

EDN: TMACEY

УДК 502.175 %582.26(282.256.3)

Analysis of Extracellular Matter Associated with Water Moss as a Monitor of Radionuclide (^{40}K and ^{137}Cs) Transfer in the Yenisei River (Siberia, Russia)

**Tatiana A. Zotina^{a, b*}, Vladislav V. Sukhorukov^b,
Yuliyana V. Alexandrova^a and Anton D. Karpov^c**

*^aInstitute of Biophysics SB RAS,
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^cAll-Russian Research Institute for Silviculture
and Mechanization of Forestry
Pushkino, Russian Federation*

Received 25.11.2024, received in revised form 19.12.2024, accepted 10.03.2025

Abstract. Aquatic moss is widely used as a monitor of industrial pollution of surface watercourses because of its ability to accumulate high concentrations of xenobiotics in its biomass. In particular, moss is capable of capturing particulate suspended matter carried by the water flow and depositing it on the surface of leaves; therefore, extracellular particles associated with aquatic moss can be considered as a potential monitor for studying particulate matter transfer in a watercourse. In this work, we studied the amount and composition of extracellular particles associated with the biomass of aquatic moss *Fontinalis antipyretica* of the Yenisei River (Siberia, Russia) and the quantitative distribution of radionuclides (^{40}K and ^{137}Cs) between extracellular matter and aquatic moss biomass. Samples of aquatic moss and bottom sediments were collected at two sites of the Yenisei River downstream of the point where controlled releases of liquid radioactive waste are performed, during 2020–2022. The contribution of extracellular matter to the dry mass of aquatic moss samples averaged 31.7 ± 9.1 % ($n=5$, \pm SD). The extracellular particulate matter of aquatic moss contained significantly higher activity concentration (74–237 Bq/kg in “light” particles and 86–195 Bq/kg in “heavy” particles) and percentage (72.3 ± 10.5 %, $n=5$, \pm SD) of artificial radionuclide ^{137}Cs than in the biomass of aquatic moss (7.6–38.2 Bq/kg), which indicates

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: t_zotina@ibp.ru

ORCID: 0000-0002-4792-1582 (Zotina T.); 0009-0000-7916-7513 (Sukhorukov V.); 0000-0002-4274-963X (Alexandrova Yu.); 0009-0005-9940-3671 (Karpov A.)

the transfer of radiocesium in the water of the Yenisei mainly in association with suspended particles. In contrast to ^{137}Cs , the percentage of natural radionuclide ^{40}K in the extracellular matter of aquatic moss was significantly lower ($34.9 \pm 8.9\%$, $n=5$, \pm SD) than in the moss biomass, which indicates a difference in the physicochemical forms of isotopes of these analogous elements in the suspended matter of the Yenisei. At this stage of research, it was not possible to identify which components of suspended matter ^{137}Cs is predominantly associated with. The results obtained allow us to conclude that the extracellular matter associated with aquatic moss is an informative tool for studying the transfer of ^{137}Cs in the Yenisei River.

Keywords: *Fontinalis antipyretica*, potassium-40, cesium-137, suspended sediments, epiphytic diatoms.

Acknowledgements. The authors are grateful to L. V. Miroshnichenko (V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk) for the analysis of the mineral composition of samples and interpretation of its results; to D. V. Dementyev (Institute of Biophysics SB RAS, Krasnoyarsk) for gamma spectrometry of selected samples; to three anonymous reviewers for helpful comments and suggestions. The work was supported by a grant of the Russian Science Foundation and the Krasnoyarsk Regional Fund for the Support of Scientific and Scientific-Technical Activities No. 23–27–10049.

Citation: Zotina T. A., Sukhorukov V. V., Alexandrova Yu. V., Karpov A. D. Analysis of extracellular matter associated with water moss as a monitor of radionuclide (^{40}K and ^{137}Cs) transfer in the Yenisei River (Siberia, Russia). *J. Sib. Fed. Univ. Biol.*, 2025, 18(1), 82–97. EDN: TMACEY



Анализ внеклеточного вещества, ассоциированного с водным мхом, как монитора переноса радионуклидов (^{40}K и ^{137}Cs) в р. Енисей

Т. А. Зотина^{а, б}, В. В. Сухоруков^б,
Ю. В. Александрова^а, А. Д. Карпов^в

^аИнститут биофизики СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^вВсероссийский институт лесоводства
и механизации лесного хозяйства

Российская Федерация, Пушкин

Аннотация. Водный мох широко используется в качестве монитора техногенного загрязнения наземных водотоков благодаря его способности накапливать в биомассе высокие содержания ксенобиотиков. В частности, водный мох способен улавливать частицы взвешенного вещества, переносимого потоком воды, и депонировать их на поверхности листьев, поэтому внеклеточные

частицы, ассоциированные с водным мхом, можно рассматривать как потенциальный монитор для изучения переноса вещества в водотоке. В данной работе изучалось процентное содержание и состав внеклеточных частиц, ассоциированных с биомассой водного мха *Fontinalis antipyretica* р. Енисей, а также количественное распределение радионуклидов (^{40}K и ^{137}Cs) между внеклеточным веществом и биомассой водного мха. Пробы водного мха и донных отложений были собраны на двух участках среднего течения р. Енисей, расположенных ниже места контролируемых сбросов жидких радиоактивных отходов в реку, в 2020–2022 гг. Вклад внеклеточного вещества в массу проб водного мха в среднем составлял $31,7 \pm 9,1$ % ($n=5$, \pm станд. отклон.). Во внеклеточном веществе водного мха содержалась значительно большая удельная активность (74 – 237 Бк/кг в «легких» частицах и 86 – 195 Бк/кг в «тяжелых» частицах) и доля ($72,3 \pm 10,5$ %, $n = 5$, \pm станд. отклон.) техногенного радионуклида ^{137}Cs (цезия), чем в отмытой биомассе водного мха ($7,6$ – $38,2$ Бк/кг), что свидетельствует о переносе ^{137}Cs в воде р. Енисей преимущественно в ассоциации со взвешенным веществом. В отличие от ^{137}Cs , доля природного радионуклида ^{40}K во внеклеточном веществе водного мха была значительно меньше ($34,9 \pm 8,9$ %), чем в отмытой биомассе мха, что свидетельствует о различии физико-химических форм изотопов этих элементов-аналогов во взвешенном веществе р. Енисей. На данном этапе не удалось выявить, с какими компонентами взвешенного вещества преимущественно связан ^{137}Cs . Полученные результаты позволяют заключить, что внеклеточное вещество, ассоциированное с водным мхом, является информативным инструментом для изучения переноса ^{137}Cs в водотоке р. Енисей.

Ключевые слова: *Fontinalis antipyretica*, калий-40, цезий-137, взвешенное вещество, эпифитные диатомеи.

Благодарности. Авторы благодарят Л. В. Мирошниченко (Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск) за анализ минерального состава и интерпретацию его результатов; Д. В. Дементьева (Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск) за гамма-спектрометрию проб 2020 г.; трех анонимных рецензентов за полезные замечания и предложения. Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда и Красноярского краевого Фонда поддержки научной и научно-технической деятельности № 23–27–10049.

Цитирование: Зотина Т. А. Анализ внеклеточного вещества, ассоциированного с водным мхом, как монитора переноса радионуклидов (^{40}K и ^{137}Cs) в р. Енисей / Т. А. Зотина, В. В. Сухоруков, Ю. В. Александрова, А. Д. Карпов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Биология, 2025. 18(1). С. 82–97. EDN: TMACEY

Введение

Поверхностные водотоки в разной степени загрязнены техногенными радионуклидами, поступающими в них с атмосферными осадками, со стоками с территории водосбора, с жидкими радиоактивными отходами предприятий ядерного топливного цикла и из ряда других источников (Hossain, 2020). В зависимости

от физико-химических свойств радионуклиды переносятся в водотоках в виде ионов или в ассоциации с органическими и минеральными частицами различных размеров, которые также называют взвешенными осадками (Salbu, 2009; Eyrolle et al., 2020). Концентрации техногенных радионуклидов в воде природных водотоков зачастую очень низки, что затрудняет прямое

измерение их содержания в воде, и требуется концентрирование больших объемов воды, чтобы получить достоверные результаты измерений (Eyrolle et al., 2020). Для оценки формы, в которой радионуклид присутствует в водотоке, применяют методы фильтрационного и седиментационного выделения частиц (Salbu, 2009). Альтернативным способом оценки переноса техногенных радионуклидов в реках является использование водного мха, который способен эффективно накапливать радионуклиды в своей биомассе (Hongve et al., 2002; Debén et al., 2015; Zotina et al., 2021a). Одним из наиболее часто используемых для мониторинга загрязнения наземных водотоков видом водного мха является *Fontinalis antipyretica* Hedw. (Gecheva, Yurukova, 2014; Kosior et al., 2017). Помимо абсорбции биологически доступных катионов мох способен улавливать частицы, переносимые водотоком, и депонировать их на поверхности фотоассимилирующих органов (Real et al., 2021; Zotina et al., 2024b). Депонированию частиц на побегах мха *F. antipyretica* способствует килеватая форма листьев и их достаточно близкое примыкание к стеблю. Таким образом, внеклеточное вещество, ассоциированное с биомассой водного мха, несет информацию о физико-химическом составе вещества, переносимого водотоком. Однако работ, посвященных изучению внеклеточного вещества, ассоциированного с биомассой водного мха, относительно немного (Johnson, 1978; Sérgio et al., 2000; Real et al., 2021). Ранее было предложено использовать частицы вещества, ассоциированные с водным мхом для целей геологической разведки полезных ископаемых (Shacklette, 1984). Аналогично можно использовать внеклеточное вещество водного мха для изучения переноса техногенных радионуклидов и других ксенобиотиков в водотоках.

Водный мох *F. antipyretica* используется для мониторинга радиоактивного загрязнения р. Енисей, и в недавних работах было

показано, что во внеклеточном веществе, ассоциированном с биомассой водного мха, присутствуют техногенные радионуклиды и стабильные элементы (Zotina et al., 2021a; Zotina et al., 2024b); также был изучен размерный состав и природа внеклеточных частиц, присутствующих на поверхности листьев водного мха (Zotina et al., 2024b).

С целью оценки индикаторного потенциала внеклеточного вещества, ассоциированного с водным мхом, для мониторинга переноса техногенных радионуклидов в р. Енисей, в данной работе оценивалось содержание внеклеточного вещества в массе проб мха *F. antipyretica*, содержание техногенного радионуклида ^{137}Cs и его природного аналога ^{40}K во внеклеточном веществе, ассоциированном с водным мхом, собранным за три последовательных года на двух участках реки. Результаты данной работы внесут вклад в понимание механизмов переноса взвешенного вещества в реке Енисей и заложат основу для разработки эффективных способов отслеживания пространственного распределения техногенных радионуклидов в реке и способов биоремедиации речной экосистемы.

Материалы и методы

Отбор проб

Пробы водного мха собирали в среднем течении р. Енисей в конце сентября 2020–2022 гг. на двух участках, расположенных на расстоянии около 4 км друг от друга: в протоке небольшого острова «Тайваньчик», участок № 1 и в протоке косы Атамановской, участок № 2 (рис. 1). Согласно судоходной карте реки Енисей (Енисейречтранс, 2008), участок № 1 располагается на расстоянии около 80,5 км ниже по течению от речного порта г. Красноярск, а участок № 2 – на расстоянии около 85 км. На первом участке пробы мха собирали с полосы протяженностью

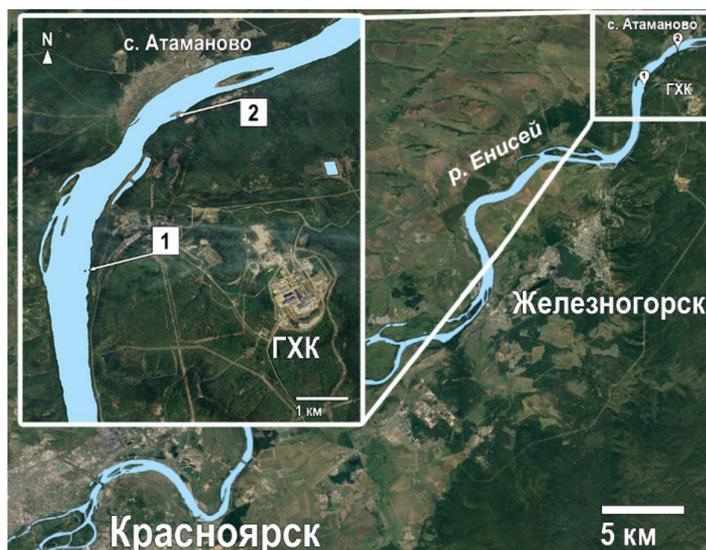


Рис. 1. Расположение участков отбора проб мха и донных отложений в р. Енисей № 1 и № 2 относительно г. Красноярска (а) и относительно ГХК (б) на космическом снимке из Google Earth

Fig. 1. Positions of sampling sites of aquatic moss and bottom sediments in the Yenisei River, No. 1 and No. 2, relative to Krasnoyarsk (a) and MCC (b) in a satellite image from Google Earth

около 10 м и шириной около 2 м, на втором участке пробы собирали с полосы протяженностью около 300 м и шириной около 5 м. Водный мох, прикрепленный к минеральному субстрату на дне, собирали с помощью гребнеобразного пробоотборника на глубине около 1–1,5 м с лодки, как описано ранее (Zotina et al., 2021a, b), помещали в пластиковый контейнер и доставляли в лабораторию в течение двух часов после отбора. Пробы донных отложений отбирали вблизи берега со стороны косы и острова, как описано ранее (Zotina et al., 2024a). Всего было собрано и проанализировано в данной работе пять проб водного мха и четыре пробы донных отложений. Пробу донных отложений не удалось отобрать на участке № 1 в 2020 г. из-за высокого уровня воды в реке.

Получение внеклеточного вещества и подготовка проб к измерениям

В лаборатории с проб мха удаляли избыточную воду под действием естественной

гравитации в течение нескольких часов; удаляли беспозвоночных и камни, энергично встряхивая пучки сырого мха; удаляли мусор и отмершие части талломов. Образцы сырой биомассы мха весом 1–2 кг использовали для получения внеклеточных частиц, ассоциированных с биомассой мха. Внеклеточные частицы смывали с проб биомассы водопроводной водой. Пучки мха энергично полоскали в нескольких порциях воды, суммарный объемом воды составил 30 л (в 2021 и 2022 гг.) или 40 л (в 2020 г) на один кг сырой массы мха. Из воды, содержащей внеклеточное вещество, смывое с проб биомассы водного мха, сначала удаляли частицы крупнее 0,5 мм с помощью пластикового сита, затем осаждали «тяжелые» частицы в течение 10–15 минут под действием гравитации. Надосадочную воду аккуратно сливали и оставляли на двое суток для осаждения «легких» частиц. После осаждения «легких» частиц надосадочную воду аккуратно аспирировали, а вещество осадка собирали на беззольных бумажных фильтрах

«синяя лента» (размер пор 2–3 мкм). После удаления «легких» частиц вода была прозрачной, но имела коричневый оттенок, предположительно из-за присутствия растворенного органического вещества (РОВ). Процедура разделения внеклеточного вещества на размерные фракции и подготовки проб к измерениям подробно описана в нашей предыдущей работе (Zotina et al., 2024b). Пробы биомассы водного мха и частицы сушили до постоянного веса при 105 °С и взвешивали. Пробы биомассы мха озоляли при 450 °С. Надосадочную воду, содержащую РОВ, концентрировали выпариванием до 20 мл с добавлением азотной кислоты и перекиси водорода (H₂O₂).

Пробы донных отложений после доставки в лабораторию оставляли на сутки в холодильнике при температуре около 10 °С, чтобы удалить излишки воды, скопившейся поверх осадка. Затем сырые донные отложения протирали через пластиковое сито с размером ячеей 0,8 см, тщательно перемешивали, сушили при комнатной температуре, гомогенизировали и просеивали через пластиковое сито с размером ячеей 0,5 мм.

Определение содержания органического вещества, радионуклидов и минералов

Содержание органического вещества определяли по потере массы проб, высушенных при 105 °С, после их озоления в муфельной печи при 450 °С до постоянного веса и выражали в %.

Содержание радионуклидов в пробах измеряли на гамма-спектрометре “Gamma-1P” (Аспект, Россия) с германиевым детектором (BSI, Латвия). Гамма-спектры анализировали с помощью программного обеспечения SpectraLineBG (ЛСРМ, Россия). Учитывались только активности, превышающие предел обнаружения, фоновый уровень вычитался

(Zotina et al., 2024b). Эффективность детектора на линии ¹³⁷Cs 661,657 кэВ составляла 15,1–28,7 %; на линии ⁴⁰K 1460,820 кэВ – 10,0–13,9 %. Пределы обнаружения ⁴⁰K и ¹³⁷Cs в пробах составили 50–180 и 2,6–9,0 Бк/пробу соответственно. Массы проб варьировались в диапазоне 7,7–75,0 г. Удельную активность радионуклидов рассчитывали в Бк/кг сухой массы пробы на дату отбора пробы. Измерения были выполнены во Всероссийском НИИ лесоводства и механизации лесного хозяйства, г. Пушкино.

Минеральный состав вещества анализировали с помощью рентгеноструктурного анализа в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск). Озолённые при 500 °С образцы растирали в агатовой ступке с этанолом, распределяли на предметном стекле и сканировали на рентгеновском порошковом дифрактометре ДРОН-8 (ОАО «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия) с использованием излучения Cu Kα и многоканального детектора Mythen 2R 1D (DECTRIS AG, Швейцария). Минералы идентифицировались с использованием базы данных International Powder Diffraction File, PCPDFWIN Version 2.3. Содержание минералов приведено в % к общей массе минерального вещества.

Статистический анализ

В качестве ошибок средних величин использовали стандартное отклонение. Нормальность распределения данных в выборках оценивали с помощью рангового критерия Шапиро-Уилка. Факторный анализ для удельных активностей ⁴⁰K в пробах выполнялся с помощью непараметрического критерия Краскела-Уоллиса, статистическая значимость различий между содержанием ⁴⁰K в пробах оценивалась с использованием теста Данна. Равенство дисперсий среди групп

для выборок с нормальным распределением данных (содержание органического вещества и ^{137}Cs) оценивалось с помощью теста Левена, затем проводился ANOVA и попарное сравнение данных с помощью теста Тьюки (Tukey HSD test). На бокс-плотах статистически значимо различающиеся средние величины отмечались одинаковыми буквами. В кластерном анализе применялся алгоритм полной связи. Статистический анализ проводился в программе RStudio (R Core Team, 2019).

Результаты

Вклад внеклеточных частиц в массу проб мха

Во внеклеточном веществе, ассоциированном с водным мхом, присутствовали минеральные частицы, органический детрит и эпифитные микроорганизмы, в основном диатомеи. Доля внеклеточного вещества, смытого с проб биомассы водного мха, составила от 19,7 до 43,0 % от сухой массы проб мха (рис. 2). В среднем вклад внеклеточного вещества в массу проб водного мха составлял $31,7 \pm 9,1$ %. Вклад «тяжелых» частиц в су-

хую массу внеклеточного вещества составлял 26,9–81,2 %, вклад «легких» частиц – 18,8–73,1 % (рис. 2). «Тяжелые» частицы преобладали в массе внеклеточного вещества в 2020 и 2022 гг., и наоборот, «легкие» частицы преобладали в пробах внеклеточного вещества в 2021 г. (рис. 2).

Содержание органического вещества, радионуклидов и минералов

Пробы отмытого мха содержали наибольшую долю органического вещества в своей массе; наименьшее содержание органического вещества зарегистрировано в донных отложениях (рис. 3а). По содержанию органики изученные пробы можно ранжировать следующим образом (среднее \pm станд. отклон., $n=5$): мох отмытый ($76,1 \pm 2,9$) > мох немый ($50,5 \pm 12,2$) > частицы «легкие» ($12,5 \pm 6,6$) = частицы «тяжелые» ($9,4 \pm 7,0$) = донные отложения ($2,8 \pm 0,7$). Статистически значимые ($p > 0,05$) различия по содержанию органики не были выявлены между «тяжелыми» и «легкими» частицами, а также между частицами и донными отложениями. Осталь-

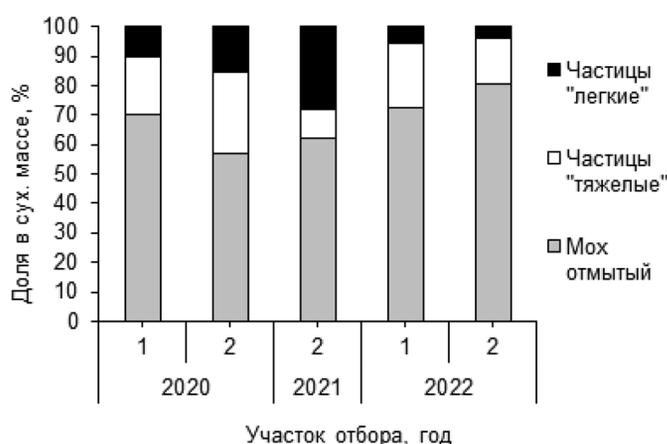


Рис. 2. Соотношение (%) сухой массы частиц («легких» и «тяжелых»), смытых с проб водного мха, и отмытой сухой биомассы мха

Fig. 2. Proportion of dry mass of particles (“light” and “heavy”) washed out from aquatic moss and washed dry biomass of the moss

ные пробы значимо ($p < 0,05$) различались между собой по содержанию органического вещества (рис. 3а).

Удельные активности природного изотопа калия, ^{40}K , в изученных пробах имели близкие величины (Бк/кг сух. массы, среднее \pm станд. отклон., $n=5$): 494 ± 89 в невытом мхе, 414 ± 20 в отмытом мхе, 530 ± 106 в «тяжелых» частицах, 651 ± 92 в «легких» частицах, 535 ± 54 в донных отложениях (рис. 3б). Статистически значимые отличия (Тест Данна, $p < 0,05$) по содержанию ^{40}K выявлены только между пробами отмытого мха и «легких» частиц.

Самые низкие величины удельной активности техногенного радионуклида ^{137}Cs были зарегистрированы в пробах отмытой биомассы водного мха, однако эти величины не отличались значимо ($p > 0,05$) от величин удельной активности ^{137}Cs в невытом мхе (рис. 3в). Содержание ^{137}Cs в пробах биомассы отмытого мха было статистически значимо ниже ($p < 0,05$), чем в пробах частиц и донных отложений. Содержание ^{137}Cs в пробах биомассы невытом мха было статистически значимо ($p < 0,05$) ниже, чем в пробах донных отложений. Удельная активность ^{137}Cs во внеклеточных частицах мха и донных отложениях не отличалась значимо ($p > 0,05$) (рис. 3в). По средним величинам удельной активности ^{137}Cs (Бк/кг сух. массы, среднее \pm станд. отклон.) исследованные пробы можно ранжировать следующим образом: донные отложения (215 ± 84) \geq «легкие» частицы (142 ± 67) \geq «тяжелые» частицы (125 ± 43) \geq мох невытмый (61 ± 23) \geq мох отмытый ($22,3 \pm 11,2$).

Содержание минералов было определено в пробах внеклеточных частиц мха и биомассы мха, собранного в 2020 г. Анализ показал, что частицы, смытые с водного мха, были обогащены такими минералами, как кварц, плагиоклаз, хлорит и слюда, по сравнению

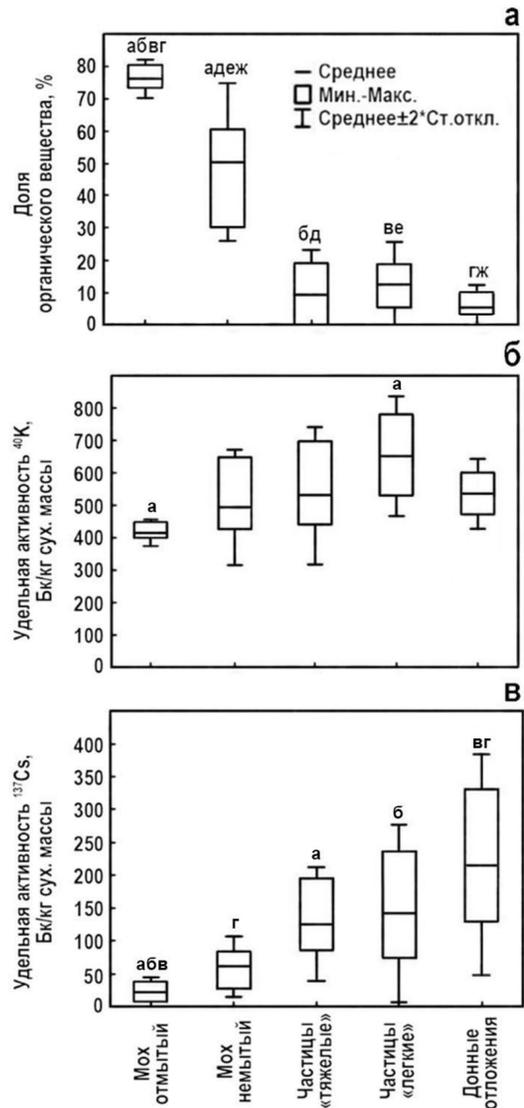


Рис. 3. Содержание органического вещества, % (а); ^{40}K , Бк/кг (б) и ^{137}Cs , Бк/кг (в) в сухой массе проб отмытого водного мха, невытом мха, «тяжелых» и «легких» частиц, смытых со мха, и донных отложений р. Енисей. Одинаковые буквы над боксами указывают на статистически значимые отличия соответствующих средних величин ($p < 0,05$)

Fig. 3. Content of organic matter, % (a); ^{40}K , Bq/kg (б), and ^{137}Cs , Bq/kg (в) in dry mass of washed aquatic moss; unwashed moss; “heavy” and “light” particles washed out from the moss; and bottom sediments of the Yenisei River. Same letters above boxes indicate statistically different values ($p < 0.05$)

с пробами отмытого мха (табл. 1). При этом в пробах отмытого мха зарегистрировано более высокое содержание рентгеноаморфного вещества, чем в частицах и немывом

мхе (табл. 1). В нашей предыдущей работе на примере водного мха, собранного в 2021 г. в р. Енисей, было показано, что на листьях отмытого мха остается значительное число

Таблица 1. Содержание минералов (%) в пробах исходного (немывтого) водного мха, отмытого водного мха и частиц, смытых с биомассы мха. Пробы водного мха были собраны на двух участках № 1 и № 2 (рис. 1) в р. Енисей в сентябре 2020 г.

Table 1. Contents of minerals (%) in samples of untreated (unwashed) aquatic moss, washed aquatic moss, and particles washed out from the moss biomass. Samples of moss were collected at two sites in the Yenisei River, No. 1 and No. 2 (Fig. 1), in September 2020.

Минерал*	Тип пробы	Содержание минерала, %	
		Участок № 1	Участок № 2
Кварц	Мох немывтый	20–25	10–15
	Мох отмытый	7–10	7–10
	Частицы «тяжелые»	15–20	15–20
	Частицы «легкие»	10–15	10–15
Плагиоклаз	Мох немывтый	15–20	5–7
	Мох отмытый	5–7	5–7
	Частицы «тяжелые»	5–10	5–10
	Частицы «легкие»	5–10	5–7
Хлорит	Мох немывтый	3–5	10–15
	Мох отмытый	2–3	2–3
	Частицы «тяжелые»	10–15	15–20
	Частицы «легкие»	10–15	10–15
Калиевый полевой шпат (КПШ)	Мох немывтый	5–7	2–5
	Мох отмытый	2–3	2–4
	Частицы «тяжелые»	2–5	2–5
	Частицы «легкие»	2–5	2–4
Слюда	Мох немывтый	10–15	10–15
	Мох отмытый	10–15	8–13
	Частицы «тяжелые»	15–20	15–20
	Частицы «легкие»	15–20	10–15
Амфибол	Мох немывтый	6–8	2–5
	Мох отмытый	3–5	2–4
	Частицы «тяжелые»	2–5	2–5
	Частицы «легкие»	2–5	2–5
Рентгеноаморфная фаза, %	Мох немывтый	20–25	25–30
	Мох отмытый	60–65	60–65
	Частицы «тяжелые»	10–15	10–15
	Частицы «легкие»	10–15	30–35

*В пробах отмечались следовые количества доломита, ильменита, сидерита, пироксена, апатита, гематита, пирофиллита, ангидрита, гипса, кальцита.

эпифитных диатомей, которые формируют рентгеноаморфную фракцию минерального вещества (Zotina et al., 2024b).

Распределение ^{40}K и ^{137}Cs между частицами и отмытой биомассой мха значительно различалось (рис. 4а, б). Наибольшая доля ^{40}K ($60,3 \pm 11,8$ %) осталась в отмытой биомассе мха (рис. 4а). Доля ^{40}K в «легких» частицах составила в среднем $14,9 \pm 9,5$ %, в тяжелых – $20,0 \pm 4,2$ %. Доля ^{137}Cs в отмытой биомассе водного мха составляла в среднем $27,5 \pm 10,8$ %, в «тяжелых» частицах $44,3 \pm 16,3$ %, в «легких» частицах – $28,0 \pm 17,3$ % (рис. 4б). В сумме «тяжелых» и «легких» частиц в среднем содержалось $34,9 \pm 8,9$ % ^{40}K и $72,3 \pm 10,5$ % ^{137}Cs . Незначительные доли ^{137}Cs (< 4 %) и до 13 % ^{40}K были зарегистри-

рованы во фракции РОВ. При упаривании надосадочной воды, содержащей РОВ, в пробе также сконцентрировалось растворенное минеральное вещество, которое, вероятно, содержало калий.

Анализ сходства проб по составу вещества

С помощью кластерного анализа было оценено сходство проб отмытой биомассы мха, внеклеточных частиц, смытых с биомассы мха, и невымытой биомассы мха по содержанию в них органического вещества, радионуклидов (^{40}K и ^{137}Cs) и минералов (кварца, плагиоклаза, хлорита, КППШ, слюды, амфибола, рентгеноаморфного вещества) (рис. 5). Анализ выполнен на примере проб, собран-

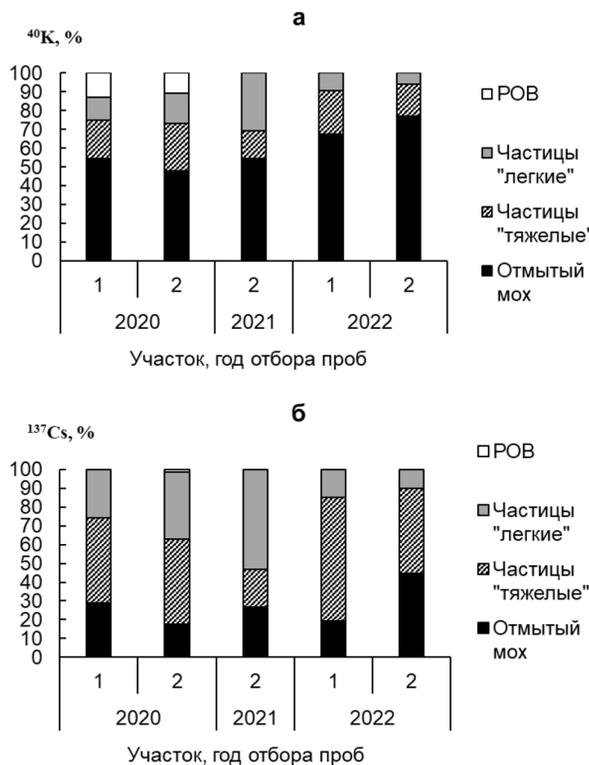


Рис. 4. Содержание ^{40}K (а) и ^{137}Cs (б) в «легких» и «тяжелых» частицах, смытых с проб водного мха, и в отмытой биомассе мха, %

Fig. 4. Percentages of ^{40}K (a) and ^{137}Cs (b) in “light” and “heavy” particles washed out from aquatic moss and in washed biomass of the moss

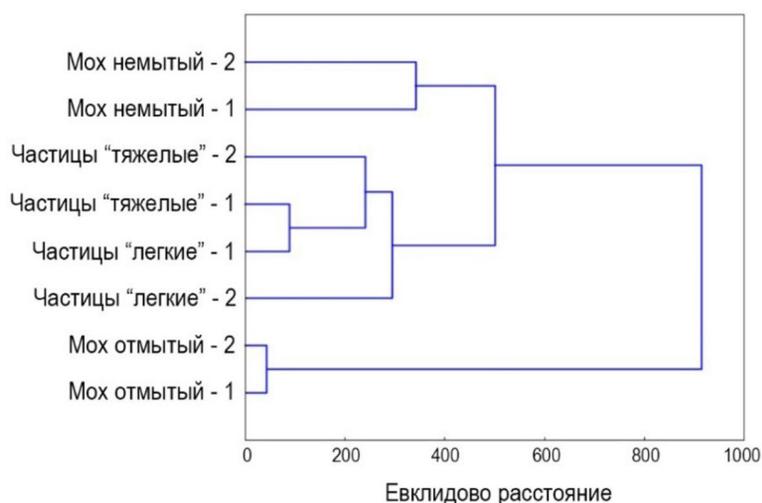


Рис. 5. Кластеризация проб биомассы водного мха (немойтой и отмытой) и частиц («легких» и «тяжелых»), смытых с биомассы мха, по содержанию органического вещества, радионуклидов (^{40}K и ^{137}Cs) и минералов (кварца, плагиоклаза, хлорита, КПШ, слюды, амфибола, рентгеноаморфного вещества). Для анализа использованы пробы мха, собранные на двух участках в р. Енисей (№ 1 и № 2, Рис. 1) в сентябре 2020 г.

Fig. 5. Clustering of aquatic moss biomass samples (unwashed and washed) and particles (“light” and “heavy”) washed out from the moss biomass by the content of organic matter, radionuclides (^{40}K and ^{137}Cs), and minerals (quartz, plagioclase, chlorite, potassium feldspar, mica, amphibole, X-ray amorphous substance). Samples of aquatic moss collected at two sites in the Yenisei River (No. 1 and No. 2, Fig. 1) in September 2020 were used for the analysis

ных в 2020 г. на двух участках (№ 1 и № 2, рис. 1). Результаты показали, что по содержанию минералов, радионуклидов и органического вещества пробы отмытой биомассы мха значительно отличаются от остальных проб, однако пробы немойтого мха также сформировали отдельный кластер, что свидетельствует об отличии их состава от состава частиц, смытых с поверхности мха (рис. 5).

Обсуждение

Внеклеточное вещество, ассоциированное с водным мхом, имеет разнообразную природу и по-разному прикреплено к поверхности. Например, частицы вещества, переносимого потоком воды, механически застревают в биомассе мха и не прикрепляются к его поверхности. Напротив, эпифитные диатомовые водоросли достаточно прочно прикреплены к поверхности листьев и стеблей

водного мха при помощи синтезируемой ими полимерной субстанции, что препятствует механическому смыванию створок потоком воды (Zilkey, Moser, 2022). Микроскопический анализ внеклеточных частиц водного мха *F. antipyretica*, выполненный ранее, показал, что фракция «легких» частиц отличается от фракции «тяжелых» частиц меньшим размером минеральных частиц и большим их числом, а также большим числом створок диатомей (Zotina et al., 2024b). При этом по содержанию минералов, радионуклидов и органического вещества «тяжелые» и «легкие» частицы более близки друг к другу, чем к пробам биомассы отмытого мха (рис. 5). По содержанию органического вещества, удельной активности природного радионуклида ^{40}K и техногенного радионуклида ^{137}Cs вещество, смытое с водного мха, было близко к донным отложениям р. Енисей (рис. 3а, б,

в). На примере проб, собранных в 2021 году, было показано, что внеклеточные частицы и донные отложения Енисея также близки по минеральному составу (Zotina et al., 2024b). Таким образом, можно заключить, что в р. Енисей внеклеточное вещество, ассоциированное с водным мхом, в значительной степени формируется из того же источника, что и донные отложения, а именно за счет частиц взвешенного вещества, переносимых течением реки, как и в других реках (Eyrolle et al., 2020; Juranova et al., 2020).

Эпифитон водного мха *F. antipyretica* р. Енисей состоит преимущественно из одного вида диатомовых водорослей – *Cocconeis placentula* Ehrenberg (Zotina et al., 2024b). *C. placentula* – космополитный вид, типичный для диатомового эпифитона на водном мхе (Кнарр, Lowe, 2009). Микроскопический анализ показал, что на листьях отмытого мха осталось значительное количество эпифитных диатомей, а также были зарегистрированы породообразующие минералы (кварц, плагиоклаз, хлорит, КППШ и др., табл. 1), что является свидетельством неполного удаления внеклеточного вещества с биомассы мха при ее промывке. Поэтому величины вклада внеклеточного вещества в сухую массу проб водного мха р. Енисей, полученные в данной работе (19,7–43,0 %) можно считать недооцененными. Тем не менее полученные нами величины укладываются в диапазон аналогичных величин, полученных для водного мха из других водотоков (Lenarčič, Pirc, 1987; Real et al., 2021).

Доля ^{137}Cs во внеклеточном веществе, смытом с водного мха, составляла 55,3–81,0 % от суммарного содержания этого радионуклида в пробах внеклеточных частиц и биомассы, что является следствием высокой удельной активности ^{137}Cs в массе внеклеточного вещества, ассоциированного с водным

мхом. Неясно, с какими именно компонентами внеклеточного вещества связан ^{137}Cs . Одним из значимых компонентов внеклеточного вещества являются створки диатомей, которые формируют рентгеноаморфную фазу минерального вещества. Благодаря способности прочно прикрепляться к субстрату, только часть диатомей удаляется с листьев мха после полоскания его в воде, поэтому зола отмытого мха обогащена рентгеноаморфным веществом (табл. 1). Однако в пробах биомассы мха, содержащих самую большую долю рентгеноаморфного минерального вещества, зарегистрировано самое низкое процентное содержание ^{137}Cs , что свидетельствует об отсутствии эффективной сорбции ^{137}Cs диатомеями (рис. 4б).

Из числа органических молекул наиболее эффективным лигандом для цезия считаются гуминовые кислоты. Например, в пойменных почвах Енисея наибольшая доля органически связанного ^{137}Cs была ассоциирована с гуматами (Korobova et al., 2016). Хотя в целом доля ^{137}Cs , связанного с органическим веществом, в донных отложениях р. Енисей не превышала 10 % (Bondareva, Fedorova, 2020; Zotina et al., 2024a). Также не было выявлено положительной зависимости между общим содержанием органического вещества и содержанием ^{137}Cs в пойменных почвах (Korobova et al., 2016). В изученных нами пробах удельная активность ^{137}Cs находится в противофазе с общим содержанием органического вещества (рис. 3а, в). Возможно, в дальнейшем следует определить содержание гуминовых кислот во внеклеточном веществе водного мха, чтобы оценить их связь с содержанием радиоактивного цезия.

Радиоактивный цезий относится к числу техногенных радионуклидов, переносимых в реках преимущественно в ассоциации с частицами взвешенных осадков (Eyrolle et

al., 2020). Основную долю в массе внеклеточных частиц, ассоциированных с водным мхом в р. Енисей, составляло минеральное вещество (рис. 3а). Доли золы в пробах «тяжелых» и «легких» частиц составляли в среднем $90,6 \pm 7,0$ % и $87,5 \pm 6,5$ % соответственно и статистически значимо не различались ($p > 0,05$). Из предыдущих работ известно, что в донных отложениях Енисея и водоемов ПО «Маяк» наибольшая доля ^{137}Cs была необратимо встроена в минеральную матрицу (Bondareva, 2012; Rozhkova et al., 2021; Zotina et al., 2024a). Сорбция радионуклидов на частицах взвешенных осадков связана с их минеральным составом (Salbu, 2009). Например, была обнаружена положительная корреляция между содержанием цезия и полевого шпата во взвешенном веществе р. Влтава (Чехия) (Juranova et al., 2020). В изученном нами внеклеточном веществе водного мха р. Енисей доля полевого шпата не превышала долю этого минерала в минеральном веществе отмытого мха, что не позволяет предполагать наличие аналогичной зависимости. Предполагается, что цезий способен изоморфно замещать ионы калия и натрия в структуре глинистых минералов (Rozhkova et al., 2021). Это предположение согласуется с данными, полученными ранее для пойменных почв и донных отложений р. Енисей (Bondareva, 2012; Korobova et al., 2016). В почвах наибольшие удельные активности ^{137}Cs были зарегистрированы во фракции тонкодисперсных глинистых минералов (Korobova et al., 2016), а для донных отложений Енисея была выявлена положительная зависимость между содержанием глинистых минералов и удельной активностью ^{137}Cs (Bondareva, 2012). В нашей работе не зарегистрировано значимого содержания глинистых минералов во внеклеточном веществе водного мха. Таким образом, на данный момент неясно, с какими именно

минеральными компонентами внеклеточного вещества, ассоциированного с водным мхом, преимущественно связан ^{137}Cs . Возможно, ответить на этот вопрос поможет корреляционный анализ, для проведения которого необходимо собрать больший массив данных.

При изучении миграции техногенных радионуклидов в экосистеме применяется аналоговый подход, при котором перенос техногенного радионуклида сравнивается с переносом его природного элемента-аналога (IAEA, 2009). Цезий является химическим аналогом биогенного элемента калия, поэтому механизмы переноса радиоактивных изотопов этих элементов (^{137}Cs и ^{40}K) в экосистеме предполагаются сходными (IAEA, 2009; Varga et al., 2009). Согласно полученным нами результатам, удельные активности ^{40}K в биомассе водного мха, внеклеточном веществе мха и донных отложениях варьировались в одном диапазоне и статистически значимо не различались, за исключением «легких» частиц и отмытой биомассы (рис. 3б). По удельной активности ^{137}Cs те же самые пробы различались статистически значимо (рис. 3в). Удельная активность ^{137}Cs в частицах была значительно больше, чем в отмытом мхе. Причиной разного содержания ^{40}K и ^{137}Cs в изученных нами пробах, вероятно, является отличие физико-химических форм этих радионуклидов в веществе, переносимом водотоком р. Енисей. В р. Рона (Франция) также выявлено большее сродство ^{137}Cs к частицам взвешенных осадков, чем у ^{40}K (Eyrolle et al., 2020). Меньшее содержание ^{137}Cs в пробах биомассы водного мха, возможно, является следствием конкуренции с калием за доступные места связывания, а также малой долей биодоступной формы ^{137}Cs в воде. В итоге наше исследование показало, что техногенный радионуклид ^{137}Cs переносится течением р. Енисей преимущественно в связанной форме, ассоциированной с частицами взвешенного вещества, что согласуется

с данными других авторов (Eyrolle et al., 2020). Механизмы связывания цезия с веществом и физико-химические формы ^{137}Cs , ассоциированного с веществом, переносимым водотоком в р. Енисей, нуждаются в дальнейшем исследовании.

Заключение

По содержанию общего органического вещества, природного радионуклида ^{40}K и техногенного радионуклида ^{137}Cs внеклеточное вещество, ассоциированное с водным мхом *F. antipyretica* р. Енисей, было близко к донным отложениям, что свидетельствует о его формировании из того же источника, что и донные отложения, а именно из взвешенного вещества, переносимого течением реки.

Во внеклеточном веществе водного мха содержалась значительно большая удельная активность и большая доля ^{137}Cs , чем в био-

массе водного мха, что свидетельствует о переносе радиоактивного цезия в воде р. Енисей преимущественно в ассоциации со взвешенным веществом. В отличие от ^{137}Cs , содержание ^{40}K во внеклеточном веществе водного мха было значительно меньше, чем в биомассе мха, что свидетельствует о различии физико-химических форм этих изотопов элементов-аналогов (цезия и калия) во взвешенном веществе р. Енисей. На данном этапе не удалось выявить, с какими именно компонентами взвешенного вещества преимущественно связан ^{137}Cs , однако появилось предположение, что створки диатомей не входят в это число.

На основании приведённого исследования можно заключить, что внеклеточное вещество, ассоциированное с водным мхом, является информативным инструментом для изучения переноса радиоактивного цезия в водотоке р. Енисей.

Список литературы / References

- Енисейречтранс ФГУ (2008) *Карта реки Енисей от Красноярской ГЭС до устья реки Ангара*. СПб., Издательство ГБУ "Волго-Балт", 91 с. [Yeniseirechtrans FSI (2008) *Navigation chart of the Yenisei River from Krasnoyarsk Dam to the Angara River outflow*. St. Petersburg, SBI Volgo-Balt, 91 p. (in Russian)]
- Bondareva L. (2012) The relationship of mineral and geochemical composition to artificial radionuclide partitioning in Yenisei river sediments downstream from Krasnoyarsk. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184: 3831–3847
- Bondareva L., Fedorova N. (2020) The effect of humic substances on metal migration at the border of sediment and water flow. *Environmental Research*, 190: 109985
- Debén S., Aboal J.R., Carballeira A., Cesa M., Real C., Fernández J.A. (2015) Inland water quality monitoring with native bryophytes: a methodological review. *Ecological Indicators*, 53: 115–124
- Eyrolle F., Lepage H., Antonelli C., Morereau A., Cossonnet C., Boyer P., Gurriaran R. (2020) Radionuclides in waters and suspended sediments in the Rhone River (France) – Current contents, anthropic pressures and trajectories. *Science of the Total Environment*, 723: 137873
- Gecheva G., Yurukova L. (2014) Water pollutant monitoring with aquatic bryophytes: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1): 49–61
- Hongve D., Brittain J.E., Bjørnstad H.E. (2002) Aquatic mosses as a monitoring tool for ^{137}Cs contamination in streams and rivers—a field study from central southern Norway. *Journal of Environmental Radioactivity*, 60(1–2): 139–147

- Hossain F. (2020) Natural and anthropogenic radionuclides in water and wastewater: Sources, treatments and recoveries. *Journal of Environmental Radioactivity*, 225: 106423
- IAEA (International Atomic Energy Authority) (2009) *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radioecological assessments. TECDOC-1616*. Vienna, IAEA, 622 p.
- Johnson T. (1978) Aquatic mosses and stream metabolism in a North Swedish river. *SIL Proceedings*, 20(3): 1471–1477
- Juranová E., Hanslík E., Dulanská S., Grísa T., Sedlářová B., Marešová D. (2020) Sorption of anthropogenic radionuclides onto river sediments and suspended solids: dependence on sediment composition. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(3): 983–991
- Knapp J.M., Lowe R.L. (2009) Spatial distribution of epiphytic diatoms on lotic Bryophytes. *Southeastern Naturalist*, 8(2): 305–316
- Korobova E.M., Linnik V.G., Brown J. (2016) Distribution of artificial radioisotopes in granulometric and organic fractions of alluvial soils downstream from the Krasnoyarsk Mining and Chemical Combine (KMCC), Russia. *Journal of Soils and Sediments*, 16(4): 1279–1287
- Kosior G., Steinnes E., Samecka-Cymerman A., Lierhagen S., Kolon K., Dołhańczuk-Śródka A., Ziembik Z. (2017) Trace elements in native and transplanted *Fontinalis antipyretica* and *Platyhypnidium riparioides* from rivers polluted by uranium mining. *Chemosphere*, 171: 735–740
- Lenarčič T., Pirc S. (1987) Rapid method of cleaning aquatic moss. *Journal of Geochemical Exploration*, 27(1–2): 213–216
- R Core Team (2019) *R: A Language and environment for statistical computing*. Vienna, Austria, R Foundation for Statistical Computing, <http://www.r-project.org> (access date: 15.11.2024)
- Real C., Vázquez M.D., Villares R. (2021) An efficient method to wash out the particulate matter trapped by aquatic mosses. *Ecological Indicators*, 131: 108192
- Rozhkova A.K., Kuzmenkova N.V., Pryakhin E.A., Mokrov Y.G., Kalmykov S.N. (2021) Artificial radionuclides association with bottom sediment components from Mayak Production Association industrial reservoirs. *Journal of Environmental Radioactivity*, 232: 106569
- Sérgio C., Figueira R., Viegas Crespo A.M. (2000) Observations of heavy metal accumulation in the cell walls of *Fontinalis antipyretica*, in a Portuguese stream affected by mine effluent. *Journal of Bryology*, 22(4): 251–255
- Salbu B. (2009) Fractionation of radionuclide species in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(4): 283–289
- Shacklette H.T. (1984) The use of aquatic bryophytes in prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 21(1–3): 89–93
- Varga B., Leclerc E., Zagyvai P. (2009) The role of analogues in radioecology. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(9): 802–805
- Zilkey D.R., Moser K.A. (2022) Diatom community composition on submerged macrophyte species from an Ontario (Canada) lake. *Journal of Phycology*, 58(5): 691–702
- Zotina T., Dementyev D., Alexandrova Yu. (2021a) Long-term trends and speciation of artificial radionuclides in two submerged macrophytes of the Yenisei River: a comparative study of *Potamogeton lucens* and *Fontinalis antipyretica*. *Journal of Environmental Radioactivity*, 227: 106461

Zotina T.A., Melgunov M.S., Dementyev D.V., Miroshnichenko L.V., Alexandrova Yu. V. (2021b) A comparative study of biota and sediments as monitors of plutonium in the Yenisei River (Siberia, Russia). *Journal of Environmental Radioactivity*, 237: 106723

Zotina T.A., Alexandrova Yu. V., Chuguevsky A.V., Melgunov M.S. (2024a) Retrospective estimation of potential mobility of artificial radionuclides (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{154}Eu) in bottom sediments of the Yenisei River. *Radiochemistry*, 66(2): 227–234

Zotina T.A., Sukhorukov V.V., Zhyzhaev A.M., Alexandrova Yu. V., Karpov A.D., Melgunov M.S., Miroshnichenko L.V. (2024b) Particulate matter from water moss of a large Siberian river: morphometric, mineral, elemental and radionuclide composition. *Journal of Environmental Radioactivity*, 272: 107354