

Торф и продукты его переработки

УДК 543.522:552.577

СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Zn, Co, Cr), ЩЕЛОЧНЫХ (Rb, Cs), ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ (Sr, Ba) МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНА В ЭВТРОФНОЙ ТОРФЯНО-БОЛОТНОЙ ЭКОСИСТЕМЕ

© *О.А. Голубина^{1,2*}, Т.Н. Цыбукова¹, Е.Н. Тверякова¹, И.А. Передерина¹, Г.А. Жолобова¹, Е.П. Князева², М.В. Зыкова¹*

¹*Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2/7, Томск, 634050 (Россия), e-mail: mtgolubin@yandex.ru*

²*Томский государственный педагогический университет, ул. Киевская, д.60, Томск, 634061 (Россия)*

Исследованы торфяные и болотные воды торфяно-болотной эвтрофной экосистемы (Томский район) на содержание микроэлементов. Торфяная залежь сложена низинными торфами преимущественно травяного типа. Средняя глубина залежи – 3 м. Проанализированы образцы трех пунктов наблюдений, различающиеся по ботаническому составу и гидротермическим условиям залегания. Методом нейтронно-активационного анализа определено содержание биогенных (Zn, Co, Cr), щелочных (Rb, Cs), щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (La) металлов в торфах и болотных водах. Показано, что химический состав торфов характеризуется региональными особенностями. Концентрации исследуемых металлов по глубинам изменяются синхронно, что свидетельствует о типичности условий их накопления. В результате исследований выявлено повышенное содержание Ba и Sr в исследуемых торфах трех пунктов наблюдений, а также установлено более высокое содержание ионов металлов Zn, Co, Cr, Rb, Cs, La в торфах третьего пункта. Содержание микроэлементов в изучаемой торфяно-болотной экосистеме сопоставимо со средними значениями концентраций элементов данного региона. Нами обнаружено, что в пробах болотных вод из биогенных элементов содержится больше всего цинка, а из редких – стронция и бария, что коррелирует с максимальным содержанием Zn, Sr и Ba в исследованных торфах. Легкие ионы Rb и Sr переходят из торфа в болотные воды в большем количестве, чем более тяжелые ионы Cs и Ba. Особенно интенсивно в болотные воды трех пунктов наблюдений поступает и мигрирует Sr.

Ключевые слова: щелочные металлы, щелочноземельные металлы, биогенные элементы, нейтронно-активационный анализ, микроэлементы, ботанический состав, болотные воды, торф.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 18-43-700014 p_a.

Введение

Голубина Ольга Александровна – кандидат химических наук, доцент, e-mail: mtgolubin@yandex.ru

Цыбукова Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, доцент, e-mail: tnik46@mail.ru

Тверякова Елена Никитична – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, e-mail: tveryakovae@mail.ru

Передерина Ирина Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, e-mail: perederina.irina@yandex.ru

Жолобова Галина Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии, e-mail: zholobovagalina@mail.ru

Князева Елена Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и методики обучения химии, e-mail: kenaoo@mail.ru

Зыкова Мария Владимировна – кандидат фармацевтических наук, доцент, заведующий кафедрой химии, e-mail: gmv2@rambler.ru

Несколько последних десятилетий существует проблема ятрогенных заболеваний, являющихся следствием воздействия на организм синтетических лекарственных препаратов. Поэтому на кафедре химии Сибирского государственного медицинского университета изучаются биологически активные вещества, выделенные из природного сырья и используемые для разработки новых эффективных и относительно безопасных лекарственных средств. Активно изучаются гуминовые кислоты торфов [1, 2]. Нашей новой задачей является изучение минерального состава торфов, так как биогенные и абиогенные металлы с органическими соединениями определяют биологическую активность потенциального лекарственного сырья.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Биогенные металлы являются связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем. Практически все химические элементы экосистем циркулируют из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Доказано, что цинк катализирует более 100 ферментативных процессов, участвует в кроветворении, стимулирует активность лейкоцитов, активирует процесс образования гемоглобина [3–5].

Предполагается участие цинка в окислительном фосфорилировании, которое происходит в митохондриях [6]. Цинк активизирует биосинтез витаминов С и В, способствует всасыванию витамина Е [7, 8].

Кобальт содержится в организме в основном в виде витамина В12, который необходим для нормального кроветворения и созревания эритроцитов – эритропоэза, и синтеза аминокислот, белков, РНК, ДНК и др. соединений.

Следует также отметить, что в настоящее время установлена биологическая роль хрома. Ионы Cr^{3+} активируют гормон инсулин, способствуют усвоению глюкозы. Имеются результаты исследований, подтверждающие противоопухолевое действие соединений Cr^{3+} [9–11] в физиологических концентрациях.

Установлена биологическая активность лантаноидов. Они взаимодействуют с белками, связывающими кальций, и активизируют биологический цикл азота. Предполагают [12], что накоплению лантаноидов в почвах способствуют железокисляющие хемолитотрофные бактерии, способные концентрировать лантаноиды [13].

В нашем исследовании определен микроэлементный состав торфов и болотных вод торфяно-болотной экосистемы (далее ТМ) «Таган» (Томский район, Томская область).

Разнообразие гидрогеологических условий Западно-Сибирской равнины обуславливает сложность геохимии торфяных залежей. Большая увлажненность региона, повышенное количество осадков, слабо расчлененный рельеф хорошо способствуют развитию процессов торфообразования [14]. К основным источникам поступления неорганических элементов в торфяную залежь относят минеральную часть растений-торфообразователей (первичная зола) и привнесенные минеральные соединения с потоками водной и воздушной миграции (вторичная зола) [15]. При этом огромная роль в накоплении ионов металлов принадлежит гуминовым кислотам, которые легко образуют комплексные соединения практически со всеми металлами, поступающими в торфяную залежь [16–18].

Материалы и методы

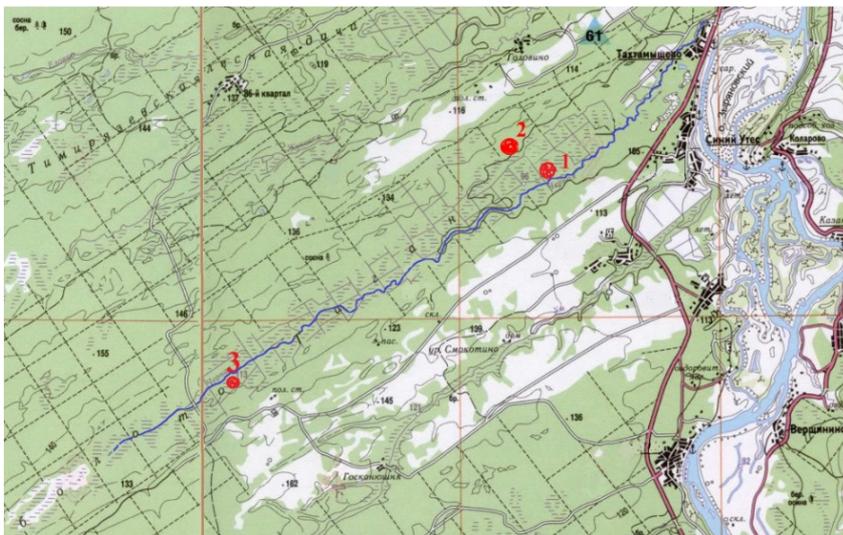
Пробы торфов и болотных вод были отобраны в июле 2018 г. на трех пунктах наблюдений торфяного месторождения «Таган» Томского района (рис.) [19].

Отбор проб торфов в каждом пункте проводился послойно, в соответствии с ботаническим составом до минерального грунта. Ботанический состав, степень разложения, зольность торфов и обменная кислотность торфа (рН солевой суспензии) были установлены по стандартным методикам [20–22]. Определение содержания гуминовых и фульвокислот в торфах проводили по методу Бамбалова [23], в болотных водах по методике [24] титрованием с N-фенилантрапиновой кислотой.

Болотные воды предварительно выпаривали, а сухой остаток анализировали. Навеску сухих торфов озоляли, золу упаковывали в алюминиевую фольгу и вместе со стандартными образцами облучали в вертикальном канале в потоке тепловых нейтронов 2.2×10^{13} н/см²×сек в течение 7 ч. Содержание микроэлементов определяли методом нейтронно-активационного анализа (НАА) [25]. Для данного метода характерна высокая чувствительность и сходимости результатов при анализе природных объектов, малая величина требуемой навески, возможность определения до 35 элементов. Образцы торфов и сухой остаток болотных вод анализировали на ядерном реакторе, снабженном анализаторной системой «CANBERRA». Результаты анализа технических характеристик были обработаны в программе Microsoft Office Excel при 95%-ном уровне надежности.

Торфяная залежь месторождения сложена низинными торфами. Наибольшая мощность торфяной залежи – 9,3 м. Подстилающие грунты сложены песками, супесями и суглинками [26, 27]. Месторождение подпитывается атмосферными осадками и склоновыми водами, поступающими с вышележащих водосборов. Основными водоприемниками объекта являются реки Черная и Томь. Растительность в настоящее время находится в эвтрофной фазе развития. Почти вся территория месторождения занята низинными и верховыми фитоценозами древесно-топяных и топяных групп. Часть месторождения осушена и используется под сенокосы.

Расположение пунктов 1, 2, 3 на торфяном месторождении Таган [19]



На территории болотной экосистемы выбраны 3 пункта наблюдений. Пункт 1 (П. 1) представляет собой естественный участок. На нем в древесном ярусе преобладает береза и угнетенные сосны. Наземный покров сложен крапивой, осокой и папоротником. Торфяная залежь имеет мощность около 300 см. Подстилающими породами является заиленный песок. Пункт 2 (П. 2) расположен на расстоянии 75–100 м от пункта 1. Он представляет собой местность, на которой проведена агролесомелиорация. На данной территории проложены борозды глубиной 0.5 м на расстоянии от 2 до 4 м друг от друга. Растительный покров подобен растительному покрову П. 1. Мощность залежи – до 300 см, в основании – заиленный песок. Пункт 3 (П. 3) является генетическим центром данного месторождения. На его территории растительность отличается от первых двух пунктов. В древесном ярусе – лиственница, сосна. Наземный покров представлен в основном осокой на кочках. Торфяная залежь имеет мощность до 400 см.

Результаты и их обсуждение

Торф – уникальный с химической точки зрения природный объект. В нем содержатся элементы, в частности металлы, необходимые современному организму для коррекции нарушенных окислительно-восстановительного, металло-лигандного и гетерогенного балансов.

Для анализа были выбраны 8 элементов, которые условно можно разделить на подгруппы: биогенные микроэлементы Zn и Co (их роль для живых организмов общеизвестна); необходимый в физиологических концентрациях для организма Cr; редкие Rb, Sr, Cs, La.

Анализ полученных результатов (табл.) показывает, что изучаемые торфы относятся к низинному типу. В залежи каждого пункта по мере углубления отбора проб степень разложения и зольность изменяются неравномерно.

Колебания зольности зависят от ботанического состава и степени разложения торфов. Среднее значение зольности составляет 17.44%. На отдельных глубинах отмечается увеличение данного показателя до 30.25%, что может быть связано с поступлением неорганических соединений с весенними водами или лесными пожарами в процессе формирования торфяника. Торфы являются хорошо разложившимися. Степень разложения составляет от 35 до 53%.

Реакция среды изучаемых торфов слабокислая, близкая к нейтральной, и находится в интервале 5.79–6.84 (табл.).

Для элементов Co, Cs, Cr, Rb, Sr, Ba и La колебания концентраций на глубине 50–225 см в пунктах 1, 2 и 3 в среднем составляют 20%, и только вблизи придонного слоя, на глубине 250–275 см, происходит резкое изменение концентраций металлов. Увеличивается содержание кобальта, бария, хрома, рубидия, цезия, лантана. Значительное изменение концентраций и различный характер этих изменений на глубине 250–275 см определяется природой подстилающего слоя. Максимальные количества в поверхностном слое (0–25 см) установлены для Sr (П. 2 и 3) и для Ba (П. 1, 2 и 3). Возможно, имеет место влияние изменившейся экологической обстановки в данном регионе за последние 50 лет в связи с близостью исследуемого района к областному центру с развитой инфраструктурой.

Основные характеристики торфов и болотных вод пунктов наблюдений ТМ Таган (П.1–3)

Пункт, глубина, см	Группа торфа	R	A	ГК	ФК	рН	Содержание микроэлементов, мг/кг**							
		%					Zn	Co	Cr	Rb	Sr	Cs	Ba	La
Пункт 1														
0–25	травяной	35	11.17 ± 0.03	18.55 ± 0.82	15.06 ± 0.33	5.79 ± 0.01	40.22	2.23	3.71	1.82	33.02	0.24	228.03	1.23
25–50	травяной	35	9.41 ± 0.08	19.24 ± 0.34	17.36 ± 0.83	5.78 ± 0.01	20.10	2.21	2.03	0.92	60.11	0.04	121.12	0.89
100–125	травяной	30	10.32 ± 0.18	17.31 ± 0.53	16.06 ± 0.47	5.67 ± 0.03	32.41	2.24	4.01	2.91	60.09	0.14	132.04	1.12
200–225	древесный	40	10.71 ± 0.5	16.67 ± 0.72	16.28 ± 0.28	6.08 ± 0.02	29.93	2.36	3.72	3.84	71.12	0.45	118.41	1.32
250–275	травяной	40	8.89 ± 0.22	18.76 ± 0.33	17.44 ± 0.13	6.11 ± 0.03	26.21	1.71	4.92	3.63	80.21	0.40	78.18	1.23
Болотная вода*	–	–	–	17.2 ± 0.56	32.7 ± 0.54	7.41 ± 0.01	10.58	1.39	0.64	0.92	147.88	0.05	57.34	0.17
Пункт 2														
0–25	древесный	35	14.40 ± 0.12	26.51 ± 0.25	13.01 ± 0.51	6.21 ± 0.11	12.62	3.38	3.82	3.71	102.03	0.08	241.09	1.39
25–50	травяной	30	12.56 ± 0.31	16.1 ± 0.09	18.32 ± 0.65	5.96 ± 0.05	8.63	2.23	2.34	1.54	47.23	0.25	75.21	0.84
100–125	древесно-травяной	35	9.99 ± 0.01	19.6 ± 0.58	16.54 ± 0.43	5.81 ± 0.02	13.12	2.21	3.10	2.41	35.12	0.23	77.32	1.09
200–225	гипново-осоковый	45	9.18 ± 0.11	24.09 ± 0.13	13.29 ± 0.93	5.95 ± 0.05	14.63	2.13	4.21	2.52	64.05	0.24	71.24	1.06
250–275	гипново-осоковый	45	52.28 ± 0.83	15.47 ± 0.28	17.02 ± 0.76	5.98 ± 0.02	20.32	2.09	26.33	32.63	93.14	1.18	202.13	11.53
Болотная вода*	–	–	–	11.5 ± 0.18	45.3 ± 1.13	7.11 ± 0.09	8.29	1.00	0.36	1.49	95.85	0.01	47.11	0.08
Пункт 3														
0–25	вахтовый	35	9.74 ± 0.35	36.1 ± 0.35	12.09 ± 0.83	6.49 ± 0.11	46.20	2.10	6.40	0.90	132.10	0.24	581.00	1.16
25–50	вахтовый	35	15.07 ± 0.35	37.81 ± 0.19	12.41 ± 0.73	6.40 ± 0.09	35.24	1.64	5.70	1.70	114.00	0.19	275.00	0.92
100–125	древесно-вахтовый	40	10.82 ± 0.35	28.54 ± 0.17	11.52 ± 0.27	6.45 ± 0.02	31.82	1.32	6.50	4.50	132.04	0.46	275.00	1.35
200–225	травяной	40	30.25 ± 0.35	33.51 ± 0.23	11.42 ± 0.25	6.52 ± 0.03	53.31	1.56	6.80	3.40	98.20	0.34	184.00	1.63
250–275	осоковый	50	18.78 ± 0.35	44.3 ± 0.63	10.02 ± 0.18	6.84 ± 0.11	39.20	2.10	23.40	11.00	107.00	1.06	327.00	6.99
Болотная вода*	–	–	–	5.72 ± 0.14	9.7 ± 0.13	7.6 ± 0.08	4.33	0.48	0.38	0.02	408.59	0.01	73.92	0.04

Примечание: R – степень разложения (%), A – зольность (%).

* – содержание гуминовых и фульвокислот для болотных вод в мг/л

** – содержание микроэлементов в болотных водах в мкг/л 10^{-4}

Полученные нами результаты согласуются с результатами исследований других авторов [28–30], которые показывают, что в болотных фитоценозах при разложении органического вещества тяжелые металлы (Co, Cr, Pb и др.) и рассеянные элементы (Rb и др.) накапливаются в слабопроточных болотных водах и концентрируются в растениях. Поэтому, несмотря на меньшее количество древесной растительности по сравнению с лесами, в болотных фитоценозах в биологический круговорот вовлекаются большие массы элементов.

На площади в 1 км² растительность болот связывает цинк, барий и другие элементы до нескольких килограммов в год [29]. Так как торф представляет собой разложившиеся растительные остатки, то было целесообразно проследить влияние ботанического состава исследуемых торфов на содержание химических элементов. Сопоставление данных таблицы показывает, что на глубине ниже 50 см, где техногенное влияние не должно проявляться, лучше всего накапливает химические элементы травяной торф. Способность же к накоплению металлов древесно-травяного, древесного, гипново-осокового и вахтового торфов ниже.

По результатам исследований можно отметить, что коэффициент корреляции (r) между содержанием гуминовых кислот (ГК) и содержанием цинка составляет $r=0.62$, а между содержанием фульвокислот (ФК) и содержанием цинка $r=-0.59$. Это доказывает связывание ионов Zn в комплексные соединения гуминовыми кислотами.

Средняя концентрация ионов кобальта в исследуемых торфах составляет 2.1 мг/кг, что в три раза ниже кларкового значения, равного 7.3 мг/кг [29, 30], и в 1.5 раза ниже усредненного значения в торфах Западной Сибири [31]. В образцах, сложенных древесными торфами, отмечается небольшое увеличение концентрации ионов Co, в среднем в 1.2 раза по сравнению с травяными торфами.

Согласно литературным данным [29, 32], кларковое содержание хрома в почвах составляет от 65 до 200 мг/кг. Среднее содержание хрома в торфах Западно-Сибирского региона – 12.4 мг/кг [31]. Наши исследования показали, что в торфах трех пунктов наблюдений содержание хрома изменяется от 2.0 до 23.4 мг/кг при среднем значении 7.12 мг/кг. Наибольшая концентрация Cr наблюдается в образцах П. 3. Торфы данного участка содержат в 2.5 раза больше хрома, чем торфы первого и второго пунктов. Хром, подобно другим d-элементам, склонен к образованию комплексных соединений с органическими лигандами и образует хелатные соединения с гуминовыми кислотами [33, 34]. Коэффициент корреляции между содержанием хрома и содержанием ГК составляет 0.3, а между содержанием хрома и ФК $r=-0.3$.

Содержание рубидия в торфах исследуемого месторождения варьируется в пределах 0.9–32.6 мг/кг. В среднем для торфов данного региона зафиксировано значение 7.8 мг/кг. Экстремально высокие концентрации этого элемента связаны, скорее всего, с влиянием минеральной составляющей придонного слоя.

Цезий – редкий щелочной металл и его содержание и миграция в почвах изучены недостаточно. Кларк цезия в почвах – 3.8 мг/кг, среднее содержание этого элемента в низинных торфах Западной Сибири составляет 0.44 мг/кг. Содержание цезия в торфяной залежи пунктов наблюдений изменяется от 0.04 до 1.18 мг/кг и в среднем составляет 0.37 мг/кг. Наименьшее содержания цезия отмечено в торфах П. 1 – в среднем 0.25 мг/кг, наибольшее для П. 3 – 0.46 мг/кг. Четкой корреляции между ботаническим составом торфа и накоплением цезия не выявлено.

Стронций и барий распространены в земной коре. В исследуемых торфах среднее содержание стронция составляет 81.87 мг/кг, что меньше кларкового значения почти в 3 раза. В торфах П. 1 и П. 2 содержание его имеет близкие значения – 60.0 и 68.2 мг/кг соответственно. В торфах П. 3 стронция обнаружено в 2 раза больше, чем в торфах П. 1 и П. 2 – 116.6 мг/кг.

Многие ученые [29, 35, 36] отмечают повышенные концентрации бария в почвах, торфах и растениях Западной Сибири. В исследуемых нами образцах содержание бария изменяется от 75 до 581 мг/кг, при среднем значении 199 мг/кг. Наиболее высокие значения этого показателя отмечается в верхнем слое залежи. Данное обстоятельство связано с тем, что многие растения накапливают барий в наземной части. Авторами [37, 38] показано, что около 25% лекарственных растений, синтезирующих ароматические соединения, накапливают Ba. В надземной массе крапивы двудольной концентрация бария достигала 649 мг/кг, сабельника болотного – 115 мг/кг, в корнях щавеля кислого – 1157 мг/кг, кровохлебки лекарственной – 297 мг/кг. В наземном растительном покрове пунктов наблюдений присутствуют крапива и кровохлебка. Они могут концентрировать барий в верхнем корнеобитаемом слое торфяной залежи. На глубинах, где присутствуют прослойки древесных торфов, концентрация Ba ниже, по сравнению с торфами, сформированными травянистой растительностью. Для торфов исследуемых пунктов наблюдений выявлена прямая корреляционная зависимость между содержанием ионов бария и ГК ($r=0.7$), что согласуется с литературными данными.

В.В. Добровольский [28] объясняет повышенную концентрацию многих металлов в торфяно-болотных почвах преобладанием ГК над ФК в торфяном горизонте болотных почв. Это приводит к более низким значениям pH торфяных почв и способствует более активной миграции металлов в них. В заболоченных почвах содержание металлов, связанных с ГК и со свободными ФК значительно выше, чем в осушенных

почвах. Соединения металлов с ФК обладают большой подвижностью и легко вымываются, поэтому в нижних слоях торфяного профиля их содержание больше, чем комплексных соединений с ГК. Концентрация металлов, связанных с разными типами органических лигандов, в торфяных почвах гораздо выше, чем в подзолистых почвах [28].

При описании насыщенности торфов лантаноидами нужно иметь в виду, что содержание их в торфе (или почве) и растениях сильно зависит от величины кларков. В силу их слабой изученности можно доверять только их кларкам в земной коре [28]. В почвах содержание лантаноидов изучено недостаточно, особенно в Сибири. Со временем величины почвенных кларков пересматривают, причем данные разных геохимиков заметно разнятся. Кларк лантана в земной составляет 46 мг/кг. В Западной Сибири, по данным [31] среднее содержание La составляет 3.0 мг/кг. Изучение редкоземельных элементов в залежах П.1, 2, 3 показало, что среднее содержание La составляет – 2.24 мг/кг. Максимальные значения содержания La отмечены на глубинах 250–275 см и составили 11.54 (П. 2) и 6.69 мг/кг (П. 3) Известно, что в большей степени лантаноиды накапливаются папоротниками [39]. Поэтому их считают концентраторами лантаноидов [40], способствующими их накоплению в гумусовом горизонте почв. Наличие папоротника в растительном покрове исследуемых объектов объясняет повышение концентраций лантана в верхнем слое залежи.

Анализ таблицы показывает, что из биогенных элементов в торфах лучше всего концентрируется цинк, а из редких – барий и стронций.

Корреляционный анализ [41] указывает на тот факт, что изменения концентраций исследуемого набора элементов на одной и той же глубине в 3 пунктах наблюдений происходят с высокой степенью синхронности, что свидетельствует о типичности условий накопления этих элементов в течение всего теплого периода. Коэффициенты корреляции на глубинах 25–225 см находятся в интервале 0.94–0.98, а в более глубоких слоях 250–275 см он равен $r=0.85$.

Одновременно с образцами торфов на пунктах наблюдений П. 1, 2 и 3 из колодцев были отобраны и проанализированы болотные воды.

Химический состав болотных вод определяется рядом факторов. К внешним факторам относятся геоморфологическое положение болот, особенности водного питания, химический состав почвообразующих пород. Внутренние факторы обусловлены интенсивностью биохимических процессов, протекающих в торфяной залежи [42].

Воды болот характеризуются рядом специфических особенностей, например, они обогащены веществом гумусовой природы, содержат значительные количества органических и минеральных веществ и окрашены в желтоватый или коричневый цвет.

По литературным данным [24, 43], среднее значение pH для болот низинного типа составляет 6.7. Для болотных вод исследуемых пунктов наблюдений (П. 1, 2, 3) pH варьируется от 7.1 до 7.6. Реакция среды может быть охарактеризована как слабощелочная.

Гуминовые и фульвокислоты составляют основную часть органического вещества болотных вод [24]. Состояние ГК и ФК и их соотношение в болотных водах определяется химическим составом вод, pH среды и другими факторами. Содержание ГК в исследуемых образцах воды изменяется от 5.7 до 17.2 мг/л.

Повышенная растворимость ФК по сравнению с ГК способствует увеличению их концентрации в болотных водах. В процессе окисления ГК происходит деструкция их макромолекул на составные части и уменьшение молекулярной массы [24]. Содержание ФК в болотных водах составляет 9.7–45.3 мг/л. Количество ФК в водах П. 1 и П. 2 значительно выше, чем в водах П. 3. Концентрация ФК более чем в 2 раза превышает содержание ГК.

Анализ полученных результатов показывает, что из биогенных элементов во всех пробах болотных вод содержится больше всего цинка, а из редких – стронция и бария, что коррелирует с максимальным содержанием Zn, Sr и Ba в исследованных торфах (табл.).

Концентрация рубидия в торфах и болотных водах П. 1, 2, 3 также выше, чем цезия. Стронций имеет меньшую атомную массу, чем барий, и в торфах его содержание меньше (масс.%) примерно в 2 раза, тогда как содержание Sr в болотных водах превышает содержание Ba в среднем в 3 раза (табл.).

Сопоставление полученных экспериментальных результатов содержания различных элементов в образцах торфов и болотных водах позволяет предположить различия в условиях и механизмах их накопления, так как не наблюдается корреляционной зависимости между атомной массой элемента и его концентрацией в образце торфа. Не всегда концентрация более тяжелого элемента в торфе превышает концентрацию более

легкого. Напротив, более легкие Rb и Sr вымываются в болотные воды в большем количестве, чем более тяжелые Cs и Ba.

Проведен анализ усредненных данных по содержанию этих элементов в торфах всех пунктов наблюдений с содержанием этих же элементов в болотных водах пунктов 1, 2, 3 (табл.). Сопоставление данных указывает на то, что рубидий лучше всего накапливается в образцах П. 2. Его содержание в торфе (8.54 мг/кг) и в болотных водах максимально ($1.49 \cdot 10^{-4}$ мг/л). Содержание Cs сопоставимо как в торфах, так и в болотных водах.

Для других элементов синхронизация изменений содержания элементов в торфах и болотных водах по всем трем пунктам не прослеживается. Однако можно выделить ряд закономерностей при сравнении двух пунктов.

В торфяных залежах П. 1 и П. 2, имеющих однотипный ботанический состав до глубины 175 см, содержание большинства элементов, как в торфах, так и в болотных водах отличается незначительно.

В залежи П. 3 содержание Sr и Ba повышено по сравнению с П. 1, как в торфах, так и в болотных водах. Количество Sr в торфах П. 3 также незначительно выше по сравнению с П. 2 как в торфах (от 7.94 до 9.76 мг/кг), так и в болотных водах (от 0.36 до $0.38 \cdot 10^{-4}$ мг/л).

Содержание Sr и Ba в залежи П. 3 в два раза выше по сравнению с П. 2, как в торфах, так и в болотных водах. Количество La снижается в торфах и болотных водах П. 3.

По содержанию Zn в торфах и болотных водах закономерностей не прослеживается.

Выводы

1. Методом НАА исследованы торфа и болотные воды в трех пунктах торфяного месторождения «Гаган» Томского района на содержание ионизированных элементов Zn, Co, Cr, Rb, Sr, Ba, Sc, La.

2. Проведено сопоставление содержания химических элементов в торфах и в болотных водах П. 1, 2 и 3. Пункты 1 и 2 до глубины 175 см имеют подобный ботанический состав и содержание большинства элементов как в торфах, так и в болотных водах отличается незначительно.

3. В результате исследований выявлено повышенное содержание ионов Ba и Sr в исследуемых торфах всех пунктов наблюдений, а также установлено более высокое содержание всех рассматриваемых металлов в торфах нативного участка П. 3.

4. Изменения концентраций элементов на одной и той же глубине в 3-х пунктах наблюдений происходят с высокой степенью синхронности, что свидетельствует о типичности условий накопления этих элементов (коэффициенты корреляции на глубинах 25–225 см находятся в интервале 0.94–0.98).

5. В условиях данной экосистемы в торфах аккумулируются ионизированные Zn, Co, Rb, Sr, Ba, La. Среднее содержание микроэлементов в изучаемой торфяно-болотной экосистеме сопоставимо со средними значениями для данного региона.

6. В болотные воды всех трех пунктов наблюдений интенсивно поступает и мигрирует ион стронция.

Список литературы

1. Зыкова М.В., Логвинова Л.А., Кривошеков С.В., Воронова О.А., Ласукова Т.В., Братишко К.А., Жолобова Г.А., Голубина О.А., Передерина И.А., Дрыгунова Л.А., Тверякова Е.Н., Белоусов М.В. Антиоксидантная активность высокомолекулярных соединений гуминовой природы // Химия растительного сырья. 2018. №3. С. 239–250.
2. Зыкова М.В., Белоусов М.В., Гурьев А.М., Ахмеджанов Р.Р., Юсубов М.С. Стандартизация гуминовых кислот низинного древесно-травяного вида торфа Томской области // Химико-фармацевтический журнал. 2013. Т. 47. №12. С. 53–56.
3. Оберлис Д., Скальный А.В., Скальная М.Г., Никоноров А.А., Никонорова Е.А. Патология микроэлементозов. Сообщение 2. Цинк // Патогенез. 2015. Т. 13. №4. С. 9–17.
4. Бахтина Г.Г., Ленько О.А., Суханова С.Е. Микроэлементозы человека и пути коррекции их дефицита // Патология кровообращения и кардиохирургия. 2007. №4. С. 82–89.
5. Агаджанян Н.А., Скальный А.В. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека. М., 2001. 83 с.
6. Литвинова Т.Н., Выскубова Н.К., Ненашева Л.В. Биогенные элементы. Комплексные соединения: учеб.-метод. пособие. Ростов-на-Дону, 2009. 283 с.
7. Biesalski H.K., Kohrle J., Schümann K. Vitamine, Spurenelemente und Mineralstoffe. Stuttgart: Thieme, 2002. 774 p.
8. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М., 2004. 272 с.

9. Geiger D., Carpentier J.L., Gorden P., Lelio O. Down-regulation of insulin receptors is related to insulin internalization // *Experimental Cell Research*. 1989. Vol. 185. N1. Pp. 33–40.
10. Horáček J., Kuzniaková M., Höschl C., Anděl M., Bahbonh R. The relationship between central serotonergic activity and insulin sensitivity in healthy volunteers // *Psychoneuroendocrinology*. 1999. Vol. 24. N8. Pp. 785–797.
11. Laschinsky N., Kottwitz K., Freund B., Dresov B. Bioavailability of chromium (III)-supplements in rats and humans // *Biology of Metals*. 2012. Vol. 25. N5. Pp. 1051–1060. DOI: 10.1007/s10534-012-9571-5.
12. Tsuruta T. Separation of rare elements by microorganisms // *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*. 2005. Vol. 6. Pp. 81–84.
13. Anderson C.R., Pederson K. In situ growth of *Gallionella* biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides // *Geobiology*. 2003. Vol. 1. Pp. 169–178. DOI: 10.1007/978-1-4020-9212-1_96.
14. Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н., Веретенникова Е.Э. Содержание химических элементов в торфах южно-таежной подзоны Западной Сибири // *Проблемы биогеохимии и геохимической экологии*. 2012. Т. 20. №3. С. 13–22.
15. Архипов В.С., Бернатонис В.К. Распределение кальция и железа в вертикальном профиле торфяных залежей таежной зоны Западной Сибири // *Известия Томского политехнического университета*. 2013. Т. 323. №1. С. 173–178.
16. Лиштван И.И., Стригуцкий В.П., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Алейникова В.Н., Першай Н.С. Особенности взаимодействия гуминовых соединений с металлами постоянной и переменной валентности в кислой среде // *Химия твердого топлива*. 2016. №5. С. 39–45. DOI: 10.7868/S0023117717050061.
17. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Монич Г. С., Стригуцкий В.П., Глухова Н.С., Алейникова В.Н. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов и структура металл гуминовых комплексов // *Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2: Химия. Биология. География*. 2012. №2. С. 12–16.
18. Волкова Е.М., Горелова С.В., Чекова Д.А. Динамика экологических условий и накопление химических элементов в генезисе водораздельных болот центральной России // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16. №4. С. 450–462. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-450-462.
19. Географические карты районов Томской области [Электронный ресурс]. URL: <http://tomsk-obl.ru/1262402.html>.
20. ГОСТ 28245-89. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения. М., 1989. 9 с.
21. ГОСТ 6801-86. Торф. Метод определения зольности в залежи. М., 1986. 4 с.
22. ГОСТ 11623-89. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности. М., 1989. 5 с.
23. Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я. Фракционно-групповой состав органического вещества целинных и мелиорированных торфяных почв // *Почвоведение*. 1998. №12. С. 1431–1437.
24. Базин Е.Т., Копенкин В.Д., Косов В.И. и др. Технический анализ торфа. М., 1992. 358 с.
25. Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н., Зарубина Р.Ф., Ефимова А.Н. Применение высокочувствительных методов анализа торфов // *Журнал аналитической химии*. 1996. Т. 51. №3. С. 1–4.
26. Инишева Л.И., Виноградов В.Ю., Голубина О.А., Ларина Г.В., Порохина Е.В., Шинкеева Н.А., Шурова М.В. Болотные стационары Томского государственного педагогического университета. Томск, 2010. 148 с.
27. Голубина О.А., Горельский В.А., Жильцов К.Н., Лайком А.О. Свойства пирогенных торфяных эутрофных почв болота Таган (юг Томской области) // *Вестник Томского государственного университета*. 2015. №391. С. 232–237. DOI: 10.17223/15617793/391/37.
28. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М., 2003. 400 с.
29. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: справочник в 6 томах. М., 1994–1999.
30. Водяницкий Ю.Н., Савичев А.Т., Васильев А.А., Лобанова Е.С., Чащин А.Н., Прокопович Е.В. Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в техногенно-загрязненных почвах // *Почвоведение*. 2010. №7. С. 879–890.
31. Арбузов С.И., Архипов В. С., Бернатонис В.К., Бобров В.А., Маслов С.Г., Межибор А.М., Прейс Ю.И., Рихванов Л.П., Сыдыко А.Ф., Сысо А.И. Среднее содержание некоторых элементов-примесей в торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // *Известия Томского политехнического университета*. 2009. Т. 315. №1. С. 44–48.
32. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.:Мир, 1989. 439 с.
33. Fukushima M., Nakayasu K., Tanaka Sh., Nakamura H. Chromium (III) binding abilities of humic acids // *Analitica Chimica Acta*. 1995. Vol. 317. Pp. 195–206.
34. Кошечева И.Я., Хушватова С.Д., Левинский В.В., Данилова В.Н., Холин Ю.В. О взаимодействии хрома (III) с гумусовыми веществами почв вод, донных осадков // *Геохимия*. 2007. №2. С. 208–215.
35. Кашин В.К. Барий в растительности Забайкалья // *Агрохимия*. 2011. №1. С. 56–66.
36. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск, 2001. 229 с.
37. Ловкова М.Я., Соколова С.М., Бузук Г.Н., Тютюкин Ю.В. Особенности элементного состава лекарственных растений, синтезирующих фенольные соединения // *Прикладная биохимия и микробиология*. 1999. Т. 35. №5. С. 578–589.
38. Шестакова Т.С., Петриченко В.М., Сухинина Т.В. Элементный состав травы и экстракционных препаратов очанки // *Химико-фармацевтический журнал*. 2008. Т. 42. №8. С. 20–22.

39. Wu Z.H., Luo J., Guo H.Y., Wang X.R., Yang C.S. Adsorption isotherms of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acid on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid // *Chemical Speciation Bioavailability*. 2001. Vol. 13. Pp. 75–81.
40. Водяницкий Ю.Н., Рогова О.Б. Биогеохимия лантанидов в почвах // *Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева*. 2016. Вып. 84. С. 101–118. DOI: 10.19047/0136-1694-2016-84-101-118.
41. Дубровская Л.И., Князев Г.Б. Компьютерная обработка естественнонаучных данных методами многомерной прикладной статистики: учебное пособие. Томск, 2011. 120 с.
42. Инишева Л.И., Инишев Н.Г. Гидрохимический режим олиготрофного болота // *Вопросы географии Сибири*. 2006. Вып. 26. С. 106–110.
43. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В. Водные ресурсы болот России и оценка их химического состава // *География и природные ресурсы*. 1998. №2. С. 79–84.

Поступила в редакцию 10 февраля 2019 г.

После переработки 15 апреля 2019 г.

Принята к публикации 17 апреля 2019 г.

Для цитирования: Голубина О.А., Цыбукова Т.Н., Тверякова Е.Н., Передерина И.А., Жолобова Г.А., Князева Е.П., Зыкова М.В. Содержание биогенных элементов (Zn, Co, Cr), щелочных (Rb, Cs), щелочноземельных (Sr, Ba) металлов и лантана в эвтрофной торфяно-болотной экосистеме // *Химия растительного сырья*. 2019. №4. С. 337–347. DOI: 10.14258/jcrpm.2019045131.

Golubina O.A.^{1,2}, Tsybukova T.N.¹, Tveryakova E.N.¹, Perederina I.A.¹, Zholobova G.A.¹, Knyazeva E.P.², Zyкова M.V.¹*
CONCENTRATION OF BIOGENIC TRACE ELEMENTS (Zn, Co, Cr), ALKALINE (Rb, Cs), ALKALINE-EARTH (Sr, Ba) METALS AND LANTHANUM IN THE EUTROPHIC PEAT BOG ECOSYSTEM

¹*Siberian State Medical University, Moskovsky trakt, 2, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: mtgolubin@yandex.ru*

²*Tomsk State Pedagogical University, Kievskaya st., 60, Tomsk, 634061 (Russia)*

Peats and marsh waters of the peat bog eutrophic ecosystem (Tomsk region) for the content of trace elements have been studied. The peat deposit is composed of lowland peats of grass type predominantly. The deposit average depth is about 3 meters. Samples of several observation points, which differ in botanical composition and hydrothermal conditions of occurrence were analyzed. The concentration of biogenic (Zn, Co, Cr), alkaline (Rb, Cs), alkaline earth (Sr, Ba) and rare earth (Hf, La) metals in peat and marsh waters has been determined by the method of neutron activation analysis. It was shown that the amount of various elements in peat is determined by regional characteristics and botanical composition. From comparative elements concentration analysis, it has been found that concentration of metals varies identically depending on the depth of the peat bog, which indicates typical conditions for the accumulation of these elements. As a result of the research was founded high content of the Ba and Sr in peats of all observation points. It has been established that the peat of native section 3 is enriched with all studied metals Zn, Cr, Sr, Ba in comparison with peats of the first and the second observation points. Besides, under the conditions of this ecosystem cobalt, rubidium and lanthanum were accumulated in peats. The average concentration of trace elements in the studied peat bog ecosystem is comparable to the average values of this region. We have found that samples of marsh water are enriched with the biogenic zinc. Among rare metals, such elements as strontium and barium are the most abundant in marsh water, what correlates with the largest content of Zn, Sr and Ba in the studied peats. Light Rb and Sr ions transfer from peat to swamp waters in greater amount than heavier Cs and Ba ions. Strontium enters and migrates intensively to the swamp waters of all three observation points.

Keywords: alkali metals, alkaline earth metals, biogenic elements, neutron activation analysis, microelements, botanical composition, swamp waters, peat.

* Corresponding author.

References

1. Zykova M.V., Logvinova L.A., Krivoshchekov S.V., Voronova O.A., Lasukova T.V., Bratishko K.A., Zholobova G.A., Golubina O.A., Perederina I.A., Drygunova L.A., Tveryakova Ye.N., Belousov M.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 239–250. (in Russ.).
2. Zykova M.V., Belousov M.V., Gur'yev A.M., Akhmedzhanov R.R., Yusubov M.S. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2013, vol. 47, no. 12, pp. 53–56. (in Russ.).
3. Oberlis D., Skal'nyy A.V., Skal'naya M.G., Nikonorov A.A., Nikonorova Ye.A. *Patogenez*, 2015, vol. 13, no. 4, pp. 9–17. (in Russ.).
4. Bakhtina G.G., Len'ko O.A., Sukhanova S.Ye. *Patologiya krovoobrashcheniya i kardiokhirurgiya*, 2007, no. 4, pp. 82–89. (in Russ.).
5. Agadzhanian N.A., Skal'nyy A.V. *Khimicheskiye elementy v srede obitaniya i ekologicheskiy portret cheloveka*. [Chemical elements in the habitat and ecological portrait of a person]. Moscow, 2001, 83 p. (in Russ.).
6. Litvinova T.N., Vyskubova N.K., Nenasheva L.V. *Biogennyye elementy. Kompleksnyye soyedineniya: uchebno-metodicheskoye posobiye*. [Biogenic elements. Complex compounds: teaching aid]. Rostov-on-Don, 2009. 283 c. (in Russ.).
7. Biesalski H.K., Kohrle J., Schümann K. *Vitaminy, Spurenelemente und Mineralstoffe*. Stuttgart, 2002, 774 p.
8. Skal'nyy A.V., Rudakov I.A. *Bioelementy v meditsine*. [Bioelements in medicine]. Moscow, 2004, 272 p. (in Russ.).
9. Geiger D., Carpentier J.L., Gorden P., Lelio O. *Experimental Cell Research*, 1989, vol. 185, no. 1, pp. 33–40.
10. Horáček J., Kuzmiaková M., Höschl C., Anděl M., Bahbonh R. *Psychoneuroendocrinology*, 1999, vol. 24, no. 8, pp. 785–797.
11. Laschinsky N., Kottwitz K., Freund B., Dresov B. *Biology of Metals*, 2012, vol. 25, no. 5, pp. 1051–1060, DOI: 10.1007/s10534-012-9571-5.
12. Tsuruta T. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2005, vol. 6, pp. 81–84.
13. Anderson C.R., Pederson K. *Geobiology*, 2003, vol. 1, pp. 169–178, DOI: 10.1007/978-1-4020-9212-1_96.
14. Inisheva L.I., Tsybukova T.N., Veretennikova Ye.E. *Problemy biogeokhimi i geokhimicheskoy ekologii*, 2012, vol. 20, no. 3, pp. 13–22. (in Russ.).
15. Arkhipov V.S., Bernatonis V.K. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 173–178. (in Russ.).
16. Lishtvan I.I., Strigutskiy V.P., Yanuta Yu.G., Abramets A.M., Aleynikova V.N., Pershay N.S. *Khimiya tverdogo top-liva*, 2016, no. 5, pp. 39–45, DOI: 10.7868/S0023117717050061. (in Russ.).
17. Lishtvan I.I., Kaputskiy F.N., Yanuta Yu.G., Abramets A.M., Monich G.S., Strigutskiy V.P., Glukhova N.S., Aleynikova V.N. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2: Khimiya. Biologiya. Geografiya*, 2012, no. 2, pp. 12–16. (in Russ.).
18. Volkova Ye.M., Gorelova S.V., Chekova D.A. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 450–462, DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-450-462. (in Russ.).
19. Geograficheskiye karty rayonov Tomskoy oblasti [Geographic maps of the Tomsk region] [Electronic resource]. URL: <http://tomsk-obl.ru/1262402.html>. (in Russ.).
20. GOST 28245-89. *Torf. Metody opredeleniya botanicheskogo sostava i stepeni razlozheniya*. [GOST 28245-89. Peat. Methods for determining the botanical composition and degree of decomposition]. Moscow, 1989, 9 p. (in Russ.).
21. GOST 6801-86. *Torf. Metod opredeleniya zol'nosti v zalezhi*. [GOST 6801-86. Peat. Method for determining ash content in a deposit]. Moscow, 1986, 4 p. (in Russ.).
22. GOST 11623-89. *Torf i produkty yego pererabotki yego dlya sel'skogo khozyaystva. Metody opredeleniya obmen-noy i aktivnoy kislotnosti*. [GOST 11623-89. Peat and its processed products for agriculture. Methods for determining the exchange and active acidity]. Moscow, 1989, 5 p. (in Russ.).
23. Bambalov N.N., Belen'kaya T.Ya. *Pochvovedeniye*, 1998, no. 12, pp. 1431–1437. (in Russ.).
24. Bazin Ye.T., Kopenkin V.D., Kosov V.I. et al. *Tekhnicheskyy analiz torfa*. [Technical analysis of peat]. Moscow, 1992, 358 p. (in Russ.).
25. Inisheva L.I., Tsybukova T.N., Zarubina R.F., Yefimova A.N. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 1996, vol. 51, no. 3, pp. 1–4. (in Russ.).
26. Inisheva L.I., Vinogradov V.Yu., Golubina O.A., Larina G.V., Porokhina Ye.V., Shinkeyeva N.A., Shurova M.V. *Bolotnyye stacionary Tomskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta*. [Swamp hospitals of Tomsk State Pedagogical University]. Tomsk, 2010, 148 p. (in Russ.).
27. Golubina O.A., Gorel'skiy V.A., Zhil'tsov K.N., Laykom A.O. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 391, pp. 232–237, DOI: 10.17223/15617793/391/37. (in Russ.).
28. Dobrovolskiy V.V. *Osnovy biogeokhimi*. [Fundamentals of biogeochemistry]. Moscow, 2003, 400 p. (in Russ.).
29. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov. Spravochnik v 6 tomakh*. [Ecological geochemistry of elements. Handbook in 6 volumes]. Moscow, 1994–1999. (in Russ.).
30. Vodyanitskiy Yu.N., Savichev A.T., Vasil'yev A.A., Lobanova Ye.S., Chashchin A.N., Prokopovich Ye.V. *Pochvovedeniye*, 2010, no. 7, pp. 879–890. (in Russ.).
31. Arbuzov S.I., Arkhipov V. S., Bernatonis V.K., Bobrov V.A., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Preys Yu.I., Rikhvanov L.P., Sydyko A.F., Syso A.I. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2009, vol. 315, no. 1, pp. 44–48. (in Russ.).

32. Kabata-Pendias A., Pendias Kh. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh*. [Trace elements in soils and plants]. Moscow, 1989, 439 p. (in Russ.).
33. Fukushima M., Nakayasu K., Tanaka Sh., Nakamura H. *Analitica Chimica Acta*, 1995, vol. 317, pp. 195–206.
34. Koshcheyeva I.Ya., Khushvatova S.D., Levinskiy V.V., Danilova V.N., Kholin Yu.V. *Geokhimiya*, 2007, no. 2, pp. 208–215. (in Russ.).
35. Kashin V.K. *Agrokhimiya*, 2011, no. 1, pp. 56–66. (in Russ.).
36. Il'in V.B., Syso A.I. *Mikroelementy i tyazhelyye metally v pochvakh i rasteniyakh Novosibirskoy oblasti*. [Trace elements and heavy metals in soils and plants of the Novosibirsk region.]. Novosibirsk, 2001, 229 p. (in Russ.).
37. Lovkova M.Ya., Sokolova S.M., Buzuk G.N., Tyutekin Yu.V. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 1999, vol. 35, no. 5, pp. 578–589. (in Russ.).
38. Shestakova T.S., Petrichenko V.M., Sukhinina T.V. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2008, vol. 42, no. 8, pp. 20–22. (in Russ.).
39. Wu Z.H., Luo J., Guo H.Y., Wang X.R., Yang C.S. *Chemical Speciation Bioavailability*, 2001, vol. 13, pp. 75–81.
40. Vodyanitskiy Yu.N., Rogova O.B. *Byulleten' Pochvennogo instituta im. V.V. Dokuchayeva*, 2016, no. 84, pp. 101–118, DOI: 10.19047/0136-1694-2016-84-101-118. (in Russ.).
41. Dubrovskaya L.I., Knyazev G.B. *Komp'yuternaya obrabotka yestestvennonauchnykh dannykh metodami mnogomernoy prikladnoy statistiki: uchebnoye posobiye*. [Computer processing of natural science data using multidimensional applied statistics: a training manual]. Tomsk, 2011, 120 p. (in Russ.).
42. Inisheva L.I., Inishev N.G. *Voprosy geografii Sibiri*, 2006, no. 26, pp. 106–110. (in Russ.).
43. Yefremova T.T., Yefremov S.P., Melent'yeva N.V. *Geografiya i prirodnyye resursy*, 1998, no. 2, pp. 79–84. (in Russ.).

Received February 10, 2019

Revised April 15, 2019

Accepted April 17, 2019

For citing: Golubina O.A., Tsybukova T.N., Tveryakova E.N., Perederina I.A., Zholobova G.A., Zykova M.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 4, pp. 337–347. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019045131.

