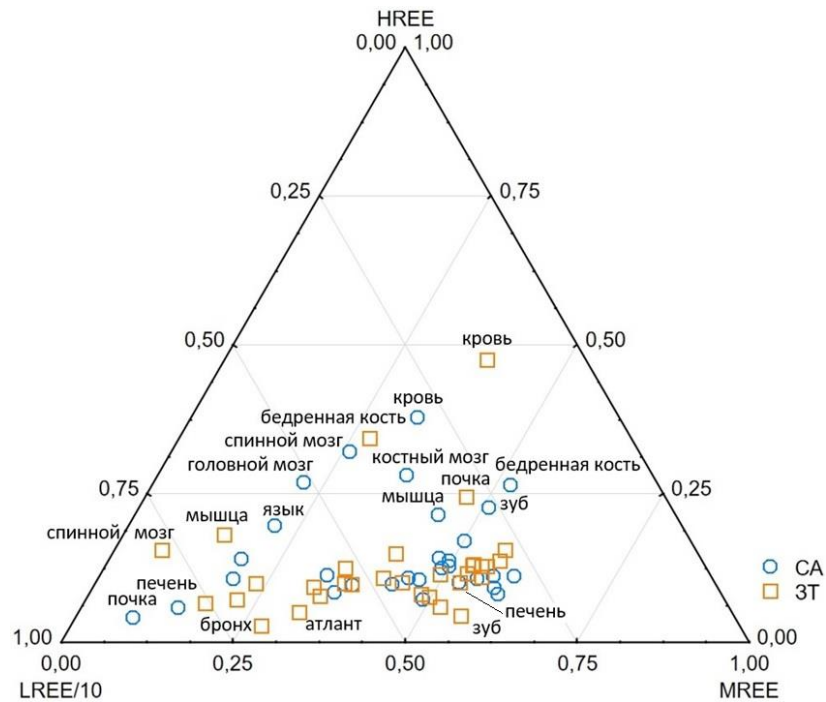


Рисунок 6.8 – Тройная диаграмма соотношения групп редкоземельных элементов в организме благородных оленей охраняемых территорий Приморского края

Примечание: LREE/10 – легкие РЗЭ с уменьшенными на один порядок концентрациями, MREE – средние РЗЭ, HREE – тяжелые РЗЭ; СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра»

Установлено, что тканью, в которой баланс РЗЭ в наибольшей степени смещен в сторону накопления ТРЗЭ, является кровь, однако причиной этого является в целом низкое содержание РЗЭ в крови. То же верно и для баланса РЗЭ в бедренной кости. Тем не менее, из диаграммы следует, что организм оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника в среднем в большей степени тяготеет к относительному накоплению РЗЭ тяжелой группы, что хорошо соотносится с ранее полученными результатами по породам, поверхностным водам и растительности этой территории (Panichev et al., 2021). Также, при относительной общности соотношения РЗЭ в органах пищеварительной системы, обращает на себя внимание различие в балансе РЗЭ в ключевых индикаторных органах – печени и почках. В случае оленя с территории «Зова тигра» содержание ЛРЗЭ в почках и печени значительно снижено по сравнению с Сихотэ-Алинским оленем, что приводит к значительной разнице в балансе РЗЭ в сторону СРЗЭ и ТРЗЭ в этих органах.

Поскольку ранее в работе выявлено разное поведение Eu в костной ткани двух животных, дополнительно была построена тройная диаграмма отношений Eu с типичными представителями других групп РЗЭ – La и Yb (рисунок 6.9).

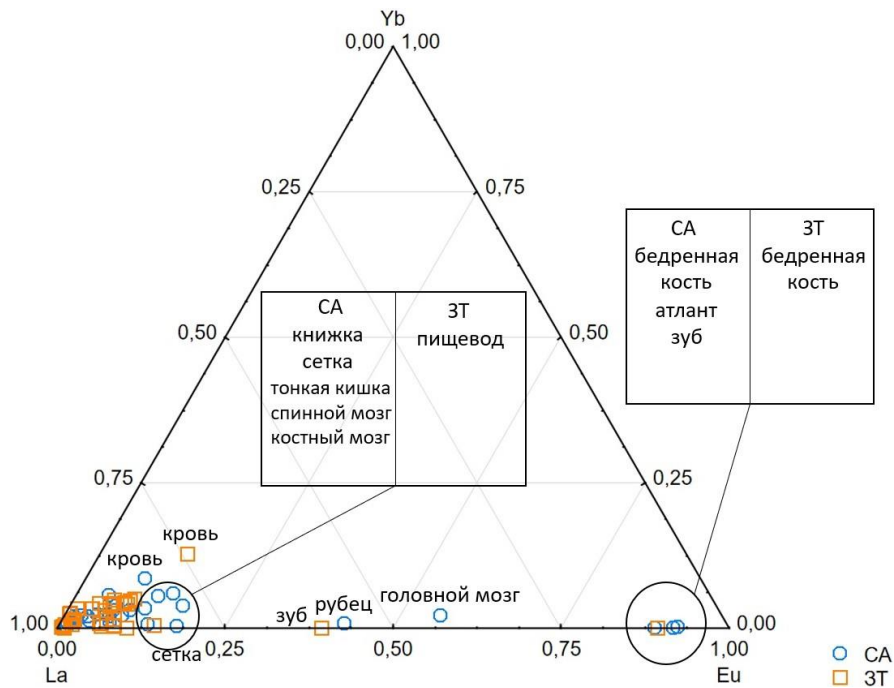


Рисунок 6.9 – Тройная диаграмма соотношения La-Eu-Yb в организме благородных оленей охраняемых территорий Приморского края

Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра»

Костная ткань организма оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника является ярко выраженным концентратором Eu, в то время как в организме оленя из «Зова тигра» накопление Eu на схожем уровне только в бедренной кости, а в зубе и атланте существенно ниже. Кроме того, в некоторых других органах и тканях Сихотэ-Алинского оленя также наблюдается смещение баланса в сторону Eu (например, в головном мозге), несмотря на то, что в абсолютном выражении Eu в больших количествах содержится в почвах и поверхностных водах национального парка «Зов тигра», а в органах покровной и пищеварительной систем двух организмов концентрации Eu приблизительно равны.

Для выявления особенностей костной ткани изученных животных рассчитано отношение Ca/P (рисунок 6.10). В нормальных условиях оно составляет около 2 (Кораго, 1992). Как следует из графика, отношение Ca/P во всех пробах костной ткани оленя из Сихотэ-Алинского заповедника не отличается от принятой в литературе нормы. В пробах костной ткани оленя с территории национального парка «Зов тигра» же наблюдается дисбаланс этого отношения, как в сторону уменьшения в случае атланта и бедренной кости, так и в сторону увеличения в случае пробы зуба. Подобная информация может служить основанием для того, чтобы считать, что в нормальных условиях костная ткань благородных оленей является концентратором Eu, в то время как на территории национального парка «Зов тигра» могут существовать условия, нарушающие баланс макро- и микроэлементов в костной ткани. В пользу подобного предположения говорят современные исследования, подтверждающие роль Eu в остеогенезе в

качестве стимулятора роста остеобластов (молодых клеток костной ткани), а также потенциал комплексов Eu для лечения остеопорозов (снижение плотности костей) (Wu et al., 2016; Suresh, Kaarthikeyan, 2024). Тем не менее, данные утверждения являются предварительными и требуют дальнейшей проработки, в том числе с изучением металлоорганических форм.

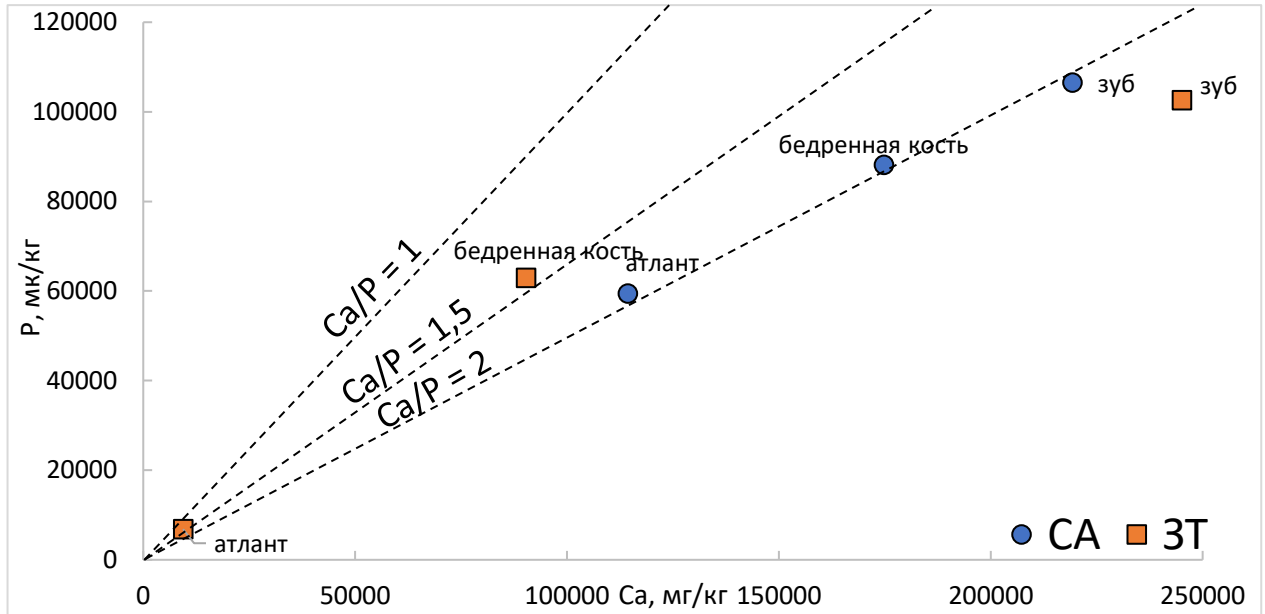


Рисунок 6.10 – Соотношение Ca/P в костной ткани благородных оленей охраняемых территорий Приморского края

Примечание. CA – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра»

В дополнение к геохимическим рядам, построенным по Кк, также были построены ряды по КБН в двух вариациях. «Классический» вариант КБН, рассчитанный в системе «почва-животное», представлен в таблице 6.7. Химические элементы, повторяющиеся в рядах на разных территориях, можно назвать биофильными. Гораздо больший интерес представляют уникальные элементы. Благодаря вышепредставленным данным, можно говорить о причинах таких значений КБН для этих элементов. Так, содержания К, В и Си в почвах Сихотэ-Алинского заповедника относительно невелики по сравнению с почвенным кларком, а их же содержания в организме оленя выше средних по территории Сибири и Дальнего Востока. На территории национального парка «Зов тигра» содержания Au, Ru и Rh в почвах находятся на уровне предела обнаружения или близки к нему, в то время как в организме оленя они выше или гораздо выше средних.

Таблица 6.7 – Коэффициенты биологического накопления химических элементов в системе «почва-животное» (КБН>1)

Сихотэ-Алинский заповедник	Na ₁₆₅ -S ₃₁ -P ₂₉ - K ₁₃ - B _{3,7} -Br _{2,1} -Zn _{1,6} -Mg _{1,4} - Cu _{1,3}
Национальный парк «Зов тигра»	Na ₂₄₉ - Au ₅₉ -P ₁₉ -S ₁₃ - Ru _{8,4} -Br _{2,5} -Zn _{1,5} - Rh _{1,1}

Примечание. Жирным отмечены уникальные химические элементы.

Второй вариант КБН – «неклассический», рассчитанный в системе «растение-животное» (таблица 6.8). Здесь, по аналогии с первым вариантом КБН, наибольший интерес представляют уникальные химические элементы, поскольку встреченные в рядах обеих территорий элементы, скорее всего, отражают специфику их накопления в организме млекопитающих. В надземной части осок на территории Сихотэ-Алинского заповедника не накапливаются Pd, U, Te, а Ag, Cu накапливаются хуже, чем на территории «Зова тигра», в то время как в организме оленя концентрации большинства элементов из этого ряда выше. То же справедливо и для элементов из ряда по национальному парку «Зов тигра». Особенно явно это проявляется для Cd, который в осоках находится на уровне предела обнаружения методом ИСП-МС, но обладает аномальными значениями в организме оленя. Тем не менее, более точные выводы о том, является ли подобное поведение Cd (а также аномально низкие содержания К) в организме исследуемого самца оленя общим правилом для животных в «Зове тигра» или только отражением индивидуальных особенностей конкретной особи, позволят сделать только будущие исследования. Помимо прочего, следует отметить почти полное отсутствие Ru как в почвах, так и в осоках национального парка, но его наличие в организме благородного оленя. Также любопытен КБН Au. При концентрации Au в почвах на уровне предела обнаружения, в осоках оно аккумулируется уже на уровне литературных значений (Markert, 1992), а в организме благородного оленя уже более выражено.

Таблица 6.8 – Коэффициенты биологического накопления химических элементов в системе «растение-животное» (КБН>1)

Сихотэ-Алинский заповедник	In ₆₅ -Na ₄₄ -Se ₁₃ - Pd ₁₁ -U _{6,7} -P _{5,1} -S _{4,5} -Li _{4,1} -Ti ₄ - Ag _{3,2} -Hg _{2,5} -Zn _{2,5} - Fe _{2,3} -Cs _{1,4} -I _{1,3} - Te _{1,2} - Pb _{1,2} - Cu _{1,1} - Cr _{1,1}
Национальный парк «Зов тигра»	Cd ₁₃₄₀ -Na ₁₂₆ - Th ₄₁ -Se ₃₅ - Nb ₂₂ -Ti ₁₀ -Li _{8,5} - Ru _{8,4} -Cs _{7,7} - Br _{7,4} -P _{7,3} - S _{5,3} - Au _{4,1} - V _{3,8} - Sn _{3,4} - Ga ₃ -Co _{2,4} -Hg _{2,3} - Yb _{2,1} -I ₂ - As _{1,9} -Fe _{1,9} -Zn _{1,7} - Cl _{1,5} - Rh _{1,3} - Sc _{1,3} - Tm _{1,1}

Примечание. Жирным отмечены уникальные химические элементы.

Наиболее полная картина распределения химических элементов во всех исследованных объектах двух территорий приведена на рисунке 6.11. Большинство химических элементов в наибольших количествах содержится в почвах, за исключением нескольких биофильных структурообразующих элементов – Na, P, S, K, а также в случае территории «Зова тигра» – Zn и Вг в организме благородного оленя, и, что более важно, Au в организме благородного оленя и осоке. За редкими исключениями содержания химических элементов оказываются выше в

компонентах природной среды на территории «Зова тигра», за исключением надземной части осок, где накопление элементов смещается в сторону Сихотэ-Алинского заповедника.

В целом, в одинаковых средах на разных территориях химические элементы чаще распределяются схожим образом, однако в каждой из них существуют различия для тех или иных элементов. Например, в почвах наблюдаются некоторые различия в накоплении платиноидов, в надземной части осок – радиоактивных Th и U, в поверхностных водах – ряда РЗЭ, в организме благородного оленя – K, Ag, Cd, In, Eu, Au и некоторых других химических элементов.

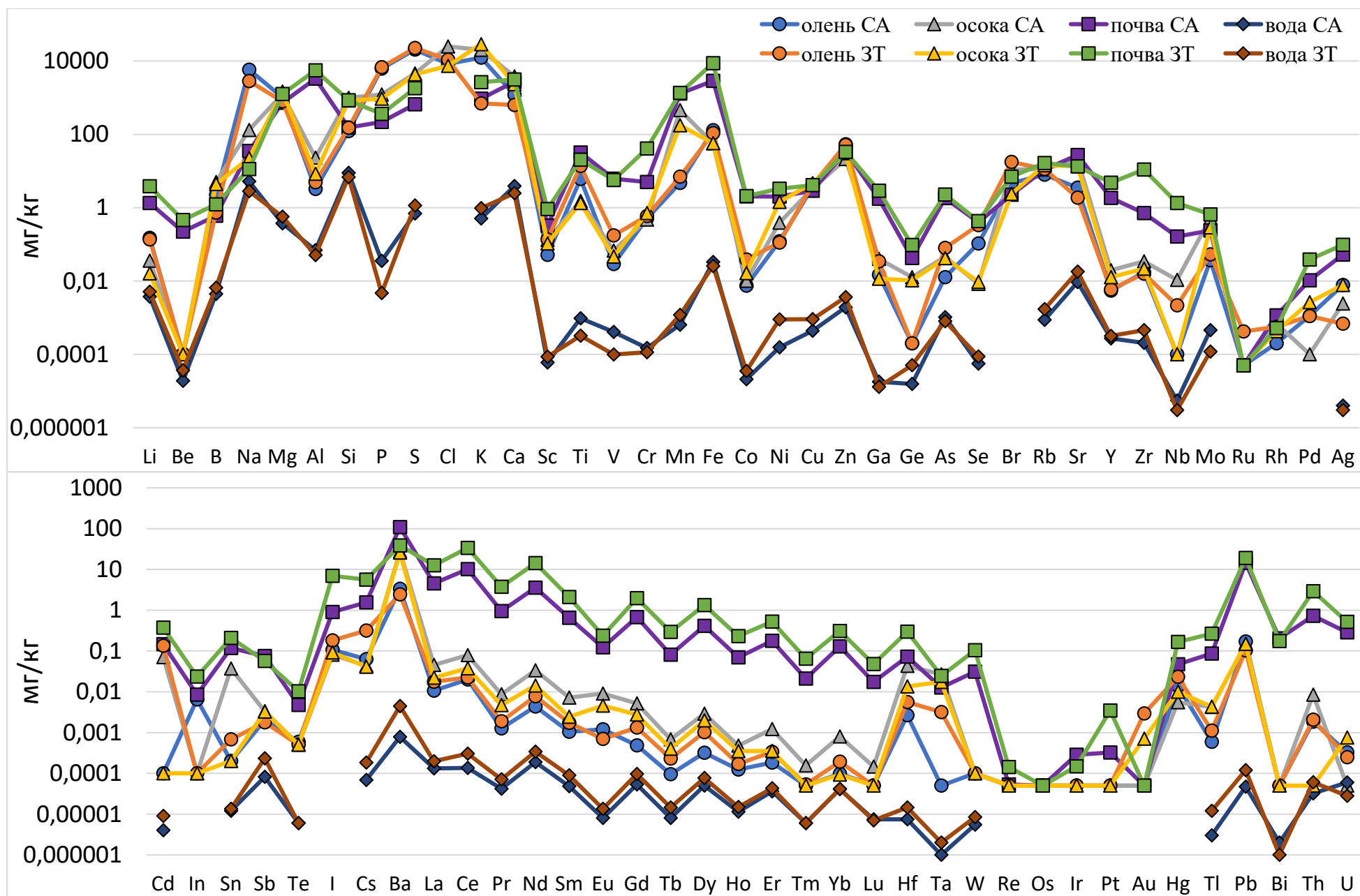


Рисунок 6.11 – Медианные значения химических элементов во всех изученных средах охраняемых территорий Приморского края

Таким образом, детальное изучение элементного состава организма благородных оленей с изучаемых территорий позволяет говорить о том, что:

1. В организме благородного оленя с территории Сихотэ-Алинского заповедника подтверждается общая территориальная тенденция к повышенному накоплению Na и тяжелой группы РЗЭ, а также присутствует уникальная аномалия, связанная с гиперконцентрацией In, не отмечающаяся для других исследованных компонентов природной среды;

2. В организме благородного оленя с территории национального парка «Зов тигра» также подтверждается общетерриториальная тенденция (за исключением растений Carex) к повышенному накоплению широкого спектра химических элементов, отражающих дифференцированную металлогеническую обстановку;

3. Установлено, что элементный состав организма благородного оленя может служить индикатором конкретных рудных процессов, что подтверждается крайне высоким накоплением As, Cd, Hg, Cs, Au и платиноидов (Ru, Ir, Pt, Pd) в организме оленя, в том числе наиболее защищенных от геохимического воздействия органах, из «Зова тигра», и накоплением Ag и Pb в организме оленя из Сихотэ-Алинского заповедника;

4. Обнаружено потенциально вредоносное воздействие металлогенической обстановки в национальном парке «Зов тигра», связанное с повышенным накоплением широкого спектра тяжелых металлов в критических органах-концентраторах (например, почки) и, вероятно, связанным с этим отсутствием поступления важных микроэлементов (например, Eu) в костную ткань, приводящим к нарушению формирования элементного состава костей и в частности баланса Ca и P.

7 ИНДИКАТОРНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОМПОНЕНТАХ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ОХРАНЯЕМЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Применение индикаторных геохимических отношений химических элементов широко распространено в геохимии и связанных с ней отраслях наук для решения широкого спектра задач от определения специфики формирования горных пород (Скляров и др., 2001) до оценки геохимических особенностей компонентов природной среды (Рихванов и др., 2021) и районирования территорий по различным показателям (Юсупов и др., 2016).

В данной работе индикаторные отношения используются для установления геохимических специализаций изучаемых территорий. Помимо классического Th/U отношения (Рихванов, 2002) выбраны также те отношения химических элементов, которые в значительной степени отличаются в разных компонентах природной среды Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра» и одновременно с этим подчёркивают рудную специфику этих территорий. Такими отношениями выбраны Au/Ag и Bi/Au, а для поверхностных вод, в которых содержание Au не определялось, выбрано Pb/Ag отношение. В качестве литературных значений используются ранее задействованные показатели: для почв – кларк верхней континентальной коры (Григорьев, 2003), для осок – референтное растение (Markert, 1992), для поверхностных вод – среднемировые значения для речных вод (Gaillardet et al., 2003), для благородных оленей – ранее установленное референтное значение для млекопитающих Сибири и Дальнего Востока.

Одним из самых распространённых и надёжных индикаторов, используемых для геохимической типизации в экзогенных условиях, а также в низкотемпературных флюидоводных системах является Th/U отношение (Рихванов, 2017). Территориальное разделение проб, а именно преобладание Th на территории «Зова тигра», где, согласно литературным данным, активно циркулировали низкотемпературные гидротермальные растворы (Середин, 1991), отмечается для всех компонентов природной среды за исключением осок рода *Carex* (рисунок 7.1). Так, в почвах медианное значение Th/U отношения составляет 2,5 в Сихотэ-Алинском заповеднике и 5,5 на территории «Зова тигра», в поверхностных водах – 0,5 и 2 соответственно, в организме благородных оленей – 6,5 и 10. В растениях *Carex* ситуация меняется на противоположную, что уже было выявлено ранее при рассмотрении этих и ряда других химических элементов.

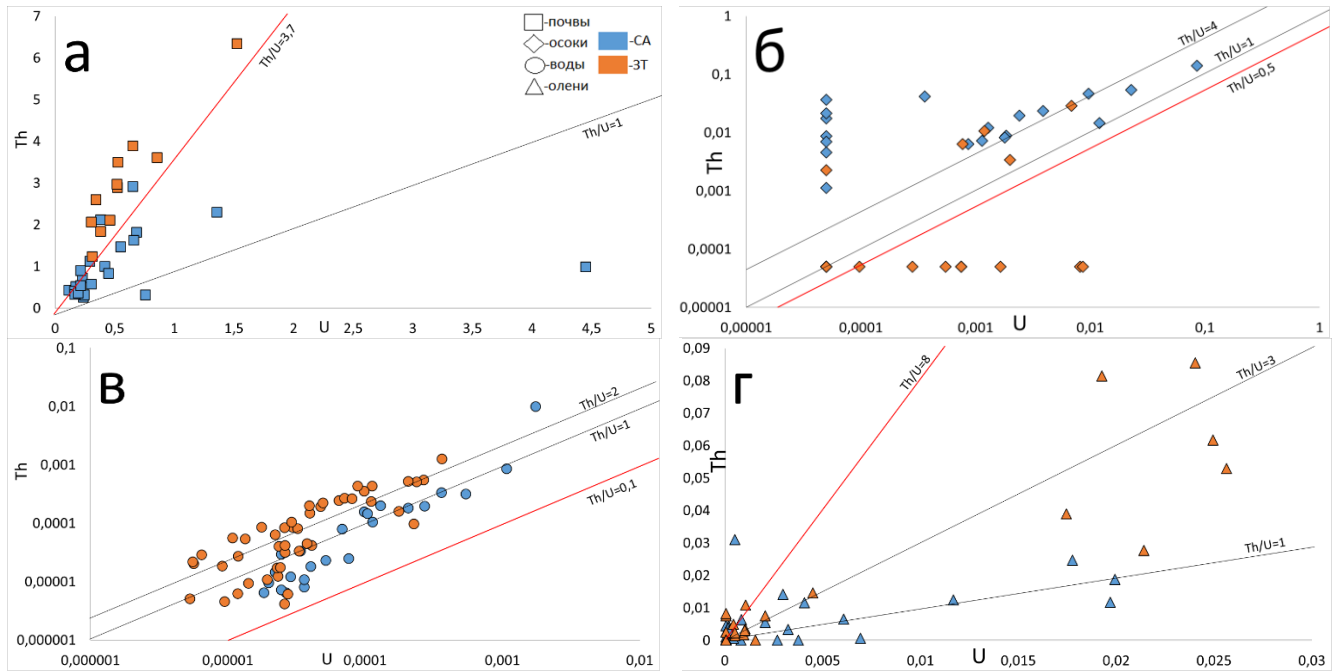


Рисунок 7.1 – Th/U отношение в компонентах природной среды изучаемых территорий
Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра»; а – почвы, б – растения рода Carex, в – поверхностные воды, г – благородные олени; красные линии проведены согласно использованным литературным данным для каждого компонента.

Медианные значения Th/U отношения по каждому исследованному компоненту сравнивались с генерализованной схемой радиогеохимических характеристик объектов геосферных оболочек Л.П. Рихванова (рисунок 7.2) Наиболее хорошо в общую схему вписываются отношения Th/U почв Сихотэ-Алинского заповедника ($Th/U=5,5$) и национального парка «Зов тигра» ($Th/U=2,5$). Ближайшими объектами к ним оказываются валовый состав континентальной коры, породы тоналит-трондьемитовой формации и основные породы. Остальные исследованные объекты обладают пониженными содержаниями Th и U относительно схемы, но при рассмотрении отношения Th к U также встраиваются в общий ряд объектов за исключением осок (*Carex*) в Сихотэ-Алинском заповеднике ($Th/U \approx 200$). Пары остальных изученных компонентов двух территорий отличаются по Th/U отношению приблизительно одинаково в 1,5-4 раза в большую сторону на территории «Зова тигра».

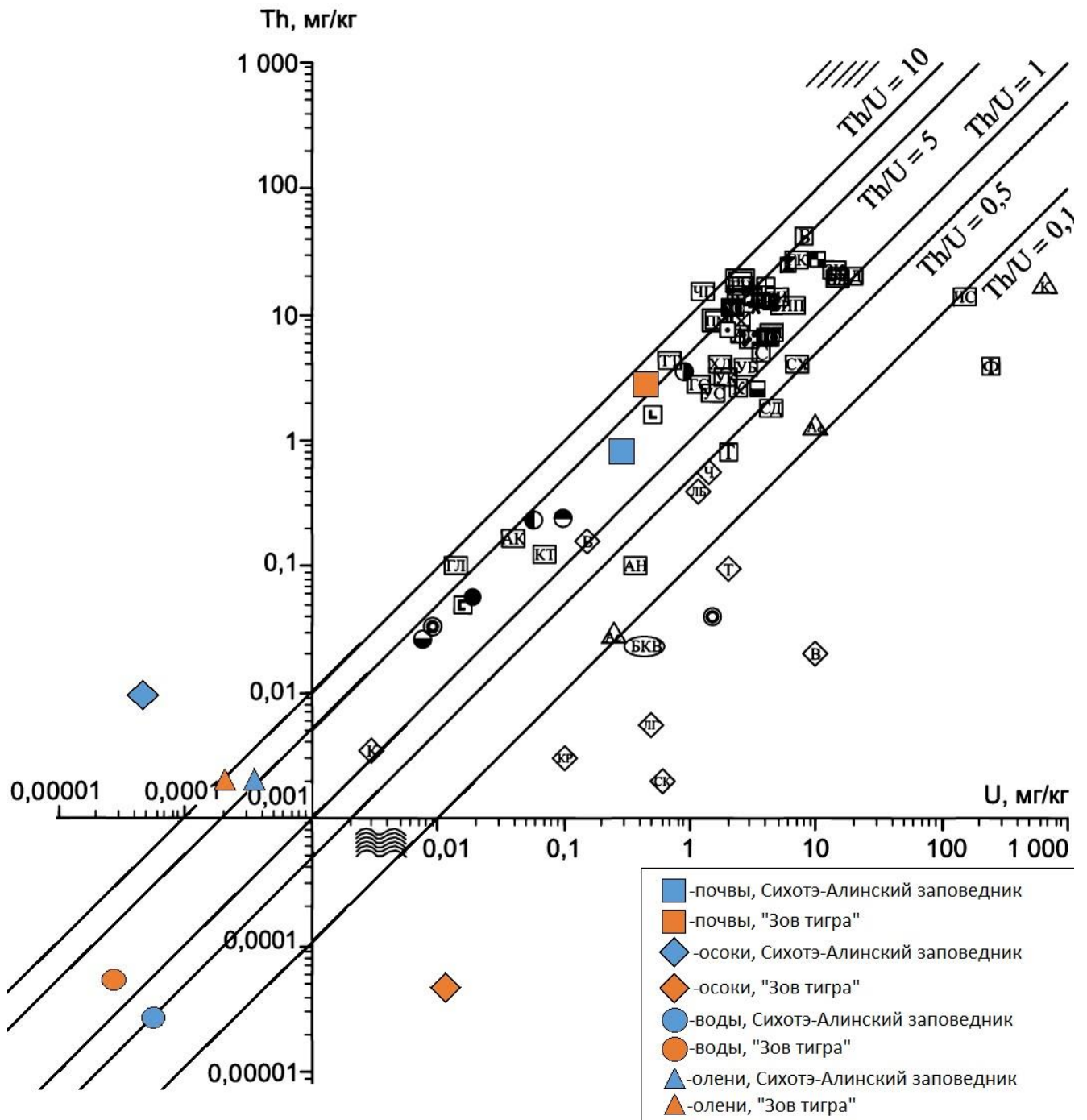


Рисунок 7.2 – Генерализованная схема радиогеохимических характеристик объектов геосферных оболочек (Рихванов, 2009) с дополнениями автора

- ☉ – Солнечная система
- – Земля
- ☾ – Луна
- – Хондриты
- – Валовый состав континентальной коры
- – Океаническая кора
- – Основные породы
- – Ультраосновные породы
- – Породы среднего состава (диориты)
- ▣ – Породы кислого состава (граниты)
- ⊠ – Гранодиориты
- ▣ – Сланцы обыкновенные
- ▣ – Алмазоносные кимберлиты, Африка
- ▣ – Глины
- * – Пылеаэрозольные выпадения
- ⊖ – Вода оз. Байкал
- ~ – Вода морская
- ◆ – Кораллы, южная часть Тихого океана
- ▣ – Породы чарнокит-гранулитовой формации
- ▣ – Породы тоналит-трондьемитовой формации
- ▣ – Гнейсы биотитовые
- ▣ – Щелочные граниты
- ▣ – Агпайтовые нефелиновые сиениты
- ▣ – Карбонатные породы
- ▣ – Пески прибрежные
- ▣ – Бокситы
- ▣ – Галит
- ▣ – Ангидрит
- ▣ – Красные глубоководные глины (ТО – Тихий океан; АО – Атлантический)
- ▣ – Биогенные илы Тихого океана
- ◆ – Зола черники, юг Сибири
- ◆ – Зола лабазника, юг Сибири
- ▣ – Коматииты зелено-каменных поясов Сибири
- ▣ – Асфальтены нефтей
- ▣ – Асфальтиты нефтей
- ▣ – Керогены нефтей
- //// – Поле реализации монацитовых пляжных песков
- – Солевые отложения (накись) из питьевых вод населенных пунктов
- ▣ – Почвы юга Западной Сибири
- ▣ – Почвы Мира
- ▣ – Лессы Китая
- ▣ – Уголь Сибири
- ▣ – Уголь каменный
- ▣ – Уголь бурый
- ▣ – Торф погребенный (зольность 40%), юга Сибири
- ▣ – Торф юга Сибири
- ▣ – Зола каменных углей
- ▣ – Зола бурых углей
- ▣ – Гипс
- ▣ – Фосфориты
- ▣ – Черные сланцы
- ▣ – Глубоководные современные донные отложения оз. Байкал
- ▣ – Пелит-диатомовые илы оз. Байкал
- ▣ – Алевропелитовые илы оз. Байкал
- ▣ – Донные отложения устья рек оз. Байкал
- ▣ – Донные отложения оз. Телецкого, Алтай
- ▣ – Донные отложения содовых озер, Алтай
- ▣ – Донные отложения сульфатно-хлоридовых озер, Алтай
- ▣ – Донные отложения хлоридных озер, Алтай
- ▣ – Глубоководные Fe-Mn конкреции дна Тихого океана
- ▣ – Сапропель, юг Томской области
- ◆ – Плазма крови человека, юг Сибири
- ◆ – Скорлупа дроздов, юг Сибири
- ◆ – Зола травянистой растительности, юг Сибири
- ◆ – Остромордая лягушка, юг Томской области
- ◆ – Волосы детей, юг Сибири

Рисунок 7.3 – Условные обозначения к рисунку 7.2 (Рихванов, 2009)

С учётом ранее установленной специфики территорий интерес представляет Au/Ag отношение (рисунок 7.4), применяемое, например, для типизации эпипермальных Ag-Au

месторождений (Sharovalova et al., 2024). Чаще всего Au было обнаружено в концентрациях, превышающих предел обнаружения метода ИСП-МС в биологических компонентах природной среды «Зова тигра». Содержание таких проб в осоках «Зова тигра» составило 53% от общей выборки (медианное значение $Au/Ag = 0,07$), в то время как в осоках Сихотэ-Алинского заповедника всего 4% (одна проба) (медианное значение $Au/Ag = 0,025$). В организме благородного оленя – 62% против 28% соответственно, в то время как для Ag таких проб 50% и 78%. Медианные значения Au/Ag составили 4,3 и 0,005 соответственно. В почвах двух территорий, только в одной пробе, отобранной на территории Милоградовского потенциального Zn-Pb-Au узла, зафиксировано содержание Au выше предела обнаружения, Au/Ag отношение для нее составило 0,32. В целом, Au/Ag отношение чаще стремится к более высоким значениям на территории «Зова тигра», что может свидетельствовать о разности процессов Ag-Au оруденения на изучаемых территориях.

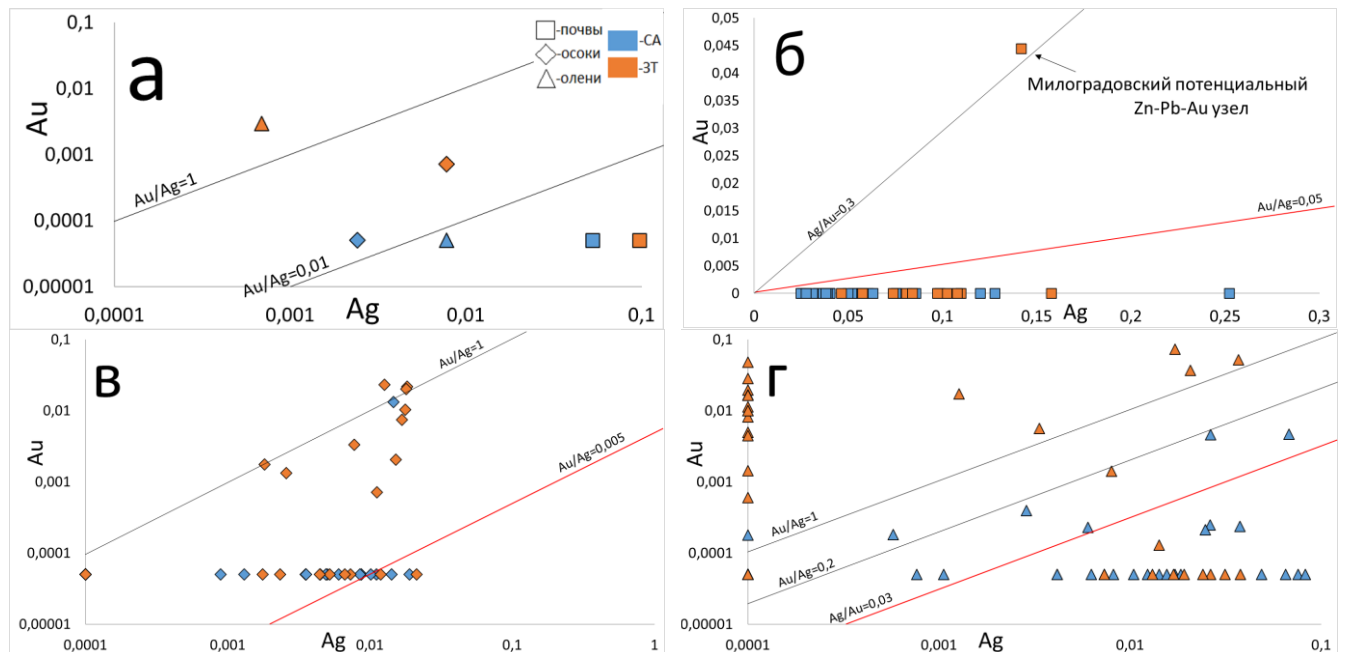


Рисунок 7.4 – Au/Ag отношение в компонентах природной среды изучаемых территорий
 Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра»; а – медианы всех компонентов, б – почвы, в – растения рода *Carex*, г – благородные олени; красные линии проведены согласно использованным литературным данным для каждого компонента.

Схожее распределение проб наблюдается и при рассмотрении Bi/Au отношения (рисунок 7.5), что соответствует ранее рассмотренной металлогении двух территорий. Bi – спутник Au, по содержаниям которого можно прогнозировать Au оруденения (Хвощевская, 2003), а их отношение используется в современной науке в качестве поискового критерия рудных тел с различным типом минерализации (Vasilopoulos et al., 2021).

В значительной степени разность геологических условий и эколого-геохимических обстановок Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра» отражает отношение Bi/Au в пробах осок (*Carex*) и организме благородных оленей, где при приблизительно равных содержаниях Bi отношение Bi/Au снижается за счёт повышенных концентраций Au . В осоках «Зова тигра» медианное значение Bi/Au составило 0,07, в то время как по литературным данным оно равняется 10 (по Markert, 1992). В организме благородного оленя – 0,02, при значении 4,5 для млекопитающих Сибири и Дальнего Востока. В пробах почв специфика ярко выражается только в пробе, отобранной на территории Милоградовского потенциального Zn-Pb-Au узла ($\text{Bi}/\text{Au} = 2,9$ при литературном показателе 50 (по Григорьев, 2003)), также, как и при рассмотрении Au/Ag отношения в почвах (рисунок 7.4(б)).

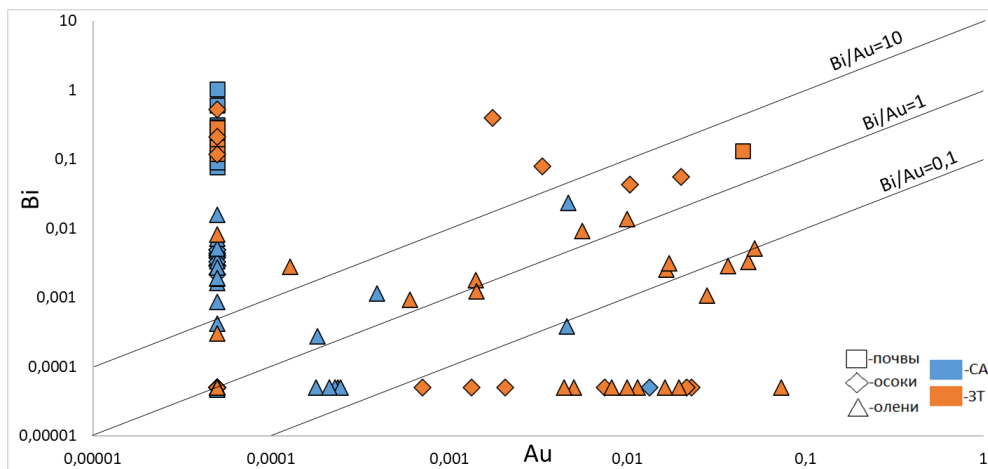


Рисунок 7.5 – Bi/Au отношение в компонентах природной среды изучаемых территорий

Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра».

Au/Ag и Bi/Au отношения в поверхностных водах не установлены, поскольку содержание Au в них не определялось. Тем не менее, отношение Pb/Ag , также используемое в качестве показателя, по которому может определяться тип руд цветных металлов (Amcoff et. al., 1985), в поверхностных водах демонстрирует существенную разницу в водах изучаемых территорий (рисунок 7.6), причем условная граница пролегает по среднемировым данным ($\text{Pb}/\text{Ag} = 20$) (по Gaillardet et al., 2003). Медианные значения Pb/Ag отношения составили 12 на территории Сихотэ Алинского заповедника и 33 в поверхностных водах «Зова тигра».

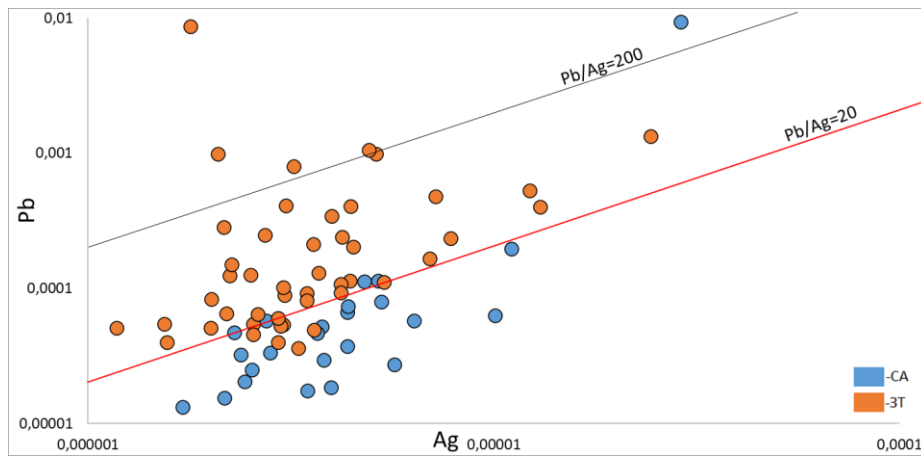


Рисунок 7.6 – Pb/Ag отношение в поверхностных водах изучаемых территорий

Примечание. СА – Сихотэ-Алинский заповедник, ЗТ – национальный парк «Зов тигра»; красная линия проведена согласно литературным данным (Gaillardet et al., 2003)

Таким образом, при рассмотрении индикаторных геохимических отношений химических элементов в компонентах природной среды изучаемых территорий установлено, что:

1. Использование индикаторных отношений Th/U, Au/Ag, Bi/Au и Pb/Ag позволило выявить существенные различия между геохимическими обстановками Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра»;

2. Аномальное различие Th/U отношения в пробах осок между двумя территориями требует дальнейшего изучения;

3. Территория «Зова тигра» демонстрирует более высокое содержание Au и, соответственно, более высокие значения Au/Ag отношения и более низкие Bi/Au, что может свидетельствовать о разной специфике Ag-Au оруденения на изучаемых территориях, что косвенно подтверждается показателями Pb/Ag отношения в поверхностных водах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная работа позволила выявить геохимическую специфику компонентов природной среды (почв, растений, поверхностных вод, организма благородного оленя) на территориях Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра». Также установлены референтные значения химических элементов в органах и тканях млекопитающих Сибири и Дальнего Востока, которые могут использоваться в качестве ориентировочных показателей в исследованиях, касающихся изучения живых организмов, включая человека. Для охраняемых территорий Приморского края установлены некоторые закономерности биогеохимической миграции в трофических цепях, включая почвы, воды, растения и животных. Было прослежено влияние эколого-геохимических обстановок двух территорий (Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра») по содержанию химических элементов в комплексе компонентов природной среды и установлена индикаторная роль органов и тканей благородных оленей. Выявленный на территории «Зова тигра» спектр химических элементов в комплексе компонентов природной среды – почве, водах и растениях, включающих Zn, Cu, Cd, Ge, Hg, Cs, Ni, W и благородные металлы (Au, Ag, Pd, Pt), соотносится с общими представлениями о металлогении этого района, расположенного в пределах Минерального Au-Pb-Zn и Фурмановского Zn-Pb-W-Sn рудных районов, а также Берёзовского угольного узла и потенциального Милоградовского Zn-Pb-Au рудного узла. В органах и тканях животных этой территории данная специализация отражается в виде концентрирования платиноидов и As, Cd, Hg, Cs, Au, что свидетельствует о большей чувствительности живых объектов и реакции на накопление не столько основных, сколько сопутствующих элементов. Характерными элементами для территории Сихотэ-Алинского заповедника, установленными для изученного комплекса сред, являются Eu, Ag и Pb, отражающие редкоземельную специфику территории и особенности местных сульфидных месторождений серебра. Организм животных данной территории больше реагирует концентрированием средней и тяжелой подгруппы редкоземельных элементов, что весьма важно для прогнозирования не только эколого – геохимических условий среды, но и возможных эндемий животных и человека. Полученные результаты подтверждают ранее установленную А.М. Паничевым и другими учеными редкоземельную специализацию территории и ярко демонстрируют индикаторную роль изученных видов животных в выявлении специфики геоэкологической ситуации региона. В ходе проведенных исследований были предложены ряд показателей соотношений химических элементов, являющихся индикаторами различных условий.

В целом, выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Компоненты природной среды изученных территорий отражают специфику местных эколого-геохимических условий: элементами-индикаторами в компонентах природной среды на территории Сихотэ-Алинского заповедника являются повышенные содержания Na и пониженное отношение лёгких и тяжёлых РЗЭ, на территории национального парка «Зов тигра» – Zn, Cu, Cd, Ge, Hg, Cs, Ni, W и благородные металлы (Au, Ag, Pd, Pt).

2. Применение референтного значения элементного состава организма млекопитающих Сибири и Дальнего Востока позволило определить особенности накопления химических элементов в организме благородных оленей особо охраняемых территорий Приморского края. Так, в организме благородного оленя с территории национального парка «Зов тигра» зафиксировано накопление As, Cd, Hg, Cs, Au и платиноидов, а в организме благородного оленя из Сихотэ-Алинского заповедника – накопление Na, K, Pb, Ag, Eu.

3. Использование индикаторных отношений химических элементов (Th/U, Au/Ag, Bi/Au и Pb/Ag) позволило определить эколого-геохимические особенности изучаемых территорий: на территории национального парка «Зов тигра» они выражаются в повышенных отношениях Th/U, Au/Ag, Pb/Ag и пониженном Bi/Au относительно территории Сихотэ-Алинского заповедника. При этом наиболее последовательно и существенно приведённые особенности отражаются в поверхностных водах и организме благородных оленей.

4. Комплексный подход, основанный на анализе элементного состава компонентов природной среды и организма благородного оленя в качестве биоиндикатора эколого-геохимических обстановок, позволил охарактеризовать специфические эколого-геохимические особенности территорий Сихотэ-Алинского заповедника и национального парка «Зов тигра», а также установить, что организм благородных оленей является надёжным биоиндикатором локальных эколого-геохимических обстановок, увеличивающим информационную ёмкость территорий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Агбалян Е.В. Эколого-геохимическая ситуация на территории Ямало-Ненецкого автономного округа по материалам элементного анализа биологических сред (волосы) населения / Е.В. Агбалян, Е.В. Шинкарук, Т.Л. Попова, Ю.И. Максименко // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа. – 2019. – №. 2. – С. 34-40.
2. Азаренко Ю.А. Содержание микроэлементов в растениях на почвах лесостепных и степных ландшафтов Омского Прииртышья // Вестник Омского государственного аграрного университета. – 2016. – №. 4 (24). – С. 65-74.
3. Алексеенко В.А. Основные факторы накопления микроэлементов организмами // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 8. – С. 20-24.
4. Арбузов С.И. Новые данные по геохимии и условиям образования германий-угольного месторождения Спецугли (Приморский край) / С.И. Арбузов, И.Ю. Чекрыжов, С.С. Ильенок, Б.Р. Соктоев, Е.Е. Соболева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – №. 5. – С. 17-38.
5. Арбузов С. И. Редкометалльный потенциал углей Сибири и Дальнего Востока России и перспективы его освоения / С.И. Арбузов, И.Ю. Чекрыжов, И.А. Тарасенко // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2023. – №. 5 (231). – С. 31-51.
6. Бабенко Г.А. Применение микроэлементов в медицине / Г.А. Бабенко, Л.П. Решеткина. – Киев: Здоровье, 1971 г. – 219 с.
7. Барановская Н.В. 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.
8. Барановская Н.В. Очерки геохимии человека / Н.В. Барановская, Л.П. Рихванов, Т.Н. Игнатова, Д.В. Наркович, О.А. Денисова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 378 с.
9. Барановская Н.В. Элементный состав организма диких и домашних животных в районе с проявлениями активной геофагии в Горном Алтае / Н.В. Барановская, А.М. Паничев, Д.А. Стрепетов, И.В. Серёдкин, Б.Р. Соктоев, С.С. Ильенок, Р.А. Макаревич, В.В. Куровская, М.А. Рулик // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. – № 6. – С. 98-109.

10. Барановская Н.В., Соктоев Б.Р. Комплексные исследования эколого-геохимической ситуации вокруг НПО "Маяк" // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий. – 2010. – №. 8. – С. 246-248.
11. Беликова Г.И. Лантаноиды как природная ассоциация литофильных элементов // Геологический сборник. – 2015. – №. 12. – С. 160-173.
12. Беляновская А.И. Элементный состав организма млекопитающих природно-техногенных территорий и их ранжирование с использованием модели Usetox: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Беляновская Александра Игоревна. – Томск-Бордо, 2019. – 157 с.
13. Берсенев Ю. И. Национальный парк "Зов тигра" (краткий обзор) // Биота и среда заповедных территорий. – 2020. – №. 1. – С. 125-137.
14. Блоцкая Е.С. Костная система человека: учебно-методическое пособие / Е.С. Блоцкая, И.Г. Роменко, Е.А. Рассохина, М.В. Головач. – Брест: Изд-во БрГУ имени А.С. Пушкина, 2014. – 80 с.
15. Бороздин, Э.К. Северное оленеводство / Э.К. Бороздин, В.А. Забродин, А.С. Вагин. – Ленинград: Агропромиздат, 1990. – 240 с.
16. Будлянский М.А. Гон благородного оленя (*Cervus elaphus xanthophyugus* Milne-Edwards, 1867) в условиях Южного Предбайкалья (Приморский хребет) / М.А. Будлянский, В.О. Саловаров, А.М. Синилов, Д.В. Кузнецова // Современные проблемы охотоведения. – 2019. – С. 103-107.
17. Васильев Н. Г., Матюшкин Е. Н. Растительный и животный мир Сихотэ-Алинского заповедника. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
18. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. Выпуск I. Значение биогеохимии для познания биосферы. 2 изд. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. – 47 с.
19. Ветренников В.В. Геологическое строение Сихотэ-Алинского государственного заповедника и центрального Сихотэ-Алиня. – Владивосток: ДВ книжное изд-во, 1976. – 183 с.
20. Ветошкина А.В. Радиоактивные (Th, U) и редкоземельные элементы в природных водах центрального Сихотэ-Алиня (Приморский край) / А.В. Ветошкина, И.Ю. Чекрыжов, А.М. Паничев, Е.А. Вах, Н.В. Барановская, Т.Н. Луценко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 45-56
21. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 298 с.
22. Волкова Н.И. Гастроэнтерология: учебное пособие / Н.И. Волкова, И.С. Джериева; ГБОУ ВПО РостГМУ Минздрава России. – Ростов н/Д: Изд-во РостГМУ, 2016. – 161 с.

23. Волошина И.В. Сихотэ-Алинский заповедник // Известия ДВО РАН. – 1996. – №. 1. – С. 79–85.
24. Гаськов И.В. Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока России / И.В. Гаськов, А.Г. Владимиров, А.И. Ханчук, Г.А. Павлова, В.И. Гвоздев // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т. 59. – №. 1. – С. 62-74.
25. Глазовский Н.Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере / Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – М.: Изд-во «Наука». – 1982. – С. 7–28.
26. ГОСТ 17.4.3.01-2017. Охрана природы. Почвы. Общие требования к охране почв.
27. ГОСТ 17.4.4.02-2017. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.
28. ГОСТ 24027.0-80. Сырье лекарственное растительное. Правила приемки и методы отбора проб.
29. ГОСТ Р 59024-2020. Вода. Общие требования к отбору проб.
30. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1 000 000 (третье поколение). Дальневосточная Серия. Карта полезных ископаемых. Лист L-(52)-53; К-52,53 / Авт. Н.И. Углова, М.Д. Рязанцева; ред. С. В. Коваленко. – СПб: Изд-во Картфабрики ВСЕГЕИ, 2011.
31. ГСО 8922-2007. Стандартный образец травосмеси (ТР-1). – Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 2007. – 3 с.
32. Грачева В.В. Основы физиологии почки: учебное пособие / В.В. Грачева, И.В. Карпова; под общ. ред. А. Ф. Якимовского. – Санкт-Петербург: СпецЛит, 2017. – 53 с.
33. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. – 2003. – №. 7. – С. 785-792.
34. Гурьева Я.А. Биологически активные комплексы палладия (II), цинка (II) и меди (II) с терпеновыми лигандами – потенциальные лекарственные препараты / Я.А. Гурьева, О.А. Залевская, А.В. Кучин // Координационная химия. – 2023. – Т. 49. – №. 10. – С. 603-623.
35. Данилкин А.А. Млекопитающие России и сопредельных регионов. Олени. – М.: ГЕОС, 1999. – 552 с.
36. Денисов М.С., Глушков В.А. Биологически активные комплексы палладия (II) и N-гетероциклических ароматических лигандов (обзор литературы) // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – С. 388-411.
37. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 400 с.

38. Егорова Т.В. Семейство Осоковые-*Cyperaceae* Juss // Флора европейской части СССР. – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1976. – Т. 2. – С. 83-219.
39. Ермаков В.В. Биогеохимическая индикация микроэлементов / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков, В.А. Сафонов; отв. ред. Т.И. Моисеенко. – М., 2018 – 386 с.
40. Ермаков В.В. Геохимическая экология животных / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков. – М.: Наука, 2008. – 325 с.
41. Ермишев О.В., Мельникова Н.Н. Действие гидрокарбоната и хлорида калия на организм крыс при отравлении хлоридом цезия // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2013. – №. 2. – С. 69-75.
42. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 3: Редкие р-элементы. – 1996. – 353 с.
43. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 5: Редкие d-элементы. – 1996. – 576 с.
44. Иванов Г. И. Почвообразование на юге Дальнего Востока. – М.: Наука, 1976. – 200 с.
45. Игнатова, Т.Н. Элементный состав организма человека и его связь с факторами среды обитания: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / Игнатова Татьяна Николаевна. – Томск, 2010. – 228 с.
46. Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2015. – №. 2. – С. 7-17.
47. Касимов Н. С., Власов Д. В. Технофильность химических элементов в начале XXI века / Н.С. Касимов, Д.В. Власов // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2012. – №1. – С. 15-22.
48. Кист А.А. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии. – Ташкент: Фан, 1981. – 236 с.
49. Ковалевский А.Л. Биогеохимия урановых месторождений и методические основы их поиска / А.Л. Ковалевский, О.М. Ковалевская. – Новосибирск: Гео, 2010. – 362 с.
50. Ковальский В.В. Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 282 с.
51. Кораго А.А. Введение в биоминералогию. – СПб.: Недра, 1992. – 280 с.
52. Королькова, А. И. Биохимический состав костного сырья пятнистого оленя // Агропромышленный комплекс: проблемы и перспективы развития: Материалы всероссийской научно-практической конференции. В 4-х томах, Благовещенск, 20–21 апреля 2022 года. Том 4. – Благовещенск: Дальневосточный государственный аграрный университет, 2022. – С. 112-118.
53. Кульский Л.А. Серебряная вода. – Киев: Изд-во «Наукова думка». – 1987. – 136 с.

54. Ларичкин Ф.Д. Платиноиды: ресурсы, производство, рынки, перспективы / Ф.Д. Ларичкин, В.Д. Новосельцева, Ю.Г. Глущенко, М.В. Наумова // Записки Горного института. – 2013. – Т. 201. – С. 39-42.
55. Мельникова Н.Н., Ермишев О.В. Влияние хлорида цезия на биохимические показатели крови, функциональную активность и микроструктуру почек крыс // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2014. – №. 2. – С. 25-35.
56. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. – М.: Наука, 2006. – 261 с.
57. Моисеенко Т.И. Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий // Геохимия. – 2017. – №. 10. – С. 841-862.
58. Моргун А.В. Основные функции гематоэнцефалического барьера // Байкальский медицинский журнал. – 2012. – Т. 109. – №. 2. – С. 5-8.
59. МУ 4.2.2039-05. Техника сбора и транспортирования биоматериалов в микробиологические лаборатории: Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 126 с.
60. Недзельский Е.М. Экология, морфология, численность и плотность благородного оленя в Предбайкалье / Е.М. Недзельский, А.Е. Недзельский. – Иркутск: Иркутский государственный аграрный университет имени А.А. Ежевского, 2003. – 11 с. – Деп. в ВИНТИ 09.07.2003, № 1322-В2003.
61. Павлова Г.Г. Индиеносность олово-сульфидной минерализации в оловорудных месторождениях Дальнего Востока России / Г.Г. Павлова, А.Г. Владимиров, В.И. Гвоздев, П.Г. Коростелев, Б.И. Семеняк, В.Г. Гоневчук, П.А. Тишин // Доклады академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук». – 2016. – Т. 471. – №. 1. – С. 71-76.
62. Паничев А.М. Использование дикими копытными рудничной воды в истоках р. Усури, на территории национального парка «Зов тигра» / А.М. Паничев, Н.В. Барановская, В.В. Арамилев, И.Ю. Чекрыжов, Е.А. Вах, А.В. Ветошкина, Т.Н. Луценко, Д.А. Стрепетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 7. – С. 111-121.
63. Паничев А.М. Кудуры Солонцовского палеовулкана в бассейне реки Таёжная, восточный Сихотэ-Алинь / А.М. Паничев, В.К. Попов, И.Ю. Чекрыжов, К.С. Голохваст, И.В. Серёдкин // Успех наук о жизни. – 2012. – № 5. – С. 7-28.

64. Паничев А.М. Редкоземельные элементы – причина геофагии млекопитающих в горах Сихотэ-Алиня / А. М. Паничев, В.К. Попов, И.Ю. Чекрыжов, И.В. Серёдкин, Т.А. Столярова, С.В. Закусин, П.П. Хороших // Экологические проблемы животных и человека. – 2019. – С. 19-22.
65. Паничев А.М., Попов В.К., Чекрыжов И.Ю. Геологическая природа кудюров в вулканических горах на примере Ванчинской впадины в Сихотэ-Алине // Успех наук о жизни. – 2009. – № 1. – С. 52-69.
66. Покаржевский А.Д. Геохимическая экология наземных животных. – М.: Наука, 1985.
67. Рихванов Л.П. Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований (на примере Алтае-Саянской складчатой области). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео". – 2002. – 536 с.
68. Рихванов Л.П. Химический элементный состав органов и тканей человека и его экологическое значение / Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, Т.Н. Игнатова, А.Ф. Судыко, Г.П. Сандимирова, Н.Н. Пахомова // Геохимия. – 2011. – №. 7. – С. 779-784.
69. Рихванов Л.П. Использование радиоактивных элементов и отношения Th/U при изучении геохимической типизации гранитоидов и степени их соответствия интрузивным образованиям // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60. – №. 9. – С. 1281-1291.
70. Рихванов Л.П. Комплексные геохимические исследования компонентов природной среды в эндемичных районах Забайкалья / Л.П. Рихванов, Б.Р. Соктоев, Н.В. Барановская, Е.В. Агеева, А.И. Беляновская, М.А. Дериглазова, Д.В. Юсупов, Е.С. Эпова, М.А. Солодухина, Л.В. Замана, Л.А. Михайлова, Т.С. Большунова, А.С. Миронова, Д.В. Наркович, А.Ф. Судыко, Д.А. Полякова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – №. 2. – С. 7-25.
71. Рогулина Л.И. Изотопный состав серы сульфидов скарнового и жильного оруденения Дальнегорского рудного района (Приморский край) / Л.И. Рогулина, В.Г. Моисеенко, Э.Г. Одариченко, Е.Н. Воропаева // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 479. – № 1. – С. 77-79.
72. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: утвержден Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 28.01.2021: введен 01.03.2021. – 988 с.
73. Севостьянова О.А. Изучение минерального состава и структуры уролитов жителей Томского района (г. Томск) / О.А. Севостьянова, В.С. Бощенко, В.К. Осадчий, В.П. Парначёв, А.К. Полиенко // Урология. – 2017. – №. 2. – С. 76-81.

74. Середин В.В. О новом типе редкоземельного оруденения кайнозойских угленосных впадин // Доклады АН СССР. – 1991. – Т. 320. – № 6. – С. 1446–1450.
75. Середин В.В., Чекрыжов И.Ю. Рудоносность Ванчинского грабена (Приморье, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2011. – Т. 53. – № 3. – С. 230-249.
76. Середкин И.В. Наземные млекопитающие Приморского края: Иллюстрированный справочник. – Владивосток: ООО «ПСП95», 2023. – 176 с.
77. Скальный, А.В. Биоэлементы в медицине / А.В. Скальный, И.А. Рудаков. – М.: «Оникс 21 век»: Мир. 2004. – 272 с.
78. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. – 216 с.
79. Склярлов Е.В. Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Е.В. Склярлов, Д.П. Глакочуб, Т.В. Донская, А.В. Иванов, Е.Ф. Летникова, А.Г. Миронов, И.Г. Бараш, В.А. Буланов, А.И. Сизых; под ред. Е. В. Склярлова. – М: Интернет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
80. Соколов В.Е. Систематика млекопитающих. Т.3. (китообразные, хищные, ластоногие, трубкозубые, хоботные, даманы, сирены, парнокопытные, мозолоногие, непарнокопытные) – М.: Высшая школа, 1979. – 528 с.
81. Соседова Л.М. Оценка биологических эффектов воздействия наносеребра на ткань головного мозга экспериментальных животных / Л.М. Соседова, М.А. Новиков, Е.А. Титов, В.С. Рукавишников // Медицина труда и промышленная экология. – 2015. – №. 4. – С. 26-30.
82. Степанов В.А. Малиновское золоторудное месторождение, Приморский край / В.А. Степанов, Е.Л. Бельченко, К.Н. Доброшевский, В.И. Гвоздев // Руды и металлы. – 2013. – №. 3. – С. 26-34.
83. Степанов В.А. Металлогения золота Приморья // Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки. – 2012. – №. 59. – С. 112-119.
84. Степанова В.В. Экология благородного оленя Якутии / В.В. Степанова, И.М. Охлопков. – Новосибирск: Наука, 2009. – 136 с.
85. Терентьев, А.А. Биохимия мышечной ткани: учебное пособие. – М.: ФГБОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, 2019. – 76 с.
86. Ткачев, Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. – Л.: – Наука, 1975. – 233 с.
87. Ханчук А.И. Геология и полезные ископаемые Приморского края: очерк / А.И. Ханчук, В.В. Раткин, М.Д. Рязанцева, В.В. Голозубов, Н.Г. Гонохова // Владивосток: Дальнаука. – 1995. – 68 с.

88. Хващевская А.А. Геохимия висмута в природных водах Западной Сибири: дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.09 / Хващевская Альбина Анатольевна. – Томск, 2003. – 140 с.
89. Цындыжапова С.Д. Особенности питания и территориального размещения изюбра (*Cervus elaphus xanthopygos* Milne-Edwards, 1860) в угодьях Чугуевской РООиР (Приморский край) / С.Д. Цындыжапова, Н.Г. Розломий // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – №. 2-1 (104). – С. 166-170.
90. Чекрыжов И.Ю. Новые данные по стратиграфии, вулканизму и цеолитовой минерализации кайнозойской Ванчинской впадины, Приморский край / И.Ю. Чекрыжов, В.К. Попов, А. М. Паничев, В.В. Середин, Е.В. Смирнова // Тихоокеанская геология. – 2010. – Т. 29. – №. 4. – С. 45–63.
91. Человек медико-биологические данные (Доклад рабочей группы комитета II МКРЗ по условному человеку). – М.: Медицина, 1977. – 496 с.
92. Юсупов Д.В. Геохимические особенности элементного состава листьев тополя урбанизированных территорий / Д.В. Юсупов, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, А.Р. Ялалдинова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – №. 6. – С. 25-36.
93. Adenuga A.A. Environmental impact and health risk assessment of potentially toxic metals emanating from different anthropogenic activities related to E-wastes / A.A. Adenuga, O.D. Amos, O.D. Olajide, A.O. Eludoyin, O.O. Idowu // Heliyon. – 2022. – V. 8. – №. 8.
94. An Y. The role of copper homeostasis in brain disease / Y. An, S. Li, X. Huang, X. Chen, H. Shan, M. Zhang // International journal of molecular sciences. – 2022. – V. 23. – №. 22. – P. 13850.
95. Amcoff O., Jeppsson M., Selkman S.O. Distribution and zoning of silver and associated elements in the complex sulfide deposit at Saxberget, central Sweden // Economic Geology. – 1985. – V. 80. – №. 3. – P. 614-626.
96. Ballová Z. Comparison of element concentrations (Ba, Mn, Pb, Sr, Zn) in the bones and teeth of wild ruminants from the West Carpathians and the Tian-Shan Mountains as indicators of air pollution / Z. Ballová, M. Janiga, R. Hančinský // Atmosphere. – 2019. – V. 10. – №. 2. – P. 64.
97. Baptista C.J. Heavy metal and metalloid concentrations in red deer (*Cervus elaphus*) and their human health implications from One Health perspective / C.J. Baptista, F. Seixas, J.M. Gonzalo-Orden, C. Patinha, P. Pato, E.F. da Silva, G. Fernandes, P.A. Oliveira // Environmental Geochemistry and Health. – 2024. – V. 46. – №. 7. – С. 226.
98. Borch-Johnsen B. Influence of season and diet on liver and kidney content of essential elements and heavy metals in Svalbard reindeer / B. Borch-Johnsen, K.J. Nilssen, G. Norheim // Biological trace element research. – 1996. – V. 51. – P. 235-247.

99. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. – London: Academic Press, 1976. – 241 p.
100. Bukhman G. Endomyocardial Fibrosis: Still a Mystery after 60 Years / G. Bukhman, J. Ziegler, E. Parry // PLoS Neglected Tropical Diseases. – 2008. – V. 2. – № 2. – P. 97.
101. Chen P.Y. Comparison of the structure and mechanical properties of bovine femur bone and antler of the North American elk (*Cervus elaphus canadensis*) / P.Y. Chen, A.G. Stokes, J. Mckittrick // Acta Biomaterialia. – 2009. – V. 5. – № 2. – P. 693-706.
102. Cygan-Szczegielniak D. The levels of mineral elements and toxic metals in the longissimus lumborum muscle, hair and selected organs of red deer (*Cervus elaphus* L.) in Poland // Animals. – 2021. – V. 11. – № 5. – P. 1231 (1-12).
103. Demirbaş Y. Concentration of selected heavy metals in brown hare (*Lepus europaeus*) and wild boar (*Sus scrofa*) from central Turkey / Y. Demirbaş, N. Erduran // Balkan Journal of Wildlife Research. – 2017. – V. 4. – P. 26-33.
104. De Lima, I.B. Rare earths industry: Technological, economic, and environmental implications / I.B. De Lima, W. Leal Filho. – Elsevier, 2015. – 438 p.
105. Długaszek M. Correlations between elements in the fur of wild animals / M. Długaszek, K. Kopczyński // Bulletin of environmental contamination and toxicology. – 2014. – V. 93. – P. 25-30.
106. Draghi S. Roe Deer (*Capreolus capreolus*) hair as a bioindicator for the environmental presence of toxic and trace elements / S. Draghi, S. Agradi, F. Riva, D. Tarhan, B. Bilgiç, B. Dokuzeylül, A.M. Ercan, M.E. Or, G. Brecchia, D. Vigo, F. Arioli, F. Di Cesare, G. Curone // Toxics. – 2023. – V. 11. – № 1. – P. 49 (1-16).
107. Ermakov V. Characteristic features of molybdenum, copper, tungsten and rhenium accumulation in the environment / V. Ermakov, V. Safonov, D. Dogadkin // Innovative Infrastructure Solutions. – 2021. – V. 6. – P. 1-7.
108. Ertl K. Elemental composition of game meat from Austria / K. Ertl, R. Kitzler, W. Goessler // Food Additives & Contaminants: Part B. – 2016. – V. 9. – № 2. – P. 120-126.
109. Falandysz J. Concentrations of heavy metals in the tissues of red deer (*Cervus elaphus*) from the region of Warmia and Mazury, Poland / J. Falandysz, K. Szymczyk-Kobrzyńska, A. Brzostowski, K. Zalewski, A. Zasadowski // Food additives and contaminants. – 2005. – V. 22. – № 2. – P. 141-149.
110. Farkas A. Accumulation of selected metals and concentration of macroelements in liver and kidney tissues of sympatric golden jackal (*Canis aureus*) and red fox (*Vulpes vulpes*) in Somogy County, Hungary / A. Farkas, A. Bidló, B. Bolodár-Varga, F. Jánoska // Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – V. 28. – C. 66724-66735.

111. Fraser E.E. Moulting matters: the importance of understanding moulting cycles in bats when using fur for endogenous marker analysis / E.E. Fraser, F.J. Longstaffe, M.B. Fenton // *Canadian Journal of Zoology*. – 2013. – V. 91. – №. 8. – P. 533-544.
112. Frøslie A. Levels of trace elements in liver from Norwegian moose, reindeer and red deer in relation to atmospheric deposition / A. Frøslie, G. Norheim, J. P. Rambtek, E. Steinnes // *Acta Veterinaria Scandinavica*. – 1984. – V. 25. – № 3. – P. 333-345.
113. Gaillardet J., Viers J., Dupré B. Trace elements in river waters // *Treatise on geochemistry*. – 2003. – V. 5. – C. 195-235.
114. Gasparik J. Concentration of selected metals in liver, kidney, and muscle of the red deer (*Cervus elaphus*) / J. Gasparik, P. Massanyi, J. Slamecka, M. Fabis, R. Jurcik // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. – 2004. – V. 39. – №. 8. – P. 2105-2111.
115. Grace N.D. Amounts and distribution of mineral elements associated with liveweight gains of grazing red deer (*Cervus elaphus*) / N.D. Grace, F. Castillo-Alcala, P.R. Wilson // *New Zealand Journal of Agricultural Research*. – 2008. – V. 51. – №. 4. – P. 439-449.
116. Haase A.A. Speciation and toxicity of rhenium salts, organometallics and coordination complexes / A.A. Haase, E.B. Bauer, F.E. Kühn, D.C. Crans // *Coordination chemistry reviews*. – 2019. – V. 394. – P. 135-161.
117. Habibzadeh F. Statistical data editing in scientific articles // *Journal of Korean medical science*. – 2017. – V. 32. – №. 7. – P. 1072-1076.
118. Hakonson T.E., Whicker F.W. The contribution of various tissues and organs to total body mass in the mule deer // *Journal of Mammalogy*. – 1971. – V. 52. – №. 3. – P. 628-630.
119. Herrada A. Minor and trace element concentrations in roe deer hair: A non-invasive method to define reference values in wildlife / A. Herrada, L. Bariod, S. Said, B. Rey, H. Bidault, Y. Bollet, S. Chabot, F. Debias, J. Duhayer, S. Pardonnet, M. Pellerin, J.B. Fanjul, C. Rousset, C. Fritsch, N. Crini, R. Scheifler, P. Vuarin // *Ecological Indicators*. – 2024. – V. 159. – P. 111720.
120. Iavicoli I. Distribution and elimination of palladium in male wistar rats following 14-day oral exposure in drinking water / I. Iavicoli, B. Bocca, L. Fontana, S. Caimi, A. Bergamaschi, A. Alimonti // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*. – 2008. – V. 72. – №. 2. – P. 88-93.
121. Iavicoli I. Distribution and elimination of palladium in rats after 90-day oral administration / I. Iavicoli, B. Bocca, L. Fontana, S. Caimi, F. Petrucci, A. Bergamaschi, A. Alimonti // *Toxicology and industrial health*. – 2010. – V. 26. – №. 3. – P. 183-189.
122. Jankowska P. Structure and arterial vascularization of the kidney in the European fallow deer (*Dama dama*) and red deer (*Cervus elaphus*) / P. Jankowska, A. Skalska, H. Frąckowiak, M. Bogdaszewski, M. Zdun // *Medical Journal of Cell Biology*. – 2023. – V. 11. – №. 2. – P. 44-49.

123. Jarzyńska G. Selenium and 17 other largely essential and toxic metals in muscle and organ meats of Red Deer (*Cervus elaphus*) – consequences to human health / G. Jarzyńska, J. Falandysz // *Environment international*. – 2011. – V. 37. – №. 5. – P. 882-888.
124. Kabata-Pendias A. *Biogeochemia Pierwlastkov Sladowych* / A. Kabata-Pendias, H. Pendias. – Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999. – 400 p.
125. Kabata-Pendias A. *Trace elements from Soil to Human* / A. Kabata-Pendias, A.B. Mukherjee. – Springer Berlin Heidelberg, 2007. – 561 p.
126. Kierdorf U. Element concentrations and element ratios in antler and pedicle bone of yearling red deer (*Cervus elaphus*) stags—a quantitative X-ray fluorescence study / U. Kierdorf, D. Stoffels, H. Kierdorf // *Biological trace element research*. – 2014. – V. 162. – P. 124-133.
127. Kutty V.R. Geographical Distribution of Endomyocardial Fibrosis in South Kerala / V.R. Kutty, S. Abraham, C.C. Kartha // *International Journal of Epidemiology*. – 1996. – V. 25. – № 6. – P. 1202–1207.
128. Lazarus M. Toxic and essential metal concentrations in four tissues of red deer (*Cervus elaphus*) from Baranja, Croatia / M. Lazarus, T. Orct, M. Blanuša, I. Vicković, B. Šoštarić // *Food additives and contaminants*. – 2008. – V. 25. – № 3. – P. 270-283.
129. Li Y.H. *A compendium of geochemistry: from solar nebula to the human brain*. – Princeton University Press, 2001. – 490 p.
130. Mahaney W.C. Geophagia by mountain gorillas (*Gorilla gorilla beringei*) in the Virunga Mountains, Rwanda / W.C. Mahaney, D.P. Watts, R.G.V. Hancock // *Primates*. – 1990. – V. 31. – P. 113-120.
131. Malmsten A. Concentrations of cadmium, lead, arsenic, and some essential metals in wild boar from Sweden / A. Malmsten, A.M. Dalin, J. Pettersson, S. Persson // *European Journal of Wildlife Research*. – 2021. – V. 2. – P. 1-8.
132. Markert B. Establishing of “Reference Plant” for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1992. – V. 64. – № 3–4. – P. 533–538.
133. McLennan S.M. Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*; Ed. B. R. Lipin, G. A. McKay. – Berlin, Boston: De Gruyter, 1989. – P. 169–200.
134. Meermann B. ICP-MS for the analysis at the nanoscale—a tutorial review / B. Meermann, V. Nischwitz // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2018. – V. 33. – №. 9. – P. 1432-1468.
135. *Metal ions in life sciences. Volume 5: Metallothioneins and Related Chelators* / Ed. by A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel – UK, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. – 545 p.

136. Mitchell B. Annual cycles of body weight and condition in Scottish red deer, *Cervus elaphus* / B. Mitchell, D. McCowan, I.A. Nicholson // *Journal of Zoology*. – 1976. – V. 180. – №. 1. – P. 107-127.
137. Montillo M. Analysis of 19 minerals and cortisol in red deer hair in two different areas of the stelvio national park: A preliminary study / M. Montillo, C. Caslini, T. Peric, A. Prandi, P. Netto, F. Tubaro, L. Pedrotti, A. Bianchi, S. Mattiello // *Animals*. – 2019. – V. 9. – №. 8. – P. 492 (1-15).
138. Nagy J.G., Regelin W.L. Comparison of digestive organ size of three deer species // *The Journal of Wildlife Management*. – 1975. – P. 621-624.
139. Nielson K.B., Atkin C.L., Winge D.R. Distinct metal-binding configurations in metallothionein // *Journal of Biological Chemistry*. – 1985. – V. 260. – No. 9. – P. 5342-5350.
140. Nkosi D.V. Toxic metals in wild ungulates and domestic meat animals slaughtered for food purposes: a systemic review / D.V. Nkosi, J.L. Bekker, L.C. Hoffman // *Foods*. – 2021. – V. 10. – №. 11. – P. 2853.
141. Oropesa A. L. Toxic and essential metal levels in the hair of red deer (*Cervus elaphus*) and wild boar (*Sus scrofa*) for monitoring the contamination in protected areas of South-Western Spain / A.L. Oropesa, A. Ramos, L.J. Gómez // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – V. 29. – №. 18. – P. 27430-27442.
142. Panichev A.M. Landscape REE anomalies and the cause of geophagy in wild animals at kudurs (mineral salt licks) in the Sikhote-Alin (Primorsky Krai, Russia) / A.M. Panichev, N.V. Baranovskaya, I.V. Seryodkin, I.Yu. Chekryzhov, E.A. Vakh, B.R. Soktoev, A.I. Belyanovskaya, R.A. Makarevich, T.N. Lutsenko, N.Yu. Popov, A.V. Ruslan, D.S. Ostapenko, A.V. Vetoshkina, V.V. Aramilev, A.S. Kholodov, K.S. Golokhvast // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2021. – V. 44. – № 3. – P. 1137-1160.
143. Panichev A.M. Rare earth elements as a causal factor of geophagy among herbivorous animals / A.M. Panichev, N.V. Baranovskaya, I.Yu. Chekryzhov, I.V. Seryodkin, E.A. Vakh, A. Belyanovskaya // *Doklady Earth Sciences*. – Pleiades Publishing, 2021. – V. 499. – P. 599-603.
144. Panichev A.M. Rare earth elements upon assessment of reasons of the geophagy in Sikhote-Alin region (Russian Federation), Africa and other world regions / A.M. Panichev, V.K. Popov, I.Yu. Chekryzhov, I.V. Seryodkin, T.A. Stolyarova, S.V. Zakusin, A.A. Sergievich, P.P. Khoroshikh // *Environmental Geochemistry and Health*. – 2016. – V. 38. – № 3. – P. 1255-1270.
145. Pokorny B., Ribarič-Lasnik C. Seasonal variability of mercury and heavy metals in roe deer (*Capreolus capreolus*) kidney / B. Pokorny, C. Ribarič-Lasnik // *Environmental Pollution*. – 2002. – V. 117. – №. 1. – P. 35-46.

146. Pollock B. Trace elements status of white-tailed deer (*Odocoileus virginianus*) and moose (*Alces alces*) in Nova Scotia // Canadian Cooperative Wildlife Health Centre: Newsletters & Publications. – 2005. – 45 p.
147. Proksch E. The skin: an indispensable barrier / E. Proksch, J.M. Brandner, J.M. Jensen // Experimental dermatology. – 2008. – V. 17. – №. 12. – P. 1063-1072.
148. Rashed M.N. Animal hair as biological indicator for heavy metal pollution in urban and rural areas / M.N. Rashed, M.E. Soltan // Environmental Monitoring and Assessment. – 2005. – V. 110. – P. 41-53.
149. Reindl A.R. Alimentary exposure and elimination routes of rare earth elements (REE) in marine mammals from the Baltic Sea and Antarctic coast / A.R. Reindl, D. Saniewska, A. Grajewska, L. Falkowska, M. Saniewski // Science of The Total Environment. – 2021. – V. 754. – P. 141947.
150. Reynolds M. Measurement of bovine plasma and blood volume during pregnancy and lactation // American Journal of Physiology-Legacy Content. – 1953. – V. 175. – №. 1. – P. 118-122.
151. Roug A. Comparison of trace mineral concentrations in tail hair, body hair, blood, and liver of mule deer (*Odocoileus hemionus*) in California / A. Roug, P.K. Swift, G. Gerstenberg, L.W. Woods, C. Kreuder-Johnson, S.G. Torres, B. Puschner // Journal of veterinary diagnostic investigation. – 2015. – V. 27. – №. 3. – C. 295-305.
152. Sainani K.L. Dealing with non-normal data // Pm&r. – 2012. – V. 4. – №. 12. – P. 1001-1005.
153. Scheiber I.F. Metabolism and functions of copper in brain / I.F. Scheiber, J.F.B. Mercer, R. Dringen // Progress in neurobiology. – 2014. – V. 116. – P. 33-57.
154. Schmitz G. The binding of gold (I) to metallothionein / G. Schmitz, D.T. Minkel, D. Gingrich, C.F. Shaw // Journal of inorganic biochemistry. – 1980. – V. 12. – №. 4. – C. 293-306.
155. Shapovalova, M.; Shaparenko, E.; Tolstykh, N. Geochemistry and Fluid Inclusion of Epithermal Gold-Silver Deposits in Kamchatka, Russia // Minerals. – 2025. – V. 15. – №. 2. – 22 p.
156. Smith B. Geochemical and environmental factors controlling exposure to cerium and magnesium in Uganda / B. Smith, S.R.N. Chenery, J.M Cook et al. // Journal of Geochemical Exploration. – 1998. – V. 65. – №. 1. – P. 1–15.
157. Squadrone S. Wildlife hair as bioindicators of metal exposure / S. Squadrone, S. Robetto, R. Orusa, A. Griglione, S. Falsetti, B. Paola, M.C. Abete // Biological Trace Element Research. – 2022. – V. 200. – №. 12. – P. 5073-5080.
158. Suresh N., Kaarthikeyan G. Green Synthesis and the Evaluation of Osteogenic Potential of Novel Europium-Doped-Monetite Calcium Phosphate by *Cissus quadrangularis* // Cureus. – 2024. – V. 16. – №. 4.

159. Tajchman K. Comparison of the accumulation of macro-and microelements in the bone marrow and bone of wild and farmed red deer (*Cervus elaphus*) / K. Tajchman, A. Ukalska-Jaruga, M. Bogdaszewski, M. Pecio, P. Janiszewski // *BMC Veterinary Research*. – 2021. – V. 17. – P. 1-11.
160. Tajchman K. Requirements and role of selected micro and macro elements in nutrition of cervids (Cervidae)-review / K. Tajchman, Ż. Steiner-Bogdaszewska, P. Żółkiewski // *Applied Ecology & Environmental Research*. – 2018. – V. 16. – №. 6. – P. 7669-7686.
161. Tian H. Z. Quantitative assessment of atmospheric emissions of toxic heavy metals from anthropogenic sources in China: historical trend, spatial distribution, uncertainties, and control policies / H.Z. Tian, C.Y. Zhu, J.J. Gao, K. Cheng, J.M. Hao, K. Wang, S.B. Hua, Y. Wang, J.R. Zhou // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 15. – №. 17. – P. 10127-10147.
162. Underwood E.J. Trace elements in human and animal nutrition. – New York, NY: Acad. Press, 1956. – 430 p.
163. Vasilopoulos M. Geochemical signatures of mineralizing events in the Juomasuo Au–Co deposit, Kuusamo belt, northeastern Finland / M. Vasilopoulos, F. Molnar, H. O'Brien, Y. Lahaye, M. Lefebvre, A. Richard, A. Andre-Mayer, J. Ranta, M. Talikka // *Mineralium Deposita*. – 2021. – T. 56. – №. 6. – C. 1195-1222.
164. White S.J.O. Exposure potential and health impacts of indium and gallium, metals critical to emerging electronics and energy technologies / S.J.O. White, J.P. Shine // *Current environmental health reports*. – 2016. – V. 3. – №. 4. – P. 459-467.
165. Wolkers H. Heavy metal contamination in organs of red deer (*Cervus elaphus*) and wild boar (*Sus scrofa*) and the effect on some trace elements / H. Wolkers, T. Wensing, G.W.G. Bruinderink // *Science of the total environment*. – 1994. – V. 144. – № 1-3. – P. 191-199.
166. Wu C. Europium-containing mesoporous bioactive glass scaffolds for stimulating in vitro and in vivo osteogenesis / C. Wu, L. Xia, P. Han, L. Mao, J. Wang, D. Zhai, B. Fang, J. Chang, Y. Xiao // *ACS applied materials & interfaces*. – 2016. – V. 8. – №. 18. – P. 11342-11354.
167. Wu L. The biological functions of europium-containing biomaterials: a systematic review / L. Wu, F. Yang, Y. Xue, R. Gu, H. Liu, D. Xia, Y. Liu // *Materials Today Bio*. – 2023. – V. 19. – P. 100595.
168. Yarsan E. Concentrations of essential and non-essential toxic trace elements in wild boar (*Sus Scrofa* L., 1758) tissues from southern Turkey / E. Yarsan, M. Yipel, B. Dikmen, L. Altintas, H. Ekici, A. Koksall // *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. – 2014. – V. 92. – P. 10-14.
169. Zaichick S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan / S. Zaichick, V. Zaichick, V. Karandashev, S. Nosenko // *Metallomics*. – 2011. – V. 3. – №. 2. – P. 186-194.