

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 631.427

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОДОРΟΣЛЯМИ: ПРОВЕРКА СПОСОБНОСТИ К БИОСОРБЦИИ

Т.Н. Лубкова, В.В. Пухов, Т.В. Шестакова,
И.В. Тропин, С.В. Котелевцев, С.А. Остроумов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва

Поступила 17.05.2015

Исследовали тяжелые металлы, которые входят в число наиболее опасных для окружающей среды неорганических загрязняющих веществ, в том числе для водных экосистем. В этой статье сообщается об изучении взаимодействия уникальной одноклеточной экстремофильной (термофильной, ацидофильной) водоросли *Galdieria sulphuraria* с металлами в водной среде. Этот одноклеточный эукариотный организм обнаружен в горячих источниках и геотермальных местообитаниях. В настоящей работе изложены результаты экспериментов с биомассой и мортмассой этого организма. Для измерения концентрации тяжелых металлов использовали метод ICP-MS (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой). Этим методом была обнаружена биосорбция цинка и некоторых других металлов биомассой этого организма после инкубации в водной среде с добавленными тяжелыми металлами. В среду инкубации биомассы добавляли также и некоторые другие металлы (свинец, никель и другие), биосорбции которых из водной среды не обнаружено. При изучении витрифицированной мортмассы этого организма было показано, что эта мортмасса в конкретных условиях проведенных опытов не сорбирует изучавшиеся металлы, что не исключает возможности их сорбции в других условиях. Отмечен дифференциальный характер явления биосорбции металлов биомассой.

Ключевые слова: биосорбция, красные водоросли, *Galdieria sulphuraria*, термофильные, тяжелые металлы, кобальт, стронций, цинк, никель, кадмий, медь, свинец, биомасса, мортмасса, иммобилизация, ICP-MS.

Lubkova T.N., Pukhov V.V., Shestakova T.V., Tropin I.V., Kotelevtsev S.A., Ostroumov S.A. Studying interaction of some chemical elements with algae: testing the capacity for biosorption – Heavy metals, which are among the most important inorganic chemical pollutants of the aquatic environments were studied in this article. In this paper, interactions of the biomass of a unique extremophilic (acidophilic, thermophilic) algae *Galdieria sulphuraria* with zinc and other metals in aquatic environment were studied. This unicellular extremophilic, acidophilic eukaryotic organism is found in hot springs and geothermal habitats. In this paper new results of experiments with the biomass and mortmass of this organism are presented. The measurements were done using the method of inductively coupled plasma mass spectrometry. Biosorption of zinc and some other metals by the biomass of this organism from the aquatic medium was discovered and studied. The biosorption was differential: not all the studied metals were immobilized by the biomass. No biosorption (no immobilization) of lead from the aquatic environment on the biomass was found. Under the conditions of these experiments with the mortmass of *Galdieria sulphuraria* no sorption of the studied metals was observed. **Key words: biosorption, red algae, *Galdieria sulphuraria*, thermophilic, heavy metals, cobalt, strontium, zinc, nickel, cadmium, copper, lead, biomass, mortmass, immobilization, ICP-MS.**

Лубкова Татьяна Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник; Пухов Валерий Викторович, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий сектором кафедры геохимии; Тропин Иван Владимирович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник; Шестакова Татьяна Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник; Котелевцев Сергей Васильевич доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник; Остроумов Сергей Андреевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник.

ВВЕДЕНИЕ

Нарастающее загрязнение водоемов и водотоков делает необходимым активизацию поисков технологий очищения водной среды. Актуальным направлением в поисках новых экологических биотехнологий является изучение возможностей использовать биомассу различного происхождения для целей очищения воды. Исследуется способность биомассы сорбировать и тем самым удалять из водной среды токсичные загрязняющие вещества, в том числе тяжелые металлы. Активно изучается сорбция тяжелых металлов биомассой растительного происхождения, включая биомассу водорослей (He, Chen, 2014).

Изучение взаимодействий металлов с водорослями из экстремальных местобитаний (горячих источников) представляет интерес и для познания адаптаций к неблагоприятным экологическим условиям, и с точки зрения экологической биотехнологии (He, Chen, 2014). Данная работа представляет собой развитие этих исследований. Для изучения возможности сорбции металлов биомассой был использован ранее недостаточно изученный биологический объект – экстремофильная водоросль *Galdieria sulphuraria* (Galdieri) Merola.

Этот вид эукариотных водорослей обнаружен в экосистемах горячих источников (hot springs and geothermal habitats) с низкими значениями pH водной среды. Геном этой одноклеточной водоросли содержит гены устойчивой к повышенной температуре АТФазы (heat tolerant archaeal ATPases), гены мембранных белков для антипорта ионов натрия и водорода (halophilic sodium-proton antiporters), а также гены других уникальных ферментов, которые обеспечивают для этого организма возможность выживания в экстремальных экологических условиях (Schönknecht et al., 2013). Уникальные особенности этого вида водорослей охарактеризованы в (Minoda, 2015; Sethe-Burgie et al., 2014; Selvaratnam et. al., 2014; Allen, 1959; Ostroumov, 2011).

Вопросы сорбции химических элементов биомассой представляют интерес не только для биотехнологии, но и для биогеохимии. Основатель биогеохимии В.И. Вернадский подчеркивал большое значение научного анализа взаимодействий химических элементов с организмами в биосфере (Вернадский, 1926; Vernadsky, 1998; Добровольский, 2010).

В предыдущих работах нами исследовались вопросы биосорбции химических элементов образцами биомассы других водных организмов, а именно высших водных растений (Ostroumov, Kolesov, 2010; Johnson et. al., 2011; Ostroumov, Shestakova, 2009).

Целью проведенной работы было расширить круг изучаемых видов водных организмов и проверить, возможна ли биосорбция некоторых тяжелых металлов биомассой водорослей *Galdieria sulphuraria*, используя метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) (ICP-MS) (Лубкова и др., 2014). Наши эксперименты установили способность биомассы этих водорослей к биосорбции (иммобилизации) меди из водной среды.

МЕТОДЫ

2.1. Выращивание водорослей с целью получения биомассы.

Культуру клеток красных водорослей *Galdieria sulphuraria* выращивали в среде Аллена (M. Allen) (Allen, 1959), в качалке (90 об/мин) при температуре 34°C

при освещении белым светом (60 мкЕ/м², фотопериод 10 ч свет: 14 ч темнота). Среду Аллена перед стерилизацией подкисляли серной кислотой до рН 2.6 .

Исходная концентрация клеток водорослей в культуральной среде составляла 1 миллион на 1 мл. Клетки водорослей осаждали из культуральной среды центрифугированием (режим центрифугирования: 4 тыс. об/мин, 15 минут).

Инкубация биомассы в водной среде с добавками металлов.

Инкубацию проводили 90 мин в водной среде с добавками металлов при 24°C. Для приготовления многоэлементного раствора для инкубации использовали бидистиллированную воду и аттестованные стандартные образцы (ГСО) растворов ионов металлов.

Раствор для инкубации приготовлен из следующих растворов ГСО: кадмий (Cd) (ГСО 7773), свинец (Pb) (ГСО 7778), кобальт (Co) (7784), никель (Ni) (ГСО 7785) –1мг/см³ в 1М азотной кислоте, медь (Cu) – 10мг/см³ в 1М азотной кислоте (ГСО 8210), Zn – 1 мг/мл в 1М соляной кислоте (ГСО 7778). Стронций вводился рассчитанной навеской карбоната стронция . Для нейтрализации избыточной кислотности использовали гидрокарбонат натрия. Окончательный рН раствора 2,4.

Расчетные концентрации металлов в растворе: цинк, медь, стронций – 2 мг/л; кобальт, никель – 0,2 мг/л, кадмий, свинец – 0,1 мг/л.

В полученном растворе содержание металлов анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

Результаты анализа:

Zn 2,17 ppm; Sr 1,89 ppm; Co 0,186 ppm; Ni 0,19 ppm; Cd 0,09 ppm; Cu 1,85 ppm; Pb 0,10 ppm.

Концентрации металлов были выбраны с учетом степени относительной токсичности металлов и возможного наличия этих металлов в загрязненной воде водных экосистем.

Пробоподготовка образцов для дальнейших измерений концентрации химических элементов.

В ходе проведения экспериментов получено четыре образца биомассы, которые были высушены до постоянного веса при 80°C в сушильном шкафу, а затем проведено озоление с добавкой двух капель концентрированной азотной кислоты сначала на плитке, а затем в муфеле (muffle) при 450°C в течение двух часов.

Полученная после озоления зола твердых образцов была переведена в раствор методом кислотного выщелачивания (acid leaching) (концентрированная HCl, концентрированная HNO₃ и 1:1 H₂SO₄). Пробы после их разложения были перенесены в стерильные центрифужные мерные пробирки и доведены бидистиллированной водой (характеристика бидистиллированной воды: 2,7 мкСм/см [2,7 микроСименс/см]) до фиксированного объема.

Мортмасса. Используются образцы мортмассы, полученные из биомассы путем высушивания до постоянного веса (температура 90°C, 4 ч). Перед высушиванием образцы хранились около 1,5 мес. в холодильнике при –15°C. Высушенные образцы имели вид темно-коричневой витрифицированной массы. Ее растирали пестиком в фарфоровой ступке в порошок перед проведением инкубации.

1.2. Измерения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS).

Применявшийся в экспериментах метод измерения – метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS) – описан ра-

нее (Лубкова и др., 2014). Пробоподготовка описана выше. При подготовке растворов для анализа методом ИСП-МС было проведено разбавление по массе 3% азотной кислотой о.с.ч. и добавлен раствор индия (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л +/-0,4%) в качестве внутреннего стандарта. Концентрация индия в каждой пробе составила 10 ppb. Измерения проводились с использованием масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT-2 фирмы Thermo Finnigan (Германия). Для калибровки прибора использовался мультиэлементный стандарт для ICP-MS (набор ICP-MS-68A, «High-Purity Standards», США).

Пределы обнаружения элементов рассчитывались как отношение минимальных интенсивностей к угловым коэффициентам калибровочных кривых. Измерения в каждой пробе делали 9 раз. Относительное стандартное отклонение (по результатам 9 анализов каждой пробы прибором ELEMENT-2) составило в среднем для Sr – 0,59%, Cu – 1,16%, Pb – 1,31%, Zn – 0,87%, Cd – 7,83%, Co – 1,68%, Ni – 5,64%.

Результаты измерений на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой ELEMENT-2, полученные для растворов биомассы, были пересчитаны на содержание микроэлементов в сухом веществе с учетом разведения и массы высушенной и растворенной в кислоте биопробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенной работы были измерены концентрации нескольких химических элементов (металлов) в образцах биомассы изученных красных водорослей *Galdieria sulphuraria*, в том числе после инкубации этой биомассы в водной среде с добавками металлов.

Результаты измерения химических элементов в образцах термофильных красных водорослей, полученные с помощью метода ICP-MS, представлены в таблице.

Таблица

Содержание химических элементов в сухом веществе образцов *Galdieria sulphuraria* после и без инкубации, по результатам измерений методом ICP-MS

Измерения химических элементов проводили 9 раз, в таблице приведены средние значения. Относительное стандартное отклонение указано в методической части статьи.

Единицы измерения содержания элементов: ppm (мкг/г).

| № | Образцы материала (водоросли <i>Galdieria sulphuraria</i>), в которых измеряли содержание химических элементов | Zn | Sr | Cu | Co | Ni | Pb | Cd |
|---|---|----|------|-----|------|------|------------|------------|
| 1 | Биомасса <i>Galdieria sulphuraria</i> после инкубации | 12 | 0,29 | 7,0 | 7,4 | 0,49 | 0,54 | менее 0,01 |
| 2 | Биомасса без инкубации (контроль) | 6 | 0,72 | 0,8 | 1,4 | 1,2 | 0,55 | 0,071 |
| 3 | Мортмасса <i>Galdieria sulphuraria</i> после инкубации | 23 | 3,0 | 5 | 0,32 | 0,28 | менее 0,04 | менее 0,01 |
| 4 | Мортмасса без инкубации (контроль) | 12 | 3,2 | 10 | 0,32 | 0,45 | менее 0,04 | менее 0,01 |

Из таблицы видно, что после инкубации концентрация цинка, меди и кобальта в биомассе значительно увеличилась. В мортмассе прироста концентрации этих элементов (иммобилизации) не наблюдалось. Иммобилизации никеля, свинца, кад-

мия и стронция в биомассе или мортмассе не выявлено. Отметим, что отсутствие биосорбции этих металлов в условиях опыта еще не означает, что она в принципе невозможна на биомассе водорослей этого вида, если условия инкубации будут иными.

С точки зрения экологии представляется заслуживающим внимания то, что полученные результаты измерений дополняют и детализируют представления о многофункциональном (multifunctional) участии живых организмов в детоксицирующей системе биосферы (Ostroumov, Shestakova, 2009; Остроумов и др., 2010; Ostroumov, 2011, 2012), а также конкретизируют положения теории биотического (биологического) самоочищения воды в водных экосистемах (Ostroumov, 2014).

Полученные результаты интересно сопоставить с данными экспериментов других авторов, проведенных на других биологических объектах (Sheng et al., 2004; Romera et al., 2007; Sheng et al., 2007; Mata et al., 2008; Kleinübing et al., 2011; Luna et al., 2012; Plaza Cazón, 2012).

Медь. Сорбция меди биомассой водорослей была показана на нескольких видах (Sheng et al., 2004, 2007; Romera et al., 2007, Kleinübing et al., 2011), в том числе: *Sargassum* sp. (Sheng et al., 2004; Sheng et al., 2007; Kleinübing et al., 2011), *Padina* sp. (Sheng et al., 2004), *Fucus spiralis* (Romera et al., 2007), *Ascophyllum nodosum* (Romera et al., 2007). Показана сорбция свинца биомассой ряда видов водорослей, в том числе: *Sargassum* sp. (Sheng et al., 2004), *Padina* sp. (Sheng et al., 2004), *Fucus vesiculosus* (Mata et al., 2008).

Цинк. Способность сорбировать цинк показана для биомассы следующих видов водорослей:

Sargassum sp. (Sheng et al., 2004);

Padina sp. (Sheng et al., 2004);

Fucus spiralis (Romera et al., 2007);

Ascophyllum nodosum (Romera et al., 2007);

Sargassum filipendula (Luna et al., 2010);

Macrocystis pyrifera (Plaza Cazón et al., 2012).

Установлена биосорбция химических элементов на биогенном материале и других видов организмов (например: Ostroumov, Kolesov, 2010; Johnson et al., 2011; Остроумов и др., 2012; He, Chen, 2014), а также (Sheng et al., 2004; Fomina, Gadd, 2014).

Проведенные опыты выявили следующее. В условиях проведенной инкубации не было универсальной, тотальной биосорбции всех химических элементов, которые присутствовали в среде инкубации в повышенной концентрации (так, биосорбции никеля, свинца, кадмия и стронция в условиях опыта не наблюдали). Выявленные авторами отличия в поведении металлов и их совершенно различная подверженность биосорбции указывают на то, что существуют пока не известные нам индивидуальные особенности химических элементов в их взаимодействии с биомассой и мортмассой растительных организмов (на примере красной водоросли *Galdieria sulphuraria*). Дальнейшие исследования и накопление дополнительной информации о биосорбции химических элементов биомассой различного происхождения поможет выяснить эти особенности.

ВЫВОДЫ

Вышеизложенные опыты и их анализ позволяют сделать следующие выводы.

1). Впервые с помощью метода ICP MS изучена возможность биосорбции нескольких химических элементов (Zn, Co, Cu и др.) биомассой термофильной красной водоросли *Galdieria sulphuraria*. Выявлено, что биомасса термофильных водорослей этого вида иммобилизует указанные три металла после инкубации в водной среде с добавленными тяжелыми металлами. В водную среду инкубации биомассы добавляли также и стронций, никель, кадмий и свинец, но биосорбции этих элементов из водной среды в условиях опыта не обнаружено.

2). При изучении витрифицированной мортмассы красной водоросли *Galdieria sulphuraria* методом ICP MS было показано, что в условиях эксперимента не наблюдалось сорбции на этой мортмассе изучавшихся элементов.

3). Полученные результаты измерений дополняют и детализируют положения теории биотического (биологического) самоочищения воды в водных экосистемах (Ostroumov, 2014).

4). Представляет теоретический и практический интерес то, что при биосорбции из водной среды происходит частичная иммобилизация сорбированных химических элементов, снижается их подвижность по сравнению с ионами металлов, находящимися в водной фазе. Поэтому новые факты об биосорбции металлов (на примере цинка, кобальта, меди) биомассой водорослей (в том числе на примере водоросли *Galdieria sulphuraria*) вносят вклад в разработку вопросов биотехнологии (Fomina, Gadd, 2014), биогеохимии и химических аспектов жизни биосферы (Вернадский, 1926; Vernadsky, 1928; Остроумов, 2003, 2012; Добровольский, 2007), вопросов экологической безопасности.

5). Результаты опытов показывают резко различающийся, дифференциальный характер биосорбции различных металлов на биомассе одного и того же вида организмов. Установлены примеры различающейся способности к сорбции живой и высушенной (витрифицированной) биомассы водорослей *Galdieria sulphuraria*. Резкие различия в поведении нескольких металлов при сорбции на биомассе усложняют понимание роли водной биоты (водных организмов) в судьбе ионов металлов в водной фазе водных экосистем, что делает необходимыми дальнейшие исследования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят коллег за советы и рекомендации. Благодарность приносится участникам научной сессии памяти В.И.Вернадского, организованной Институтом экологии Волжского бассейна РАН, за обсуждение вопросов биогеохимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вернадский В.И.** Биосфера. Л.: Научно-техническое издательство, 1926. 146 с.
- Добровольский Г.В.** К 80-летию выхода в свет книги В.И. Вернадского «Биосфера». Развитие некоторых важных разделов учения о биосфере // Экологическая химия. 2007. V. 16. С. 135-143.
- Лубкова Т.Н., Яблонская Д.А., Шестакова Т.В., Пухов В.В.** Геохимические особенности состава поверхностных вод Находкинского медно-порфирикового рудного поля, Чукотка // Вода: химия и экология. 2013. № 12. С. 29-34.
- Остроумов С.А.** Обезвреживание токсичных элементов в биосфере и совершенствование экологического мониторинга // Экология промышленного производства. 2012, № 1. С. 26-32. – **Остроумов С.А.** Гидробионты как фактор регуляции потоков вещества и миграции элементов в водных экосистемах // Изв. Самар. НЦ РАН. 2003. Т. 5, № 2. С. 249-255. – **Остроумов С.А.** Изучение вопросов химико-биотических взаимодействий в биосфере // Самарская Лука: проблемы ре-

гиональной и глобальной экологии, 2012. Т. 21, № 4. С. 5-19. – **Остроумов С.А., Колесов Г.М., Котелевцев С.В., Моисеева Ю.А., Казаков Г.Ю.** К изучению тяжелых металлов (включая хром и кобальт) в модельной водной экосистеме с использованием нейтронно-активационного анализа // Токсикологический вестн. 2010. № 6. С. 53-56.

Allen M.B. Studies with *Cyanidium caldarium*, an anomalously pigmented chlorophyte. // Arch. Mikrobiol. 1959. V. 32. P. 270-277.

Fomina M., Gadd G.M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application // Bioresource Technology. 2014. V. 160. P. 3-14.

He J., Chen J.P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools // Bioresource Technology. 2014. V. 160. P. 67-78. – https://www.researchgate.net/publication/216167144_ – <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS0012496609050159>

Johnson M.E., Ostroumov S.A., Tyson J.F., Xing B. Study of the interactions between *Elodea canadensis* and CuO nanoparticles // Russian Journal of General Chemistry. 2011. V. 81, № 13, P. 2688-2693. DOI: 10.1134/S107036321113010X.

Kleinübing S.J., da Silva E.A., da Silva M.G.C., Guibal E. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity // Bioresour. Technol. 2011. V. 102. P. 4610-4617.

Luna A.S., Costa A.L.H., da Costa A.C.A., Henriques C.A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101(14). P. 5104-5111.

Mata Y.N., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga *Fucus vesiculosus* // J. Hazard. Mater. 2008. V. 158. P. 316-323. – **Minoda A., Sawada H., Suzuki S., Miyashita S. I., Inagaki K., Yamamoto T., Tsuzuki M.** Recovery of rare earth elements from the sulfotolerant red alga *Galdieria sulphuraria* using aqueous acid // Appl Microbiol Biotechnol. 2015. V. 99(3). P. 1513-1519. DOI: 10.1007/s00253-014-6070-3.

Ostroumov S.A., Kolesov G.M. The aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* immobilizes Au nanoparticles after their addition to water // Doklady Biological Sciences. 2010. V. 431, P.124–127. DOI: 10.1134/S0012496610020158. – **Ostroumov S.A.** On the Biotic Self-purification of Aquatic Ecosystems: Elements of the Theory // Doklady Biological Sciences. 2004. V. 396, P. 206-211. DOI: 10.1023/B:DOBS.0000033278.12858.12. – **Ostroumov S.A.** Studying the fate of pollutants in the environment: binding and immobilization of nanoparticles and chemical elements // Ecologica. 2011. V. 18, No. 62. P. 129-132. – **Ostroumov S.A., Shestakova T.V.** Decreasing the measurable concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in the water of the experimental systems containing *Ceratophyllum demersum*: The phytoremediation potential // Doklady Biological Sciences. 2009. V. 428. P. 444-447. PMID:19994786; DOI 10.1134/S0012496609050159.

Plaza Cazón J., Bernardelli C., Viera M., Donati E., Guibal E. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated *Macrocyctis pyrifera* in a batch system // Bioresour. Technol. 2012. V. 116. P. 195-203.

Romera E., González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae // Bioresour. Technol. 2007. V. 98. P. 3344-3353.

Schönknecht G., Chen W.H., Ternes C.M. et al. Gene transfer from bacteria and archaea facilitated evolution of an extremophilic eukaryote // Science. 2013. V. 339 (6124). P. 1207-1210. – **Selvaratnam T., Pegallapati A. K., Montelya F. et al.** Evaluation of a thermo-tolerant acidophilic alga, *Galdieria sulphuraria*, for nutrient removal from urban wastewaters // Bioresource Technology. 2014. V. 156. P. 395-399. – **Sethe-Burgie E., Bingman C.A., Makino S.I. et al.** Structural architecture of *Galdieria sulphuraria* DCN1L // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2011. V. 79(4). P. 1329-1336. – **Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P.** Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum* sp. in single - and multiple-metal systems. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46, P. 2438-2444. – **Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P., Hong L.** Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 275. P. 131-141.

Vernadsky V.I. The Biosphere. New York: Copernicus Books, 1998. 192 p.