

УДК 550.7:581.5

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФУКУСОВЫХ ВОДОРΟΣЛЯХ БАРЕНЦЕВА МОРЕА

© 2024 г. Е. Г. Панова¹, Г. М. Воскобойников², академик РАН Г. Г. Матишов²

Поступило 05.09.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принято к публикации 07.11.2023 г.

Закономерности распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в природных объектах являются важными геохимическими индикаторами состояния окружающей среды. Впервые приведены данные по содержаниям РЗЭ в фукусовых водорослях из различных горизонтов литорали Баренцева моря. Поведение РЗЭ в природных процессах контролируется растворимостью их соединений, способностью к комплексообразованию, тетрад-эффектом фракционирования. Обсуждены природные факторы, определяющие миграцию РЗЭ в системе осадок–вода–макрофиты.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, тетрад-эффект, фукусовые водоросли, Баренцево море, вода, донный осадок

DOI: 10.31857/S2686739724030186

ВВЕДЕНИЕ

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относятся 15 элементов периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, которые по химическим и геохимическим особенностям делятся на три группы (легкие, средние и тяжелые) [1]. Рост их использования в промышленных областях приводит к увеличению их содержаний в объектах окружающей среды и соответственно в континентальных и морских биотопах. Редкоземельные элементы имеют близкие химические и физические свойства и являются стабильными в трехвалентном состоянии. Кроме того, церий проявляет валентность Ce^{4+} , а европий – Eu^{2+} . Соотношения РЗЭ или их групп применяются для характеристики геохимических особенностей компонентов природной среды. Такие показатели используются в качестве индикаторов смены геохимических условий среды обитания.

Поведение РЗЭ достаточно хорошо изучено в эндогенных и экзогенных процессах. При этом остаются недостаточно изученными некоторые аспекты поведения редкоземельных элементов в живом веществе биосферы, а также

особенности их накопления в компонентах природной среды на локальных территориях.

Имеются публикации, затрагивающие вопросы их накопления и распределения в объектах живой природы [2–4]. Максимально допустимые концентрации РЗЭ в пресных поверхностных водах, поставляющих воду в океан, оценены на уровне от 1.8 до 22 мкг/л [5]. Основным процессом, влияющим на содержание РЗЭ в природных водах, является химическое выветривание горных пород и почв, которое может контролироваться биологическими и микробиологическими факторами. Доминирующими факторами, определяющими распространение РЗЭ в открытом океане, является боковая адвекция глубоководными массами, атмосферное осаждение пыли и аэрозолей, поступление органических веществ, влияющих на фракционирование РЗЭ [6–8].

Содержания РЗЭ в среде осадконакопления (воде и донном осадке) отражают биогеохимические условия среды обитания макрофитов. Фукусовые водоросли – сырье для большой группы биологически активных добавок (БАД), получения ряда биологически активных веществ (БАВ). Они обитают в приливно-отливной зоне, закрепляясь “подошвой” преимущественно на камнях, но иногда на иных субстратах. Заросли фукусовых являются местом обитания, размножения многих гидробионтов. Запасы фукусовых на побережье Баренцева моря составляют около

¹Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

²Мурманский морской биологический институт Российской Академии наук, Мурманск, Россия

200 тыс. тонн. Это семейство макрофитов имеет широкое распространение в прибрежной зоне северных морей и встречается до глубины 2–3 м, что делает их удобным объектом мониторинга состояния окружающей среды.

РЗЭ накапливаются в водорослях путем хелатирования с такими соединениями, как пигменты, белки, полисахариды и нуклеиновые кислоты, которые разнообразны и многочисленны в клетках водорослей, однако точных данных о механизмах поглощения лантаноидов водорослями немного. Ранее было показано, что индивидуальные РЗЭ концентрируются в хлоропластах и других органоидах цитоплазмы [9].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Талломы фукусовых водорослей собирали на литорали губы Зеленецкой Баренцева моря (69°7'17" с.ш., 36°3'53" в.д.): *Fucus vesiculosus* (фукус пузырчатый) на верхнем и среднем горизонте, *Fucus distichus* (фукус двухрядный) и *Ascophyllum nodosum* (аскофиллум узловатый) на среднем горизонте, *Fucus serratus* (фукус зубчатый) на нижнем горизонте. Возраст талломов

составлял 3–5 лет. Фукус пузырчатый в отливы всегда оголяется, обсыхает, аскофиллум узловатый и фукус двухрядный оголяются только при сизигийных отливах, фукус зубчатый оголяется очень редко, растет в нижнем горизонте литорали – верхнем горизонте sublиторали.

Водоросли очищали от обрастателей, частичек грунта, ополаскивали в морской воде и высушивали на веревках в проветриваемом помещении при температуре 15–18°C. Талломы измельчали, истирали до аналитической пудры и анализировали методом ИСП МС в аттестованной химической лаборатории ВСЕГЕИ (растворение в концентрированной азотной кислоте). Определение REE выполнено в соответствии с I–II категорией точности в соответствии с ГОСТ 41–08–265–04. Метод ЯМР-спектроскопии позволил определить содержание Mn^{2+} в пробах. В местах отбора проб кроме водорослей были взяты для анализа вода и донный осадок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Среднее содержание РЗЭ в фукусовых водорослях Баренцева моря, мкг/кг

Вид	<i>Fucus vesiculosus</i> (n = 5)	<i>Fucus distichus</i> (n = 5)	<i>Fucus serratus</i> (n = 5)	<i>Ascophyllum nodosum</i> (n = 5)	Пределы обнаружения
Место обитания на литорали	Верхний горизонт	Средний горизонт	Нижний горизонт	Средний горизонт	
La	486	157	219	416	10
Ce	64	121	18	408	10
Pr	15.0	22.0	1.9	77.0	10
Nd	36	78	8	270	10
Sm	13.0	17.0	0.9	52.0	1
Eu	14.0	10.0	5.1	24.0	5
Gd	12.0	11.0	1.9	53.0	10
Tb	0.6	1.2	0.2	3.3	1
Dy	9.0	9.0	2.1	37.0	10
Ho	15	12	7	19	5
Er	10	12	13	32	10
Tm	18	14	10	20	5
Yb	8	9	1	18	10
Lu	20	16	13	22	5
ΣREE	721	509	301	1451	
ΣREE _{Ce} /ΣREE _Y	6.8	5.5	5.2	8.6	
Mn ²⁺ , усл. единицы	5	7	12	8	

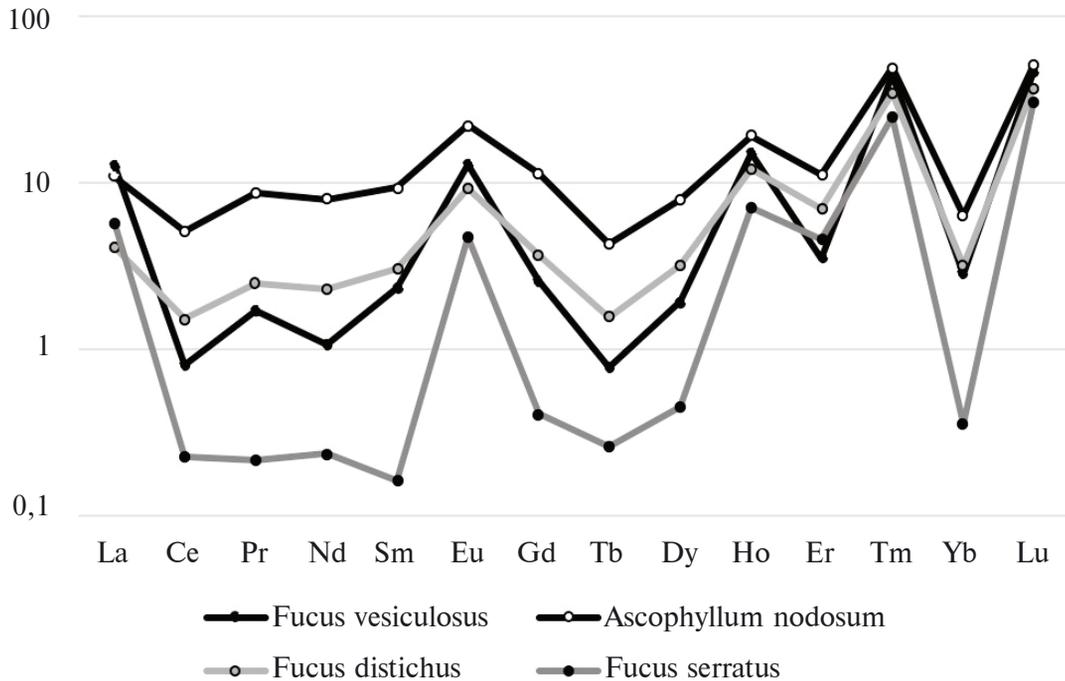


Рис. 1. Спектры РЗЭ макрофитов с различных уровней литорали. По вертикальной оси: содержание в пробах/нормировано на PAAS. *Fucus vesiculosus* – верхний горизонт; *Fucus distichus* – средний горизонт; *Fucus serratus* – нижний горизонт; *Ascophyllum nodosum* – средний горизонт.

Наиболее высокие содержания РЗЭ Баренцева моря характерны для *Fucus vesiculosus* (721 мкг/кг), а минимальные значения – для *Fucus serratus* (301 мкг/кг). Отношение $\sum REE_{Ce}/\sum REE_{Y}$ обычно используют в качестве индикатора относительной щелочности кислотности. Распределение этого индикатора вниз по литоральному профилю свидетельствует об относительно более щелочных условиях в верхней части и более кислотных в средней и нижней частях литорали. В макрофитах нижнего горизонта литорали зафиксированы максимальные содержания Y (мкг/кг): 16 (верх) – 56 (середина) – 252 (низ) профиля, что подтверждает вывод о наиболее кислотных условиях в нижней части литорали. Относительные условия окисленности-восстановленности охарактеризованы по содержанию Mn^{2+} . Доля двухвалентного марганца увеличивается в фукусовых водорослях вниз по литоральному профилю от 5 до 12 условных единиц.

Наиболее существенные различия содержания РЗЭ в зависимости от видовой принадлежности макрофитов проявляются при сравнении состава сообществ водорослей, обитающих в сходных условиях (в среднем горизонте литорали). Так, сумма РЗЭ в водоросли *Ascophyllum nodosum* составляет 1451 мкг/кг, что в три раза превышает

эту величину для *Fucus distichus* (509 мкг/кг). Причина значительных различий в содержании редкоземельных элементов у *Ascophyllum nodosum* и *Fucus distichus* в настоящее время гипотетична. Содержание полисахаридов: альгината, фукоидана, достаточно часто обеспечивающих связывание металлов в клетках бурых водорослей, у обоих видов водорослей близкое [10]. Мы предполагаем, что причиной различий может быть присутствие на поверхности и в тканях аскофиллума эпифитов и эндофитов, в частности морских грибов, которые способны аккумулировать металлы. Грибы на поверхности бурых водорослей *Ascophyllum nodosum* выявлены, а на поверхности *F. distichus* таковые отсутствуют.

Сравнение полученных данных с макрофитами северных морей показало следующее (табл. 2).

В южных морях среди макрофитов *Cystoseira crinita*, *C. barbata*, *Dictyota dichotoma*, *Eclonia stolonifera*, *Sargassum*, *hemiphyllum*, *S. honeri*, *Undaria pinnatifida*, *Eclonia cava*, *Adenocystis utricularis* *Colpomenia sinuosa* обнаружены содержания РЗЭ на 2–3 порядка превышающие значения для фукусовых северных морей [13–17]. Такие различия могут определяться особенностями видов и (или) более высокими температурами воды.

Таблица 2. Среднее содержание РЗЭ в фукусовых водорослях северных морей, мкг/кг

РЗЭ Вид, объект	Баренцево море Среднее ($n = 20$)	Карское море <i>Fucus distichus</i> ($n = 3$)	Балтийское море <i>Fucus vesiculosus</i>
Авторы	Наши данные	[11]	[12]
La	319.5	788	
Ce	152.8	1214	
Pr	29.0	202	
Nd	98.0	905	
Sm	20	217	105
Eu	13.3	62	24
Gd	21.0	259	
Tb	1.3	38	33
Dy	15.8	205	
Ho	13.3	39	
Er	18.8	115	
Tm	15.5	13	
Yb	9.0	97	
Lu	17.8	14	25
Σ REE	745.6	4168	
Σ REE _{Ce} / Σ REE _Y	5.5	7.0	

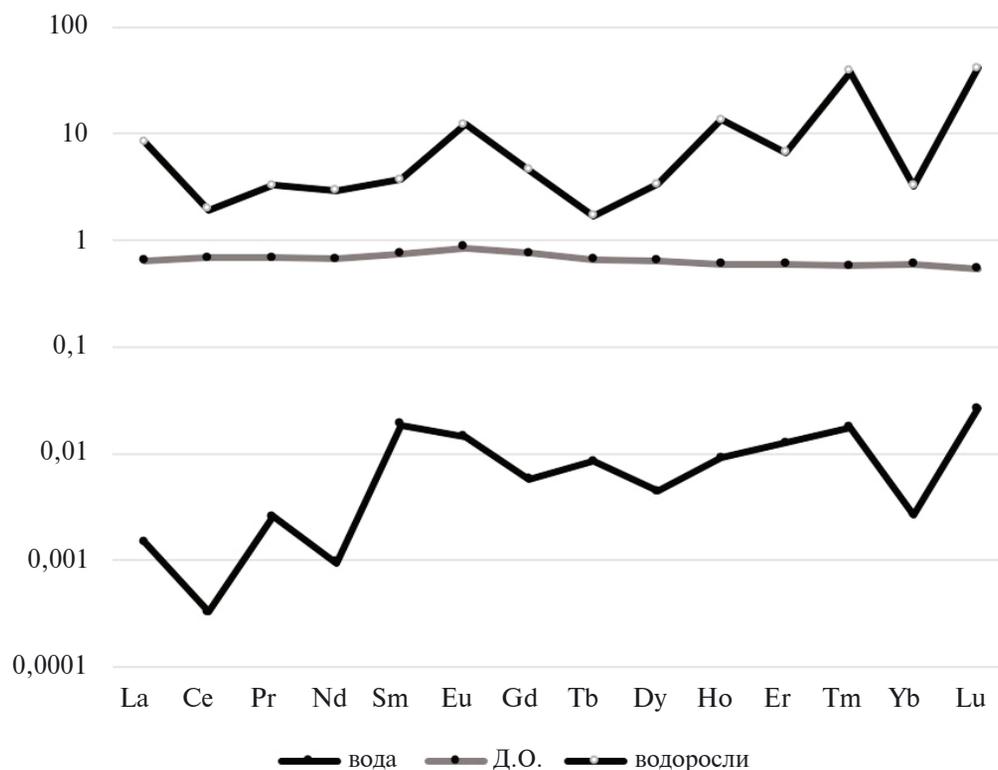


Рис. 2. Спектры РЗЭ воды, донного осадка и макрофитов Баренцева моря (нормировано на PAAS).

Анализ данных показывает сходство спектров РЗЭ для воды и макрофитов, которые отличаются от спектра донного осадка (рис. 2). На спектрах проявлен тетрадный эффект фракционирования РЗЭ, который впервые был установлен экспериментально при изучении экстракции редкоземельных элементов в системах водных фаз, а также между органической и водной фазами [18]. Тетрадный эффект – это нарушение формы спектра нормированных содержаний редкоземельных элементов, выраженное в его разделении на 4 группы (тетрады): La–Ce–Pr–Nd, Pm–Sm–Eu–Gd, Gd–Tb–Dy–Ho и Er–Tm–Yb–Lu. Этот факт свидетельствует о том, что основным источником РЗЭ макрофитов является вода.

ВЫВОДЫ

1. Сравнительный анализ распределения РЗЭ у различных видов фукусовых водорослей Баренцева моря из одного места обитания (средний горизонт) выявил, что наибольшая сумма РЗЭ (1450 мкг/кг), которая присутствует у *Ascophyllum nodosum*, почти в три раза превышает эту величину для *Fucus distichus*.

2. Минимальные значения содержания РЗЭ отмечены у водорослей нижнего горизонта литорали: *Fucus serratus*. У макроводорослей верхнего горизонта литорали, *Fucus vesiculosus*, зафиксировано большее содержание РЗЭ, чем у фукусов нижнего горизонта, но меньшее, чем у макроводорослей в среднем горизонте.

3. Предполагается наличие прямой зависимости между содержанием РЗЭ и уровнем развития таллома у фукусовых водорослей из одного места обитания.

4. Содержания РЗЭ, выявленные для фукусовых водорослей Баренцева моря, на 2–3 порядка значений ниже обнаруженных показателей у бурых водорослей, обитателей южных морей.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, грант 22-17-00243.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания каких-либо исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McLennan S.M.* Chapter 7. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* / Eds. B.R. Lipin, G.A. McKay. Berlin, Boston, 1989. P. 169–200. DOI: 10.1515/9781501509032-010.
2. *Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 339 с.
3. *Арбузов С.И., Рихванов Л.П.* Геохимия радиоактивных элементов. 3-е изд. испр. и доп. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 300 с.
4. *Барановская Н.В., Агеева Е.В., Соктоев Б.Р., Наркович Д.В., Денисова О.А., Матковская Т.В.* Редкоземельные и радиоактивные (Th, U) элементы в компонентах природной среды на территории Томской области // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2020. Т. 331. № 2. С. 17–28.
5. *Sneller F.E.C., Kalf D.F., Weltje L., Van Wezel A.P.* Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for rare earth elements (REEs) // *RIVM National Institute of Public Health and the Environment. The Netherlands, 2000.* 60 p.
6. *Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L.* Ocean particle chemistry – the fractionation of rare-earth elements between suspended particles and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 1567–1579. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90559-2.
7. *Hathorne E.C., Stichel T., Brück B., Frank M.* Rare earth element distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean: the balance between particle scavenging and vertical supply // *Mar. Chem.* 2015. V. 177. P. 157–171. DOI: 10.1016/j.marchem.2015.03.011.
8. *Migaszewski Z.M., Gałuszka A.* The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2015. V. 45. Iss. 5. P. 429–471.
9. *Камнев А.Н.* Структура и функции бурых водорослей. М.: Изд-во МГУ, 1989. 200 с.
10. *Воскобойников Г.М., Облучинская Е.Д.* Биологически активные вещества бурых водорослей: содержание, сезонная динамика, фармакологическая активность // *Арктическая гидробиология как основа современных технологий для промышленности, медицины, сельского хозяйства: сборник избранных ММБИ КНЦ РАН.* 2016. С. 458–467.

11. *Jayasekera R., Rossbach M.* Use of seaweeds for monitoring trace elements in coastal waters // *Environmental Geochemistry and Health*. 1996. 18: 63–68.
12. *Truus K., Vaher M., Taure I.* Algal biomass from *Fucus vesiculosus* (Phaeophyta): investigation of the mineral and alginate components // *Proceeding of the Estonian Academy of Science. Chemistry*. 2001. 50: 95–103.
13. *Fu F.F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., Ogura N.* Distribution of rare earth elements in seaweed: implication of two different sources of rare earth elements and silicon in seaweed // *Journal of Phycology*. 2000. 36: 62–70.
14. *Prazukin A.V.* *Ecological Phytosystemology*. Pero Press, Moscow. 2015. (in Russian). <https://repository.marineresearch.org/bitstream/299011/1358/1/Prazukin.pdf>
15. *Sakamoto N., Kano N., Imaizumi H.* Biosorption of uranium and rare earth elements using biomass of algae // *Bioinorganic Chemistry and Application*. 2008: 706240.
16. *Goecke F., Aránguiz-Acuña A., Palacios M., MuñozMuga P., Rucki M., Vítová M.* Latitudinal distribution of lanthanides contained in macroalgae in Chile: an inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) determination // *Journal of Applied Phycology*. 2017. 29: 2117–2128.
17. *Ryabushko V.I., Prazukin A.V., Popova E.V. Nekhoroshev M.V.* (2014). Fucoxanthin of the brown alga *Cystoseira barbata* (Stackh.) C. Agardh from the Black Sea // *Journal of the Black Sea/Mediterranean Environment*. 2014. 20: 108–113.
18. *Zheng X.-Y., Plancherel Y., Saito M.A., Scott P., Henderson G.M.* Rare earth elements (REEs) in the tropical South Atlantic and quantitative deconvolution of their non-conservative behaviour // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2016. V. 177. P. 217–237. DOI: 10.1016/j.gca.2016.01.018.

RARE EARTH ELEMENTS IN FUCUS ALGAE BARENTS SEA

E. G. Panova^a, G. M. Voskoboynikov^b, Academician of the RAS G. G. Matishov^b

^a*Institute of Earth Sciences of Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation*

^b*Murmansk Marine Biological Institute of the Russian Academy of Sciences, Murmansk, Russian Federation*

Patterns of distribution of rare earth elements (REE) in natural objects are important geochemical indicators of the state of the environment. For the first time, data on REE contents in fucus algae from various horizons of the littoral of the Barents Sea are presented. The behavior of REE in natural processes is controlled by the solubility of their compounds, the ability to complex, and the tetrad effect of fractionation. Natural factors determining REE migration in the sediment–water–macrophytes system are discussed.

Keywords: rare earth elements, tetrad effect, fucus algae, Barents Sea, water, bottom sediment