

УДК 551.465

**МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В КАРБОНАТНОЙ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ  
НА ПРИМЕРЕ BIVALVIA MYTILUS SPP. ИЗ ЛИТОРАЛИ ЧЕРНОГО МОРЯ****Демина Л.Л., Будько Д.М.***ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова» Российской академии наук,  
Москва, e-mail: l\_demina@mail.ru*

Исследовано распределение группы тяжелых металлов (Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb, Ni) и металлоидов (As и Se) в организмах двустворчатых моллюсков *Mytilus spp.*, обитающих на литорали Черного моря. Анализ содержания химических элементов выполнен методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС). Оценен вклад карбонатной биоминерализации в накопление микроэлементов доминирующими макрозообентосными организмами на основе предложенного авторами балансного расчета с учетом соотношения массовой доли карбонатных раковин и мягких тканей. Показано, что большая часть массы Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, As и Se (63–94% общего содержания в целом теле мидии) сосредоточена в карбонатной раковине моллюска. Отсюда следует заключить, что накопление этих металлов в биообществах двустворчатых моллюсков происходит в значительной мере за счет процессов биоминерализации. Результаты исследований можно использовать при проведении геоэкологического мониторинга прибрежных зон.

**Ключевые слова:** микроэлементы, мидии, карбонатная биоминерализация, Черное море**TRACE METALS IN CARBONATE BIOMINERALIZATION BY THE EXAMPLE  
OF BIVALVIA MYTILUS SPP. FROM THE BLACK SEA****Demina L.L., Budko D.M.***Federal State Scientific Budget Organization P.P. Shirshov Institute of Oceanology  
Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: l\_demina@mail.ru*

Role of carbonate biomineralization in the trace metal bioaccumulation by the *Bivalvia Mytilus galloprovincialis*, the most abundant macrozoobenthic organisms inhabiting the coastal zone of the Black Sea, has been estimated. Concentration of Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, As and Se was measured by methods of the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectrophotometry (AAS). Based on the trace metal mass distribution between the mass of carbonate shells and soft tissues of the whole mussel body, a quantitative contribution of carbonate biominerals into bioaccumulation was estimated to be 63–94% total content in the mussel whole body. Involving of trace metals studied into the crystalline matrix of the mussel carbonate shell was recognised to be the basic process of the bioaccumulation in the coastal zone of the Black Sea. These research results might be taken in consideration during ecological monitoring of the heavy metal pollution.

**Keywords:** trace metals, mussels, carbonate biomineralization, Black Sea

Зообентосные сообщества перерабатывают осадочный материал на дне и являются неотъемлемой частью глобального биофильтра [7]. Мидия черноморская, *Mytilus galloprovincialis*, входящая в класс двустворчатых моллюсков *Bivalvia* (семейство митилид *Mytilidae*), широко распространена в пределах шельфа (до 80 м) Черного моря. Пищевой стратегией мидий служит безвыборочная фильтрация, сестонофагия и детритофагия; поселение мидий на 1 м<sup>2</sup> профильтровывает в течение суток от 50 до 250 м<sup>3</sup> воды; биомасса черноморских мидий достигает 2–4 кг/м<sup>2</sup> [5]. Скорость роста двустворчатых моллюсков колеблется от 2 до 7 мм/год, составляя в среднем 3 мм/год; средний срок их жизни – около 20 лет, а предельный может достигать 100 лет [6]. Двустворчатые моллюски *Bivalvia* выполняют ряд биогеохимических функций: они извлекают из воды соединения кальция, органическое вещество,

микроэлементы, выделяя пеллеты и детрит (тонкодисперсный органогенно-карбонатно-глинистый материал). Масштабы бентосной биофильтрации шельфовых вод Черного моря в 2–5 раз превосходят твердый речной сток всего бассейна водосбора [9]. Способность митилид к концентрированию из воды многих химических элементов определяет выбор этого таксона в качестве биоиндикатора загрязнения прибрежной морской среды. Биоаккумуляция микроэлементов происходит в процессах биоассимиляции (внутриклеточное поглощение химических элементов мягкими тканями) и биоминерализации (гетерогенная аккумуляция минеральных форм живыми организмами). Однако в большинстве публикаций рассматриваются в основном мягкие ткани мидий.

**Целью данной работы** является количественная оценка роли карбонатных раковин мидий в биоаккумуляции ряда микроэлементов, как эссенциальных (Mn, Ni, Fe,

Zn, Cu, Se), так и токсичных (Pb, Cd, As), в прибрежной зоне Черного моря.

### Материалы и методы исследования

Образцы мидии *Mytilus galloprovincialis* (n = 58) были собраны вручную в литоральной зоне Голубой бухты (окрестности г. Геленджика). Мягкие ткани, извлеченные из раковин, и сами раковины были промыты бидистиллированной водой и высушены при комнатной температуре. В стационарной лаборатории были измерены размеры и вес каждого экземпляра. Были выделены две размерные группы моллюсков:

1) молодые организмы, длина и вес раковины которых были 9–13 мм и 0,02–0,08 г соответственно;

2) взрослые организмы с длиной раковины 22–42 мм и весом 0,5–1,99 г.

Взрослые мидии преобладали среди исследованных особей. Затем пробы были тщательно измельчены в агатовой ступке. Навески (10–50 мг) помещались в тefлоновые стаканы; кислотное разложение (2 мл особо чистой  $\text{HNO}_3$  + 0,5 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) проводили при нагревании (70°C) в течение четырех часов, конечный объем аналита составлял 20 мл. Определение

концентрации микроэлементов проводили с использованием атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) в пламенном и электротермическом вариантах, а также масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Контроль правильности анализа проводили с помощью международных стандартных образцов Национального института стандартов Канады (SRM NIST): SRM NIST 1515 – apple leaves, SRM NIST-2976 – mussel tissues, SRM IAEA MA – A2 Fish flash homogen. Минеральный состав образцов раковин мидий был исследован методом рентгенографического фазового анализа на дифрактометре Дрон-2.0 с Cu K $\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором (аналитик О.М. Дара).

### Результаты исследования и их обсуждение

В связи с целью нашей работы образцы карбонатных раковин и мягких тканей были исследованы по отдельности. Результаты анализа содержания микроэлементов представлены в таблице.

Среднее содержание микроэлементов (мкг/г сух.в.  $\pm$  станд. откл.) в раковинах и мягких тканях черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*

	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	As	Se
Раковины (n = 58)	65 $\pm$ 21	4,8 $\pm$ 1,8	23,6 $\pm$ 7,3	2,15 $\pm$ 0,57	1,76 $\pm$ 0,98	0,012 $\pm$ 0,007	4,12 $\pm$ 1,77	1,75 $\pm$ 0,59	0,01 $\pm$ 0,007
Мягкие ткани (n = 58)	730 $\pm$ 212	8 $\pm$ 5	124 $\pm$ 83	8,83 $\pm$ 2,71	3,07 $\pm$ 0,85	0,13 $\pm$ 0,02	2,1 $\pm$ 1,15	6,03 $\pm$ 1,15	0,03 $\pm$ 0,01

Наши данные (таблица) показывают, что из изучаемых элементов наибольшее содержание как в мягких тканях, так и в раковинах, характерно для железа, а наименьшее – для селена, что соответствует их средним содержаниям в литосфере. Известно, что среди мягких тканей повышенные содержания большинства микроэлементов обнаруживаются в жабрах – органе, осуществляющем фильтрацию потока воды биоотопа, а кроме того – в печени и гонадах. Мягкие ткани содержат в среднем от двух до десяти раз больше Mn, Cu, Cd, Pb, As, Se, Zn и Fe, чем раковины. Это соответствует литературным данным по различным акваториям [4, 10, 12]. В раковинах черноморской мидии из устьевой зоны р. Дунай [11], а также из северо-западного сектора шельфа Черного моря [6] содержание токсичных металлов Cd и Pb почти в 10 раз больше, чем в районе Голубой бухты. Соглашаясь с другими исследованиями, можно сказать, что район Голубой бухты Черного моря (в окрестностях г. Геленджика) входит в группу фоновых акваторий, не испытывающих значительной антропогенной нагрузки.

Исходя из средней скорости роста мидий (3 мм/год, [Золотарев, 1980]), выделенные нами выше две размерные группы

могут соответствовать двум возрастам – молодым (менее 4-х лет) и взрослым (7–14 лет). Сравнение содержания микроэлементов в мягких тканях и раковинах мидий двух возрастных групп показало следующее (рис. 1). В мягких тканях (включающих жабры) молодых организмов содержание большинства микроэлементов заметно выше, чем во взрослых, что вполне соответствует более высокой степени метаболизма молодых организмов. Наиболее выраженные различия (в 5–10 раз) отмечаются для Mn, Pb, As и Cd (рис. 1, а). В биоминеральных раковинах, где уровни микроэлементов примерно на порядок ниже, чем в мягких тканях, различия между взрослыми и молодыми мидиями сильно сглажены (рис. 1, б).

По-видимому, это вызвано двумя причинами. Экспериментально установлено, что микроэлементы достаточно быстро, в пределах 2 недель [8], выводятся из мягких тканей по сравнению с раковинами моллюсков, в составе которых интегрируется долговременная история среды обитания. Кроме того, возрастной диапазон исследованных нами образцов не столь широк, при изучении раковин черноморских мидий в более широком возрастном диапазоне

(от 20 до 100 мм) намечается явная тенденция к уменьшению содержания Fe, Mn, Zn, Cu, Ni и Pb с увеличением возраста [4], что

обусловлено более длительной экспозицией раковин взрослых мидий по сравнению с молодыми.

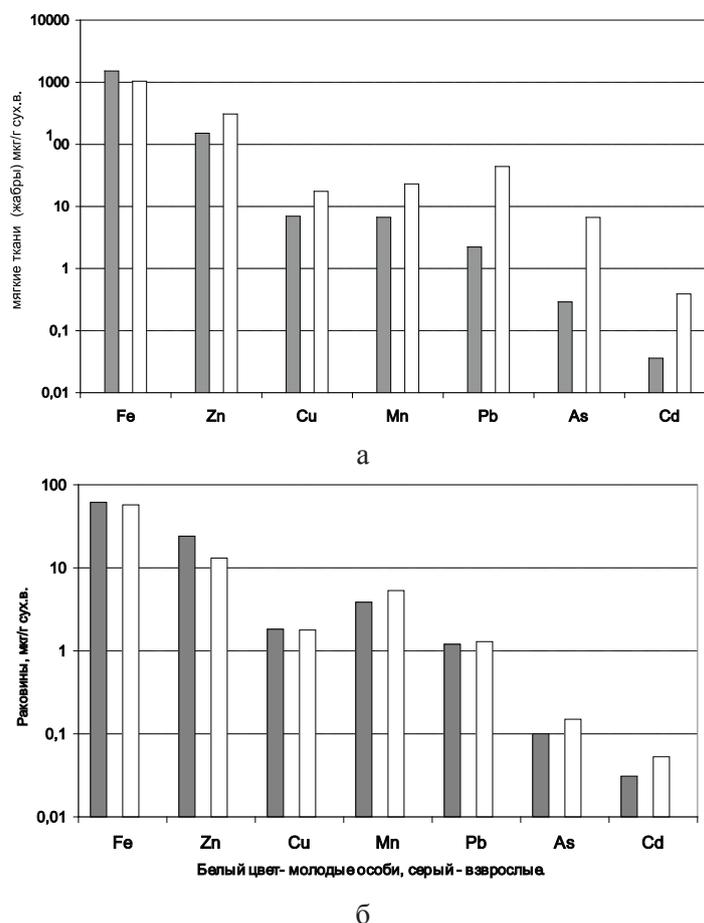


Рис 1. Содержание микроэлементов (мкг/г сух.в.) в мягких тканях (а) и раковинах (б) черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*

Количественную оценку вклада раковин в биоаккумуляцию микроэлементов двустворчатými моллюсками можно получить, если от расчетов содержания в мкг/г сухого вещества мягких тканей или раковин перейти к расчетам содержания микроэлементов на целый организм мидии с учетом массовой доли раковин и мягких тканей [1]. Анализ большого массива литературных и собственных данных показал, что в целом теле мидии *Mytilus spp.* со средней длиной раковин ( $35 \pm 15$  мм) вес сухих мягких тканей составляет в среднем 10%, тогда как на долю раковины приходится 90% общего сухого веса мидии. Применяя этот методический подход, мы оценили роль карбонатной биоминерализации в биоаккумуляции микроэлементов черноморскими мидиями. Как видно из рис. 2, преобладающая часть массы изученных микроэлементов сосредоточена в карбонатных раковинах, причем

наибольшие значения (свыше 80%) определены для Ni, Mn, Pb и Cd; отметим, что Ni и Mn обладают ионным радиусом, близким к ионному радиусу Ca, что обеспечивает их изоморфное замещение кальция в кристаллической решетке раковины. Рентгенодифрактометрический анализ (О.М. Дара) показал, что карбонатные биоминералы, слагающие кристаллическую решетку раковины, представлены преимущественно кальцитом (80–90%), остальная часть – арагонитом. Пониженная роль раковин (55–70%) и соответственно повышенная – мягких тканей – выявлена для Fe, Zn и Cu, т.е. эссенциальных микроэлементов, склонных к образованию металлорганических соединений в ходе биоассимиляции. Важно отметить, что токсичные тяжелые металлы Pb, Cd и As накапливаются преимущественно за счет биоминерализации – 70–85% от общего содержания в массе целого моллюска (рис. 2).

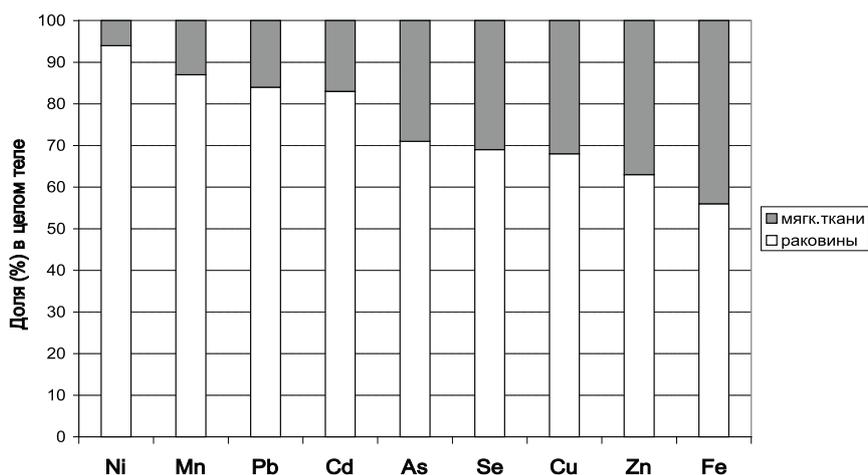


Рис. 2. Соотношение накопления микроэлементов в раковине и мягких тканях черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis* (Голубая бухта Черного моря)

Кроме активного накопления в процессах биоминерализации, микроэлементы участвуют и в пассивном накоплении (адсорбции) на поверхности карбонатных раковин. Оценка адсорбированной формы выполнена авторами в эксперименте, где использовался 25% раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рН 4,5) и ультразвуковая ванна САПФИР-1. Результаты анализа экстрактов из раковин мидий разного возраста ( $n = 32$ ) показали, что в среднем доля адсорбированных токсичных элементов весьма значительна, составляя для Zn 60%, для As, Pb, Cd 50–30%; для Cu 25%. Наиболее лабильная адсорбированная форма способна возвращаться в воду при изменении редокс-условий или раскисления вод вследствие антропогенного воздействия. Эти данные по адсорбированному комплексу токсичных металлов на раковинах моллюсков можно использовать для оценки потенциального дополнитель-

ного поступления токсичных металлов из раковин в придонную воду.

В океанских и морских экосистемах живые организмы с карбонатной функцией (двустворчатые моллюски, фораминиферы, кокколитоиды, кораллы, птероподы и др.) служат основой биогенной карбонатной седиментации в океане, вклад которой в биогенные осадки пелагиали океана составляет около 40% [7]. Интересно сопоставить уровни накопления группы микроэлементов в карбонатных биоминералах, формирование которых происходит в разных геохимических обстановках океана, это биоценозы двустворчатых моллюсков шельфа и глубоководной гидротермали [2], а также танатоценозы планктонных организмов (кокколитофориды, фораминиферы и птероподы) центральной части Атлантического океана [3]. Результаты сравнения показаны на рис. 3.

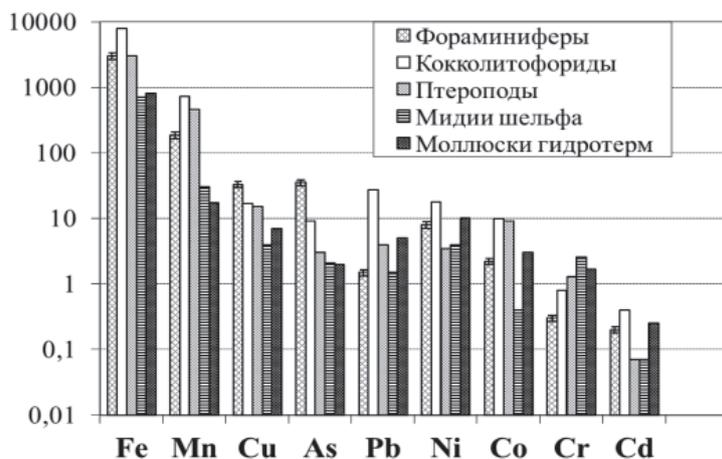


Рис. 3. Среднее содержание микроэлементов (мкг/г сух.в.) в карбонатных биоминералах бассейна Атлантического океана

Вариабельность содержаний каждого из микроэлементов между пятью группами карбонатных биоминералов не превышает фактора 6, т.е. находится в пределах одного порядка величин (рис. 3). В ряде случаев отмечается обогащение нанопланктона кокколитофорид металлами (Fe, Mn, Ni, Pb) до 6 раз по сравнению с другими группами, очевидно вследствие повышенной адсорбции на мелкодисперсных частицах (2–5 мкм). Отсюда можно предположить, что в процессе биоминерализации и в особенности в последующей за этим фоссилизации в осадочной толще разные группы кальцифицирующих организмов проявляют геохимическое единообразие в накоплении микроэлементов.

### Заключение

Исследовано распределение группы микроэлементов (Mn, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, As и Se) в карбонатных биоминералах и мягких тканях двустворчатых моллюсков на примере черноморской мидии *Mytilus galloprovincialis*. На основе предложенного авторами методического подхода, учитывающего массовое соотношение кальцитовых раковин и мягких тканей в целом теле моллюска, оценен вклад карбонатной биоминерализации в накопление микроэлементов мидиями. Показано, что большая часть массы Mn, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, As и Se (63–94% общего содержания в целом теле мидии) сосредоточена в карбонатной раковине моллюска. Следовательно, можно заключить, что накопление этих микроэлементов в биоосообществах двустворчатых моллюсков происходит в значительной мере за счет процессов биоминерализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 14-27-00114.

### Список литературы

1. Демина Л.Л. К оценке роли глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микроэлементов в океане. Маргинальный фильтр океана // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 439. – № 1. – С. 114–117.
2. Демина Л.Л., Галкин С.В., Дара О.М. Особенности накопления металлов в раковинах двустворчатых моллюсков глубоководных гидротермальных областей океана // Геохимия. – 2012. – № 2. – С. 147–163.
3. Демина Л.Л., Оськина Н.С., Дмитренко О.Б. Роль карбонатной биоминерализации в накоплении микроэлементов в донных осадках // Геология морей и океанов: Матер. XX междунар. науч. конференции (Школы) по морской геологии (Москва, 18–22 ноября 2013). Т. IV. – М.: ГЕОС, 2013. – С. 32–36.
4. Доценко И.В. Биоаккумуляция железа и марганца и оценка их осаждения Черноморской мидией *Mytilus galloprovincialis* Lam. в Азовском море и на шельфе Черного моря // Изв. ВУЗов. Естественные науки. Северо-Кавказский регион. – 2006. – № 4. – С. 84–89.
5. Зенкевич Л.А. Биология морей СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 739 с.

6. Золотарев В.Н. Продолжительность жизни двустворчатых моллюсков Японского и Охотского морей // Биология моря. – 1980. – № 6. – С. 3–12.
7. Лисицын А.П. Маргинальные фильтры и биофильтры Мирового океана // Океанология на старте XXI века. – М.: Наука, 2008. – С. 159–224.
8. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнений морских вод тяжелыми металлами. – Л. Наука, 1989. – 192 с.
9. Хрусталеv Ю.П., Денисов В.И. Интенсивность седиментации на шельфе Черного моря (по данным седиментационных ловушек) // Общая и региональная геология, геология морей и океанов, геологическое картирование. Обзорная информация. Вып. 4. – М.: Геоинформмарк, 2002. – С. 148–167.
10. Brix H., Lyngby J.E. The influence of size upon the concentrations of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb and Zn in the common mussel (*Mytilus edulis* L.) // Simposia Biologia Hungaria. – 1985. – № 29. – P. 253–271.
11. Mitilelu M., Dogaru E., Nicolescu T. Heavy metals analysis in some mollusk shells from Black Sea // Scient. Study and Res. – 2008. – Vol. 9, № 2. – P. 195–198.
12. Szefer P., Frelec K., Szefer K. Distribution and relationships of trace metals in soft tissue, byssus and shells of *Mytilus edulis trossulus* from the southern Baltic // Environ. Pollution. – 2002. – Vol. 20. – P. 423–444.

### References

1. Demina L.L. *Doklady Akademii Nauk – Doklady Earth Sciences*, 2011, Vol. 439, no.1, pp. 114–117.
2. Demina L.L., Galkin S.V., Dara O.M. *Geokhimiya – Geochemistry*, 2012, no. 2, pp. 147–163.
3. Demina L.L., Oskina N.S., Dmitrenko O.B. // *Materialy XX Mezhdunarod. Nauch. Konferen. (Shkoly) po morskoi geologii* (Proc. XXth Int. Conference on Marine Geology). Moscow, 2013. vol. IV. pp. 32–36.
4. Dotsenko I.V. *Izvestiya VUZov. Estestvennye nauki. Severo-Kavkazskii region – (Proc. of High School. Natural philosophy. Northern Caucasia)*, 2006, no. 4. pp. 84–89.
5. Zenkevich L.A. *Biologiya morey SSSR*. [Biology of the seas of USSR]. Moscow, Nauka, 1963. 739 p.
6. Zolotarev V. N. *Biologiya morya – Marine Biology*. 1980, no. 6. –pp. 3–12.
7. Lisitsyn A.P. *Okeanologiya na starte XXI veka* [Oceanology at the start of XXI century]. Moscow, Nauka, 2008. pp. 159–224.
8. Khristoforova N.K. *Bioindikatsiya i monitoring zagryazneniy morskikh vod tyazhelymi metallami* [Bioindication and pollution of marine waters by heavy metals]. Leningrad, Nauka, 1989. 192 p.
9. Khrustalev J.P., Denisov V.I. // *Obschaya i regionalnaya geologiya, geologiya morey i oceanov, geologicheskoe kartirovanie. Obzornaya informatsiya* – [General and regional geology, marine geology, geological mapping. Review. Moscow, Geoinformmark., 2002, no. 4.
10. Brix H., Lyngby J.E. *Simposia Biologia Hungaria*. 1985, no. 29. pp. 253–271.
11. Mitilelu M., Dogaru E., Nicolescu T. *Scient. Study and Res*. 2008, Vol.9, no 2. pp. 195–198.
12. Szefer P., Frelec K., Szefer K. *Environ. Pollution*. 2002, Vol. 20, pp. 423–444.

### Рецензенты:

Гордеев В.В., д.г.-м.н., главный научный сотрудник, ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова» РАН, г. Москва;  
Лукашин В.Н., д.г.-м.н., ведущий научный сотрудник, ФГБУН «Институт океанологии им. П.П. Ширшова» РАН, г. Москва.  
Работа поступила в редакцию 18.11.2014.