

УДК 574.2/550.42/550.74

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ПРИЧИННЫЙ ФАКТОР ГЕОФАГИИ СРЕДИ РАСТИТЕЛЬНОЯДНЫХ ЖИВОТНЫХ

© 2021 г. А. М. Паничев¹, *, Н. В. Барановская², И. Ю. Чекрыжов³, И. В. Серёдкин¹,
Е. А. Вах⁴, А. Беляновская²

Представлено академиком РАН П.Я. Баклановым 16.03.2021 г.

Поступило 16.03.2021 г.

После доработки 08.04.2021 г.

Принято к публикации 10.04.2021 г.

Впервые проведены масштабные геолого-гидробиогеохимические исследования в двух районах Сихотэ-Алиния (Приморский край), где массово проявлена геофагия среди диких копытных. Изучался минеральный и химический составы горных пород, химический состав поверхностных и источниковых вод и растительности, а также биологических тканей благородных оленей (*Cervus elaphus*), добытых в районах исследований. Сделан вывод, что геофагия у животных развивается в ландшафтах на вулканических породах с высокими концентрациями подвижных форм редкоземельных элементов. Поедание трав с высокой концентрацией таких элементов может вызывать в организме метаболические нарушения, сопровождаемые стрессовой реакцией. С учетом опубликованных данных по геофагии среди животных в Африке предполагается, что главная причина поедания глинистых пород – в регуляции концентрации и соотношения редкоземельных элементов в организме с помощью минеральных сорбентов, которые также могут быть обогащены доступными для животных формами натрия.

Ключевые слова: геофагия, млекопитающие, редкоземельные элементы, натрий

DOI: 10.31857/S2686739721070082

С целью поиска ответа на вопрос, почему в некоторых районах Мира животные и даже люди периодически стремятся употреблять землистые вещества, уже написано более тысячи статей и десятки монографий, однако в ответ удалось лишь предложить несколько гипотез. Наиболее доказанной среди них (только в отношении животных, и не во всех случаях) является “натриевая” гипотеза, разрабатываемая с 1950-х годов [1]. В 2016 г. предложена “редкоземельная” гипотеза о том, что главная причина – в нарушении обмена редкоземельных элементов (РЗЭ) в составе важнейших нервно-гуморальных регуляторных систем в организме [2].

¹ Тихоокеанский институт географии
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

² Томский политехнический университет, Томск, Россия

³ Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

⁴ Тихоокеанский океанологический институт
им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения
Российской академии наук, Владивосток, Россия

*E-mail: sikhote@mail.ru

Летом 2020 г. специалисты из Дальневосточного отделения РАН и Томского политехнического университета провели геолого-гидрогеохимические исследования в местах активной геофагии животных в Приморском крае, что позволяет проверить справедливость РЗЭ-гипотезы. Для исследований выбрано 2 района: в верховьях р. Милоградовка на территории национального парка “Зов тигра” (далее М-район) и в окрестности г. Солонцовая на территории Сихотэ-Алинского биосферного заповедника (далее С-район).

М-район в геолого-геоморфологическом отношении – вулканотектоническая впадина площадью 75 км² с абсолютными отметками от 380 до 580 м, пересекающая хребет Сихотэ-Алиния с выходом в пойму р. Уссури. Образовалась она в раннем кайнозое, заполнена вулканогенными и терригенными отложениями. В пределах впадины выявлено 15 участков, регулярно посещаемых животными для потребления горных пород (оглиненные туфы и туффиты риолитового и дацитового состава). В их составе преобладают (от 10 до 95% объема) глинистые минералы (преимущественно смектит) и цеолиты (до 35%). Примесь зерен кварца и полевых шпатов от 15 до 50%. Поедают породы в основном благородные олени (*Cervus elaphus*) и пятнистые олени (*C. nippon*).

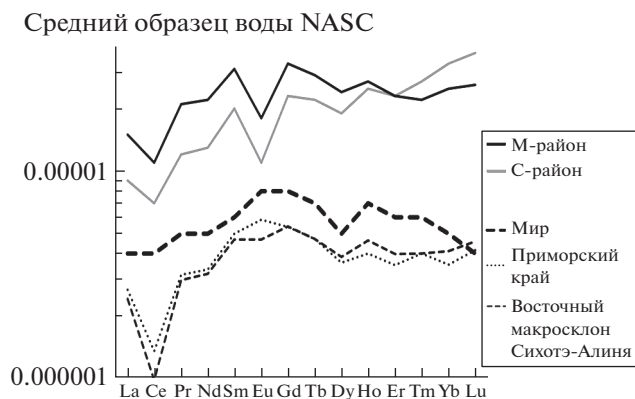


Рис. 1. Профили распределения средних концентраций NASC-нормированных РЗЭ (по [5]) в водных пробах М- и С-районов в сравнении со средними показателями рек мира (по [3]), рек Приморского края (по [4]) и восточного макросклона Сихотэ-Алиния (по [4]).

В С-районе мест потребления горных пород выявлено 10, они приурочены к выходам раннекайнозойских кальдерных отложений палеовулкана Солонцовый. В рельефе это обычная для восточного макросклона Сихотэ-Алиния территория с расчлененным среднегорным рельефом с отметками от 400 до 1160 м (г. Солонцовая). Минеральный состав поедаемых пород близок описанному в М-районе, но с несколько большей долей цеолитов.

На обоих участках отбирались водные пробы (90), поедаемые породы (45), растительность (117) и почвы (64). В С-районе собраны также копролиты благородных оленей, состоящие на 92% из минерального вещества. В каждом районе добыто по 1 благородному оленю, взяты биохимические пробы. Собранный материал изучен в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток), а также — в ТПУ в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии и МИНОЦ “Урановая геология” (г. Томск). Основные методы: ICP-MS и сканирующая электронная микроскопия (SEM).

Воды на М-участке ультрапресные гидрокарбонатно-натриево-кальциевые с малой долей сульфат и хлорид-ионов. Минерализация от 19.26 до 87.65 мг/л; pH — от 3.54 до 7.00. Суммарная концентрация растворенных форм РЗЭ по 36 пробам из водосборных бассейнов с преобладанием вулканогенных пород изменяется (с учетом Sc и Y) от 1.13 до 37.96 мкг/л. Преобладание легких РЗЭ (ЛРЗЭ) над тяжелыми с вариацией сумм легких от 74 до 87%.

Данные по водам на С-участке сходные, но почти без сульфат-ионов. Минерализация от 26.94 до 91.6 мг/л; pH — от 6.00 до 7.46. Суммарная концентрация РЗЭ по 13 пробам вод в водосборных

бассейнах вулканогенных пород от 0.440 до 108.6 мкг/л. Преобладание ЛРЗЭ над тяжелыми уже не столь очевидное, вариация — от 59 до 91%.

В табл. 1 представлены средние содержания РЗЭ (в мкг/л) в водах М- и С-районов, средние показатели для рек мира (по [3]), средние по рекам Приморского края (по [4]), а также по рекам восточного макросклона Сихотэ-Алиния (по [4]). Там же приведены данные по водным источникам (2 из каждого района) с максимальным содержанием РЗЭ. На диаграмме (рис. 1) эти же данные представлены в NASC-нормированном виде (по [5]). Как очевидно, концентрации РЗЭ в изученных районах превышают средние по Приморью и миру до 10 и более раз. Особенно большой разрыв по ТРЗЭ.

Согласно данным электронной микроскопии, во всех образцах пород обнаружены фазы РЗЭ, представленные фосфатами (монацит, рабдофан, крандаллит, ксенотим), встречаются карбонаты (бастнезит, паризит), силикаты (ортит) и труднодиагностируемые минеральные фазы сложного состава. Кроме того, обнаружены легкорастворимые вторичные минералы РЗЭ, близкие по составу рабдофану, а также вторичный бастнезит.

На высокий фон РЗЭ в пределах исследованных территорий указывает факт накопления данных элементов в растительности. На диаграмме (рис. 2) представлены профили средних содержания РЗЭ в растениях. Как очевидно, в папоротниках накапливается РЗЭ в среднем в 10–30 раз больше, но в лабазнике и осоках относительно больше ТРЗЭ. В нормированном виде преобладающими элементами в травах становятся уже представители не столько легкой подгруппы (La, Ce, Nd), сколько Eu.

Картина накопления РЗЭ в растительности хорошо отражается в относительном концентрировании Eu в головном мозге оленя, добытого в С-районе (см. рис. 3). У оленя из М-района, который добыт на большем удалении от района исследований, такого пика не выявлено.

Сопоставление химического состава поедаемых пород и копролитов оленей показало, что породы, взаимодействуя в пищеварительном тракте с биологическими электролитами, отдают существенные количества Na (от 3 до 4 г/кг), а K, Ca, Mg, P активно сорбируют. В составе микроэлементов активно сорбируются ТРЗЭ, что хорошо видно на диаграмме (рис. 4а).

Поскольку имеет место факт вывода из организма ТРЗЭ, это может означать возможность развития у животных геохимически обусловленных метаболических нарушений, что при достижении критических уровней концентрации токсичных РЗЭ может проявляться в виде стрессовой реакции организма с характерным влечением к геофагии, что наблюдали С.Р. Барчфилд и соавт.

Таблица 1. Средние содержания иттрия и лантаноидов (мкг/л), рН и минерализация (мг/л) в водных пробах из М- и С-районов, по рекам восточного макросклона Сихотэ-Алиня, по рекам Приморского края и рекам мира и те же показатели в водах из 4 источников, наиболее обогащенных РЗЭ

Образец	М-район	С-район	Восточный макросклон Сихотэ-Алиня [4]	Приморский край [4]	Мир [3]	М-район		С-район	
	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	Среднее	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
рН	5.9	6.7	7.1	6.7	—	3.5	6.3	6.6	6.9
М (мг/л)	33.13	41.60	42.45	—	85.10**	87.05	69.71	36.91	70.34
Y	0.891	1.370	0.173	0.188	Отс.	4.925	6.047	3.372	10.630
La	0.744	1.521	0.078	0.086	0.120	3.553	5.907	1.683	19.420
Ce	1.545	3.410	0.072	0.099	0.262	8.248	13.550	3.442	45.270
Pr	0.227	0.394	0.024	0.025	0.040	1.047	1.367	0.722	4.469
Nd	0.969	1.536	0.106	0.111	0.152	4.343	5.387	3.326	16.080
Sm	0.224	0.320	0.027	0.027	0.036	0.888	1.117	0.844	2.929
Eu	0.026	0.035	0.006	0.007	0.010	0.135	0.119	0.088	0.308
Gd	0.235	0.320	0.028	0.028	0.040	1.059	1.216	0.813	2.824
Tb	0.034	0.047	0.004	0.004	0.006	0.155	0.178	0.122	0.397
Dy	0.191	0.273	0.022	0.021	0.030	0.886	1.016	0.714	2.136
Ho	0.038	0.056	0.005	0.004	0.007	0.180	0.209	0.153	0.404
Er	0.110	0.174	0.014	0.012	0.020	0.507	0.609	0.496	1.150
Tm	0.016	0.027	0.002	0.002	0.003	0.068	0.084	0.082	0.161
Yb	0.103	0.195	0.013	0.011	0.017	0.432	0.492	0.650	1.038
Lu	0.016	0.031	0.002	0.002	0.002	0.065	0.073	0.112	0.144
ΣREE	4.48	8.34	0.40	0.44	0.75	21.57	31.32	13.25	96.73
LREE	3.71	7.18	0.31	0.35	0.61	18.08	27.33	10.02	88.17
HREE	0.77	1.16	0.10	0.09	0.13	3.49	4.00	3.23	8.56
LREE, %	82.85	86.10	76.23	79.27	81.88	83.83	87.24	75.62	91.15
HREE, %	17.15	13.90	23.77	20.73	16.78	16.17	12.76	24.38	8.85
Y/Ho	23.46	24.34	37.34	47.07	—	27.30	28.88	22.01	26.29
Eu/Eu*	0.52	0.50	1.03	1.07	1.16	0.62	0.46	0.48	0.49
Ce/Ce*	0.81	0.96	0.38	0.46	0.81	0.93	1.04	0.66	1.06
Lan/Ybn	0.70	0.76	0.69	0.74	0.68	0.80	1.16	0.25	1.81
Lan/Smn	0.59	0.85	0.55	0.57	0.59	0.71	0.94	0.36	1.18
Smn/Ybn	1.19	0.90	1.24	1.33	1.15	1.12	1.23	0.71	1.54
LREEN/HREEN	0.51	0.58	0.43	0.44	0.46	0.51	0.64	0.31	0.84

Примечание. (*) и Np – значения, нормированные к NASC. ΣREE – общая сумма; LREE – сумма легких; HREE – сумма тяжелых; Lan/Ybn – отношение, нормированное к стандартному северо-американскому сланцу; Eu/Eu* = 2Eu*/(Sm* + Gd*); Ce/Ce* = 2Ce*/(La* + Pr*); ** – по [6]; № 1, № 2, № 3, № 4 – пробы, наиболее обогащенные REE в М и S районах.

[7] у мышей при экспериментально вызываемых гомеостатических нарушениях в минеральном статусе организма. РЗЭ-стресс у диких животных пока нигде не выявлен, однако РЗЭ-элементозы выявлены у людей. В Индии доказана связь эндемических заболеваний сердечной мышцы (эндомиокардиальный фиброз – ЭМФ) у людей, пита-

ющихся растительной пищей на монацит-содержащих почвах с высокими содержаниями РЗЭ [8]. Аналогичные исследования по ЭМФ в Уганде показали, что РЗЭ содержатся во вторичных РЗЭ-минералах [9]. Самая неблагоприятная территория по ЭМФ выявлена в Африке, у оз. Виктория, в зоне влияния африканского рифта, где

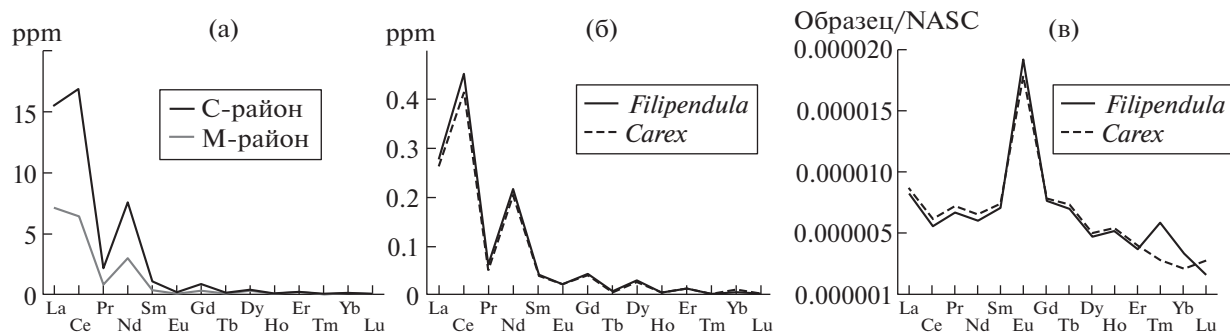


Рис. 2. Средние содержания РЗЭ в листьях растений М- и С-районов: а – в папоротниках; б – в осоках (*Carex* spp.) и лабазнике (*Filipendula palmata*); в – NASC-нормированные средние значения в осоках и лабазнике.

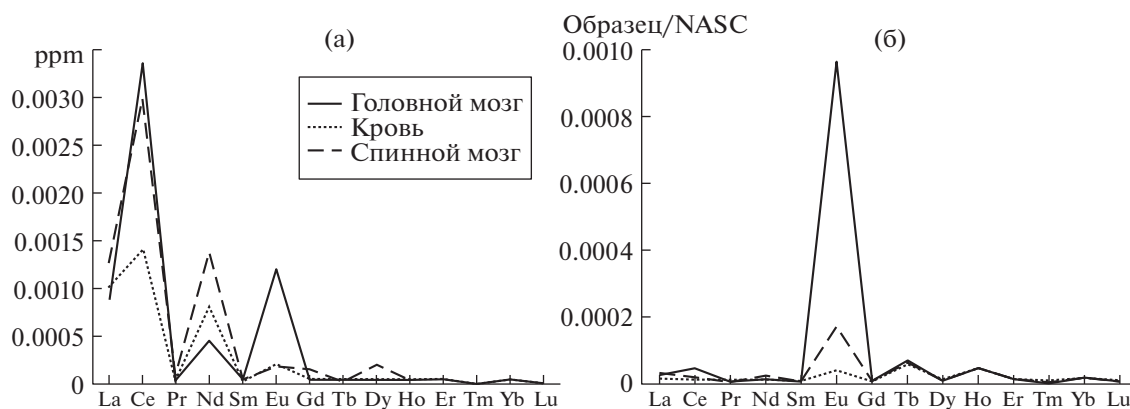


Рис. 3. Профили содержаний РЗЭ в тканях головного мозга, крови и спинного мозга благородного оленя из С-района (а), и профили NASC-нормированных значений в тех же пробах (б).

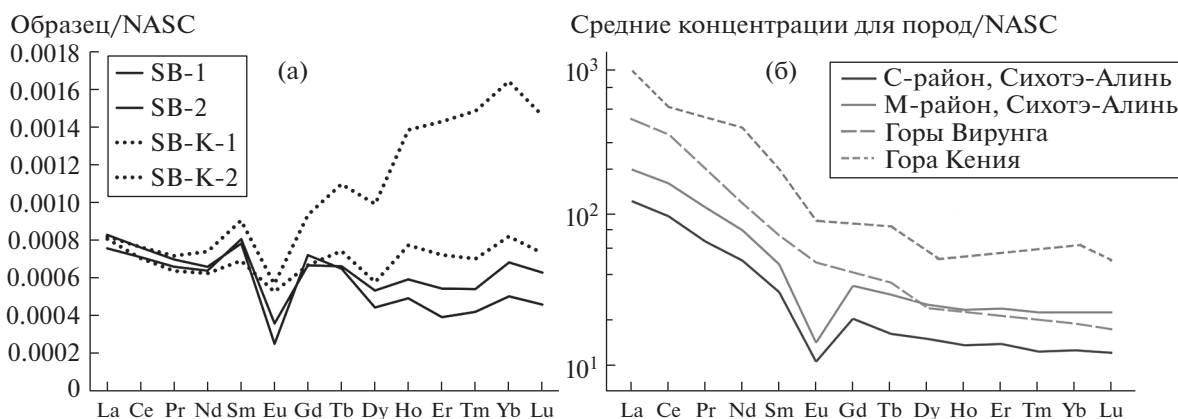


Рис. 4. а – профили NASC-нормированных валовых содержаний РЗЭ в поедаемых глинисто-цеолитовых породах (SB-1 и SB-2) и минералогически идентичных копролитах благородного оленя (SB-K-1 и SB-K-2); б – профили хондрит-нормированных (по Sun, McDonough, 1989) средних концентраций РЗЭ в поедаемых породах Сихотэ-Алиня, в горах Вирунга (по [11]) и на г. Кения (по [12]).

распространены вулканические породы с высокой концентрацией РЗЭ. В этих же районах распространена геофагия среди людей [10] и у животных в вулканических горах Вирунга [11], на го-

ре-вулкане Кения [12] и в кратере Нгоронгоро [13]. При этом концентрация РЗЭ в породах, потребляемых животными значительно выше, чем в Сихотэ-Алине (см. рис. 4б), а наличие доступных

форм Na в 10–100 раз меньше (концентрация Na там сопоставима со средней в почвах).

Таким образом, удалось выяснить, что районы Сихотэ-Алиня, где проявлена геофагия у животных, являются аномальными по концентрации РЗЭ практически во всех ландшафтных компонентах. Потребляемые горные породы действуют на организм как поставщики Na и как сорбенты ТРЗЭ. Факты высокой концентрации РЗЭ при почти отсутствии Na в поедаемых породах на территории Африки [11, 12] позволяют сделать вывод, что главная причина геофагии напрямую связана с РЗЭ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке грантов РНФ (№ 20-64-47005 и 20-64-47021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stockstad D.S., Morris M.S., Lory E.C.* Chemical Characteristics of Natural Licks Used by Big Game Animals in eastern Montana // Transactions of the North American Wildlife and Natural Resources Conference. 1953. V. 18. P. 247–257.
2. *Паничев А.М.* Литофагия: причины феномена // Природа. 2016. № 4. С. 25–35.
3. *Gaillardet J., Viers J., Dupre B.* Trace Elements in Rivers Waters // Treasure on Geochemistry. Amsterdam: Elsevier Pergamon. 2004. V. 5. P. 225–272.
4. *Вах Е.А.* Геохимия редкоземельных элементов в природных и техногенных водах юга Дальнего Востока России. Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2014. 168 с.
5. *Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L.* The “North American Shale Composite”; Its Compilation, Major and Trace Element Characteristics // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
6. *Meybeck M.* Global Occurrence of Major Elements in Rivers // Surface and ground water, weathering and soils. Treatise of Geochemistry. Eds. *H.D. Holland, K.K. Turekian*: Elsevier. 2004. V. 5. P. 207–223.
7. *Burchfield S.R., Elich M.S., Woods S.C.* Geophagia in Response to Stress and Arthritis // *Physiology & Behavior*. 1977. V. 19. № 22. P. 265–267.
8. *Kutty R.V., Abraham S., Kartha C.C.* Geographical Distribution of Endomyocardial Fibrosis in South Kerala // *International Epidemiological Association*. 1996. V. 25. № 6. P. 1220–1207.
9. *Smith B., Chenery S.R.N., Cook J.M., et al.* Geochemical and Environmental Factors Controlling Exposure to Cerium and Magnesium in Uganda // *J. Geochem. Explor.* 1998. V. 65. № 1. P. 1–15.
10. *Anell B., Lagercrantz S.* Gefagical Customs // *Stud. ethnogr. upsal.* 1958. V. 17. 98 p.
11. *Mahaney W.C., Watts D., Hancock R.G.V.* Geophagia by Mountain Gorillas (*Gorilla gorilla beringei*) in the Virunga Mountains, Rwanda // *Primates*. 1990. V. 31. № 1. P. 113–120.
12. *Mahaney W.C., Hancock R.G.V.* Geochemical Analysis of African Buffalo Geophagic Sites and Dung on Mount Kenya, East Africa // *Mammalia*. 1990. V. 54. № 1. P. 25–32.
13. *Mills A., Milewski A.* Geophagy and Nutrient Supplementation in the Ngorongoro Conservation Area, Tanzania, with Particular Reference to Selenium, Cobalt and Molybdenum // *J. Zool.* 2007. V. 271. P. 110–118.

RARE EARTH ELEMENTS AS A CAUSAL FACTOR OF THE GEOPHAGY AMONG HERBIVOROUS ANIMALS

A. M. Panichev^{a, #}, N. V. Baranovskaya^b, I. Ju. Chekryzhov^c, I. V. Seryodkin^a,
E. A. Vakh^d, and A. Belyanovskaya^b

^a Pacific Geographical Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

^b Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

^c Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

^d V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

[#] E-mail: sikhote@mail.ru

Presented by Academician of the RAS P.Ya. Baklanov March 16, 2021

Major geological-hydrogeochemical studies were realized for the first time in two areas of Sikhote-Alin (Primorsky Territory), where geophagy among wild ungulates is massively manifested. Mineral and chemical compositions of rocks, the chemical composition of surface and spring waters and vegetation, and biological tissues of red deer (*Cervus elaphus*) were collected in the research areas. It is concluded that geophagy of animals develops in landscapes on volcanic rocks with high concentrations of mobile forms of rare earth elements. The eating of vegetation with high concentrations of such elements can cause metabolic disorders of the body, accompanied by a stress response. Considering the published data on geophagy among animals in Africa, it is suggested that the main reason for eating clay rocks is to regulate the concentration and ratio of rare-earth elements in the body with the help of mineral sorbents, which can also be enriched with available forms of sodium for animals.

Keywords: geofagia, mammals, rare earth elements, sodium