

Сентябрь, № 6

УДК 543.3:546.23

Биологические науки

2015

ГАЛИНА СЕРГЕЕВНА БОРОДУЛИНА

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидрохимии и гидрогеологии, Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН (Петрозаводск, Российская Федерация)
bor6805@yandex.ru

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ВАПИРОВ

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
vapirov@petrsu.ru

АНИ АРЦРУНОВНА ВЕНСКОВИЧ

инженер сектора охраны природы Северного направления, Центр охраны окружающей среды Октябрьской железной дороги (Петрозаводск, Российская Федерация)
ajdanna@yandex.ru

СЕЛЕН В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КАРЕЛИИ*

Методом ICP/ms с различными пределами чувствительности определено содержание селена в 370 подземных источниках Республики Карелия. Концентрация селена в подземных водах Карелии не высокая: в 75 % обследованных источников она ниже 0,5 мкг/л. Медианная концентрация селена составляет 0,3 мкг/л. Установлено, что подземные воды Карелии не превышают допустимого уровня для питьевых вод и из-за низких концентраций не могут рассматриваться как значимые источники селена для живых организмов и человека.

Ключевые слова: Карелия, селен, подземные воды, биологическая роль селена

Одной из наиболее острых экологических проблем, с которой сталкиваются практически все регионы России, является проблема водоснабжения питьевой водой. Во многих регионах, включая Республику Карелия, водоснабжение ориентировано на поверхностные воды. На большей части территории Карелии качество используемых природных вод не соответствует нормативам питьевого водоснабжения. Это несоответствие главным образом обусловлено высоким содержанием в воде железа и гумусовых кислот. Вместе с этим в последние годы вызывает интерес и медико-экологическая проблема, связанная с нижним пределом минерализации питьевой воды. Известно, что длительное потребление маломинерализованной воды негативно сказывается на состоянии живых организмов. Во многих странах получены данные, которые свидетельствуют о связи сердечно-сосудистых заболеваний с использованием мягких вод [27], [28]. Следует подчеркнуть, что для Карелии, на большей части территории которой жители используют воду очень низкой минерализации (<50 мг/л) [14], эта проблема весьма актуальна.

Микроэлементный состав подземных вод, используемых для водоснабжения, безусловно, оказывает влияние на здоровье населения. При этом ценность питьевой воды определяется как ее качественным, так и количественным элементным составом. Качество подземных вод Карелии достаточно изучено и наиболее полно

представлено в [4]. Среди всего многообразия элементов, определяющих качество питьевой воды, повышенный интерес вызывают эсценциальные элементы, способные даже в небольших концентрациях проявлять токсические свойства, к которым, в частности, относится и селен.

Несмотря на то что эсценциальность селена известна в течение многих десятилетий, с каждым годом интерес в области селеновой тематики только возрастает [1], [2], [6], [8], [16], [18], [19], [20], [21]. В первую очередь это связано с уникальностью механизмов действия данного элемента на живые организмы, в то время как границы между уровнем потребности и токсичности данного элемента достаточно условны. Так, согласно рекомендациям ВОЗ, среднесуточная потребность человека в селене составляет от 70 до 100 мкг. Если учесть, что при лечении некоторых вирусных инфекций потребность в селене может возрастать до 600 мкг в сутки, а токсической дозой для человека является 900 мкг, то узкий диапазон между терапевтической и токсической дозами представляется весьма опасным.

Общее содержание селена в организме взрослого человека в норме составляет от 4 до 20 мг. Поступая в организм в составе растительной и животной пищи, селен метаболизируется с образованием гидроселенид аниона (HSe⁻). При последовательном ферментативном превращении образуется сelenоцистеин, который способен

включаться у позвоночных в сelenосодержащие белки [7].

Биологическая роль селена реализуется посредством сelenосодержащих белков. В настоящее время установлено, что селен в составе сelenоцистеина присутствует в порядке 30 протеинах, которые кодируются 25 соответствующими генами [22].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования химического состава подземных вод кристаллических пород отбирались пробы воды из действующих водозаборных, разведочно-эксплуатационных и наблюдательных скважин, обсаженных на глубину четвертичных отложений. Подземные воды четвертичных отложений опробованы в основном за счет родников и колодцев, а также скважин небольшой глубины (до 15 м) в районах расположения флювиогляциальных водоносных отложений. Отобранные пробы воды фиксировались спектрально чистой азотной кислотой до pH 2–3. Количество определение селена проводилось методом ICP/ms.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кларк селена в земной коре составляет 0,1 г/т. Селен изоморфно накапливается в сульфидных рудах, в черных сланцах [10]. Среднее содержание Se в горных породах главных типов изменяется от 0,01–0,025 (песчаники, граниты) до 0,3 (сланцы) и 3 г/т (угли) [29]. Среди осадочных пород селеном обогащены даже обычные глинистые сланцы (0,3–0,6 г/т), еще больше – углеродистые и сульфидоносные сланцы [23]. Кларковые содержания селена в черных сланцах составляют 7–9 г/т, аномальными авторы [24] считают содержание >30 г/т. Селеноносные черные сланцы отличаются либо обилием сульфидов, либо присутствием фосфатов, либо тем и другим. Углеродистые осадки с аномальными содержаниями селена образуются при сочетании специфических (сероводородное заражение вод, процессы сульфидного диагенеза) и неспецифических (вулканлизм, синхронный седиментации) факторов [24].

Карелия входит в состав Балтийского бассейна трещинных вод, где основной водоносный горизонт приурочен к верхней трещиноватой зоне кристаллического массива [5].

В рудных формациях Карелии собственных месторождений селен не образует, образование сelenовых минералов достаточно экзотичное явление. Основными концентраторами селена являются сульфиды, в которых селен изоморфно замещает серу [12], [15].

В природных водах селен присутствует в виде сelenитов (SeO_3^{2-}), сelenатов (SeO_4^{2-}) и сelenоорганических соединений. Медианное содержание селена в воде Мирового океана составляет 0,2 мкг/л [29]. Отметим, что данные по содер-

жанию селена в природных водах очень широко варьируют. Так, например, в долине реки Хуахин (Калифорния) концентрация селена в поверхностных водах составляет от 100 до 1400 мкг/л [3]. В грунтовых водах Индии содержание этого элемента колеблется от 45 до 341 мкг/л [26]. В районах Забайкалья средняя концентрация селена в поверхностных водах составляет 0,06 мкг/л при колебаниях от 0,04 до 0,16 мкг/л [13]. Широкий диапазон концентраций данного элемента наблюдается и в водах соседней Финляндии, где в поверхностных водах максимальное содержание достигает 0,15 мкг/л, медианная концентрация 0,07 мкг/л [29]. По данным [25], средняя концентрация селена в подземных водах кристаллических пород Финляндии составляет 0,15 мкг/л при колебаниях от менее 0,01 до 2,72 мкг/л, а в грунтовых водах концентрации селена варьируют от 0,01 до 0,59 мкг/л. Медианное содержание в подземных водах Норвегии составляет 0,29 мкг/л при диапазоне концентраций от менее 0,01 до 4,82 мкг/л [29].

Подземные воды Карелии в целом характеризуются невысокой минерализацией, преимущественно до 0,5 г/л, хотя встречаются и солоноватые воды (более 1 г/л). Такие воды приурочены к зонам замедленного водообмена или связаны с особенностями тектонического строения геологических структур. Для подземных вод выявляются региональная вертикальная и горизонтальная зональности, определяющие увеличение минерализации воды по мере уменьшения степени расчлененности рельефа.

Содержания микрокомпонентов в подземных водах региона в целом сравнительно низкие. Концентрации только нескольких элементов (Sr, Ba, Al, Zn, Mn) в определенных условиях могут достигать сотен мкг/л. Медианные концентрации остальных элементов ниже 10 мкг/л [4].

Концентрация селена в подземных водах Карелии невысокая: в 75 % обследованных источников она ниже 0,5 мкг/л. Серия проб, проанализированная с максимально высокой чувствительностью, позволила определить медианную концентрацию селена, которая равна 0,3 мкг/л. В табл. 1 представлены статистические характеристики распределения концентраций селена в природных водах Карелии. В статистических расчетах концентрации ниже предела обнаружения принимались как 1/2 предела обнаружения.

Как следует из табл. 2 и рисунка, только около 20 % всех проб подземных вод Карелии содержат селена выше 1 мкг/л. Максимальная концентрация в исследованных объектах достигает 23,8 мкг/л.

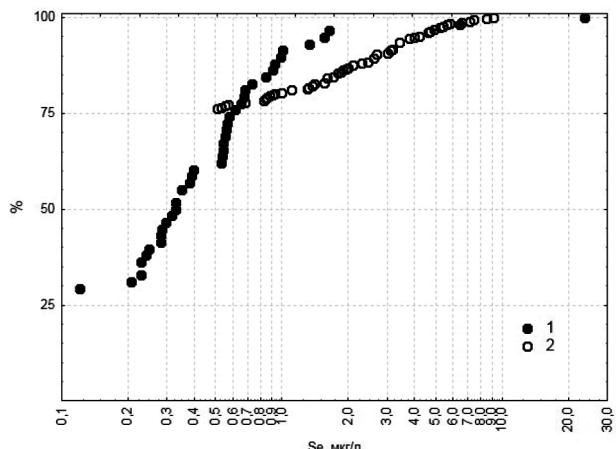
В табл. 2 представлены геохимические показатели и химический состав воды из отдельных скважин с высокими концентрациями селена. Воды с аномально высокими концентрациями

Таблица 1
Статистические характеристики распределения концентраций селена (мкг/л) в подземных водах Карелии

Количество проб	Количество проб (%) с концентрацией селена выше предела обнаружения	min	медиана	75 %	max
58	72	<0,2	0,33	0,61	23,8
312	20	<0,5	<0,5	0,54	9,1

селена вскрываются единичными скважинами, которые находятся в разных геологических структурах региона. Особенностью для этих вод является повышенная минерализация и хлоридно-натриевый (гидрокарбонатно-хлоридный) или сульфатно-кальциевый состав. Следует подчеркнуть, что при небольшом относительном содержании сульфатов в хлоридно-натриевых водах их абсолютная концентрация высока. Так, максимальная для Карелии концентрация селена (23,6 мкг/л) зафиксирована в скважине (район р. Пяльма), вскрывающей солоноватые хлоридно-натриевые воды доломитов туломозерской свиты (электропроводность 6420 мкСм/см, содержание сульфатов 315 мг/л). В водах сульфатного типа установлена положительная корреляция S-Se ($r = 0,6$).

Подземные воды зоны гипергенеза Карелии формируются в различных физико-химических условиях и занимают большой диапазон значений pH (4,8–9,8) и Eh (+20÷560 мВ) (табл. 2). Так как подземные воды кристаллического щита являются преимущественно водами свободного водообмена, отрицательных значений Eh не зафиксировано. В этих условиях основной миграционной формой в подземных водах является



Кумулятивные кривые накопленных частот распределения концентраций селена в подземных водах Карелии. Результаты анализов с различным пределом обнаружения селена:
1 – 0,2 мкг/л (n = 58); 2 – 0,5 мкг/л (n = 312)

гидроселенит-ион $HSeO_3^-$. При низких положительных значениях Eh растворимые формы Se трансформируются в труднорастворимую самородную форму [11].

В соответствии с нормативными документами [9], [17], ПДК селена для питьевой воды и минеральных питьевых, лечебных и лечебно-столовых вод составляют 10 и 50 мкг/л соответственно. Достаточно большой объем проанализированных проб подземных вод показывает, что концентрации селена в подземных водах Карелии не превышают допустимого уровня, за исключением единичной пробы. При таких низких содержаниях элемента подземные воды региона не могут рассматриваться как значимые источники селена для живых организмов и человека.

Таблица 2
Характеристика химического состава подземных вод с высокими концентрациями селена

№	Местоположение скважин	pH	Eh, мВ	Электропроводность, мкСм/см	Формула ионного состава	Se, мкг/л
1	Пяльма, Пудожский р-н	7,56	+196	6420	$\frac{Cl89SO_48HCO_33}{Na74Ca13Mg13}$	23,6
2	Д. Алексала, Олонецкий р-н	7,68	+132	8410	$\frac{Cl97SO_42HCO_31}{Na47Ca31Mg21}$	8,5
3	Песчаное, Пудожский р-н	7,58	+366	1816	$\frac{Cl61HCO_332SO_47}{Na69Ca20Mg20}$	6,6
4	Чална, Прионежский р-н	6,76	+406	1826	$\frac{Cl76HCO_320SO_43}{Mg53Ca35Na11}$	6,4
5	Месторождение Ср. Падма. Скв. 3657-к	8,6	+290	1430	$\frac{Cl48HCO_342SO_410}{Na87Mg7Ca4}$	2,4
6	Ср. Падма. Скв. 2852	7,81	+388	1780	$\frac{Cl60HCO_336SO_44}{Na73Mg15Ca11}$	2,0
7	Ср. Падма. Скв. 4823-Г	8,8	+400	1305	$\frac{HCO_354Cl30SO_416}{Na92Ca3Mg4}$	0,9

* Статья подготовлена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникина Л. В., Никитина Л. П. Селен. Экология, патология, коррекция. Чита, 2002. 400 с.
2. Барабой В. А., Шестакова Е. Н. Селен: биологическая роль и антиоксидантная активность // Укр. біохім. журн. 2004. Т. 76. № 1. С. 23–32.
3. Башкин В. Н. Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. 584 с.
4. Бородулина Г. С. Качество подземных вод // Водные ресурсы Республики Карелия и пути их использования для питьевого водоснабжения. Опыт карельско-финляндского сотрудничества / Ред. Н. Филатов и др. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. С. 127–139.
5. Бородулина Г. С., Игонин А. В. Подземные воды Карелии // Горный журнал. 2012. № 5. С. 32–33.
6. Вапиров В. В., Шубина М. Э., Шубин И. В., Венскович А. А. Селен: актуальные медицинские, эпидемиологические и экологические проблемы Республики Карелия // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер.: «Естественные и технические науки». 2012. № 6 (127). С. 40–43.
7. Галочкин В. А., Галочкина В. П. Органические и минеральные формы селена, их метаболизм, биологическая доступность и роль в организме // Сельскохозяйственная биология. 2011. № 4. С. 3–15.
8. Голубкина Н. А., Соколов Я. А. Уровень обеспеченности селеном жителей северного экономического района России // Гигиена и санитария. 1997. № 3. С. 22–24.
9. ГОСТ Р 54316-2011 Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2011. 5 с.
10. Клер В. Р., Волкова Г. А., Гурвич Е. М. и др. Металлогенез и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР // Геохимия элементов. М., 1987.
11. Крайнов С. Р., Швец В. М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987. 237 с.
12. Кулешевич Л. В., Лавров О. Б., Дмитриева А. В. Геологическое строение и Cu-Pb-Au-Pd-Se-U рудная минерализация Кумсинской структуры // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 2011. С. 127–146.
13. Ломоносов И. С., Гребенщикова В. И., С克拉рова О. А. и др. Токсичные (ртуть, бериллий) и биогенные (селен, фтор) в аквальных экосистемах Байкальской природной территории // Водные ресурсы. 2011. Т. 38. № 2. С. 193–204.
14. Озера Карелии: Справочник / Под ред. Н. Н. Филатова, В. И. Кухарева. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2013. 463 с.
15. Онежская палеопротерозойская структура / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шааров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 431 с.
16. Решетник Л. А., Парфенова Е. О. Биогеохимическое и клиническое значение селена для здоровья человека // Микроэлементы в медицине. 2001. Т. 2. Вып. 2. С. 2–8.
17. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. 6 с.
18. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век», Мир, 2004. 216 с.
19. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. М.: Издательский дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004. 272 с.
20. Тутельян В. А., Мазо В. К., Ширяна Л. И. Значение селена в полноценном питании человека // Гинекология. 2002. Т. 4. № 2. С. 67–71.
21. Чаженгина Е. А. Распределение селена в ландшафтно-геохимических условиях Карелии: Дисс. ... канд. географ. наук. Петрозаводск, 1989. 117 с.
22. Шабалина Е. А., Моргунова Т. Б., Орлова С. В., Фадеев В. В. Селен и щитовидная железа // Клиническая и экспериментальная тиреоидология. 2010. Т. 7. № 2. С. 7–18.
23. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Селен в черных сланцах Пай-Хоя // Геохимия. 1984. № 11. С. 1767–1774.
24. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия и рудогенез токсичных элементов-примесей в черных сланцах (кадмий, ртуть, мышьяк, сурьма, селен). Сыктывкар: Геонаука, 1990. 80 с.
25. Alftan G., Wang D., Ago A. et al. The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland // Sci. Total Environ. 1995. Vol. 162. № 2–3. P. 93–103.
26. Bajaj M., Eiche E., Neumann T., Winter J., Gallert C. Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol. 189. P. 640–646.
27. Cotruvo J., Bartram J., eds. Calcium and Magnesium in Drinking-water: Public health significance. Geneva, World Health Organization, 2009. 180 p.
28. Kousa A., Moltchanova E., Viik-Kajander M., Rytönen M., Tuomilehto J., Tarvainen T. & Katravonen M. Geochemistry of ground water and the incidence of acute myocardial infarction in Finland // J. Epidemiol. Comm. Health. 2004. № 58. P. 136–139.
29. Reimann C., Ayras M., Chekushin V. et al. Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. NGU – GTK – CKE Special Publication. Trondheim, Geological Survey of Norway, Norway, 1998. 745 p.

Borodulina G. S., Institute of Northern Water Problems, Karelian Research Centre of RAS
(Petrozavodsk, Russian Federation)

Vapirov V. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Venskovich A. A., Environment Protection Center of Oktyabrskaya railway (Petrozavodsk, Russian Federation)

SELENIUM IN UNDERGROUND WATERS OF KARELIA

The presence of selenium in 370 underground sources of Karelian Republic was defined with the help of the ICP/ms method with different sensitivity limits. The concentration of selenium in groundwater of Karelia is low: in 75 % of the surveyed sources it is below 0,5 mg/l. Median selenium concentration is 0,3 mg/l. It was established that selenium concentration in the ground waters of

Karelia does not exceed the permissible level for drinking water, and because of the low concentration they should not be regarded as a significant source of selenium for living organisms and humans.

Key words: Karelia, selenium, groundwater, biological role of selenium

REFERENCES

1. Anikina L. V., Nikitina L. P. *Selen. Ekologiya, patologiya, korrektsiya* [Selenium. Ecology, pathology correction]. Chita, 2002. 400 p.
2. Baraboy V. A., Shestakova E. N. Selenium: biological role and antioxidant activity [Selen: biologicheskaya rol' i antioksidantnaya aktivnost']. *Укр. біохім. журн.* 2004. Vol. 76. № 1. P. 23–32.
3. Bashkin V. N. *Biogeokhimiya* [Biogeochemistry]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2004. 584 p.
4. Borodulina G. S. Groundwater quality [Kachestvo podzemnykh vod]. *Vodnye resursy Respubliki Kareliya i puti ikh ispol'zovaniya dlya pit'evogo vodosnabzheniya. Opyt karel'sko-finskogo sotrudnichestva*. Petrozavodsk, 2006. P. 127–139.
5. Borodulina G. S., Igonin A. V. Groundwater of Karelia [Podzemnye vody Karelii]. *Gornyy zhurnal*. 2012. № 5. P. 32–33.
6. Vapirov V. V., Shubina M. E., Shubin I. V., Venckovich A. A. Selenium: actual medical, epidemiological and ecological problems of the Republic of Karelia [Selen: aktual'nye meditsinskie, epidemiologicheskie i ekologicheskie problemy Respubliki Kareliya]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural & Engineering Sciences]. 2012. № 6 (127). P. 40–43.
7. Galochkin V. A., Galochkina V. P. Organic and mineral forms of selenium, their metabolism, bioavailability, and their role in the body [Organicheskie i mineral'nye formy selena, ikh metabolizm, biologicheskaya dostupnost' i rol' v organizme]. *Sel'skokhozyaystvennaya biologiya*. 2011. № 4. P. 3–15.
8. Golubkina N. A., Sokolov Ya. A. The level of selenium provision for the residents of the northern economic region of Russia [Uroven' obespechennosti selenom zhiteley severnogo ekonomicheskogo rayona Rossii]. *Gigiena i sanitariya*. 1997. № 3. P. 22–24.
9. GosT R 54316-2011 *Vody mineral'nye prirodnye pit'evye. Obshchie tekhnicheskie usloviya* [Mineral, natural, and drinking water. General specifications]. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 5 p.
10. Kler V. R., Volkova G. A., Gurvich E. M. i dr. Metallogeny and geochemistry of coal-bearing strata Soviet Union [Metallogeniya i geokhimiya uglenosnykh i slantsesoderzhashchikh tolshch SSSR]. *Geokhimiya elementov*. Moscow, 1987.
11. Kravtsov S. R., Shvetsov M. V. *Geokhimiya podzemnykh vod khozyaystvenno-pit'evogo naznacheniya* [Geochemistry of groundwater drinking-water destination]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 237 p.
12. Kulishovich L. V., Lavrov O. B., Dmitrieva A. V. The geological structure and Cu-Pb-Au-Pd-Se-U mineralization Kumsa structure [Geologicheskoe stroenie i Cu-Pb-Au-Pd-Se-U rudnaya mineralizatsiya Kumsinskoy strukturny]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii*. 2011. P. 127–146.
13. Lomonosov I. S., Grebenchikova V. I., Sklyarova O. A. i dr. Toxic (mercury, beryllium) and biogenic (selenium, fluoride) elements in aquatic ecosystems of the Baikal natural territory [Toksichnye (rtut', berilliyl) i biogennye (selen, ftor) elementy v akval'nykh ekosistemakh Baykal'skoy prirodnoy territorii]. *Vodnye resursy*. 2011. Vol. 38. № 2. P. 193–204.
14. Ozera Karelii: Spravochnik [Lakes of Karelia: Directory]. Petrozavosk, Karelian Research Centre of RAS Publ., 2013. 463 p.
15. Onezhskaya paleoproterozoic structure [Onega Paleoproterozoic Structure]. Petrozavosk, Karelian Research Centre of RAS Publ., 2011. 431 p.
16. Reshetnik L. A., Parfenova E. O. Biogeochemical and clinical importance of selenium to human health [Biogeokhicheskoe i klinicheskoe znachenie selena dlya zdorov'ya cheloveka]. *Mikroelementy v meditsine*. 2001. Vol. 2. Issue 2. P. 2–8.
17. SanPiN 2.1.4.1074-01 *Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh system pit'evogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva. Gigienicheskie trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti system goryachego vodosnabzheniya* [Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Hygienic requirements to ensure the safety of hot water systems]. Moscow, 2002. 6 p.
18. Skal'nyy A. V. *Khimicheskie elementy v fiziologii i ekologii cheloveka* [Chemical elements in physiology and ecology]. Moscow, 2004. 216 p.
19. Skal'nyy A. V., Rudakov I. A. *Bioelementy v meditsine* [Bioelements medicine]. Moscow, 2004. 272 p.
20. Tutelev V. A., Mazo V. K., Shirina L. I. The value of selenium in the full human nutrition [Znachenie selen'a v polnotsennom pitanii cheloveka]. *Ginekologiya*. 2002. Vol. 4. № 2. P. 67–71.
21. Chazhengina E. A. *Raspredelenie selen'a v landscape-geochemical conditions of Karelia: Diss. ... kand. geograf. nauk* [The distribution of selenium in the landscape-geochemical conditions of Karelia: Phd. geogr. sci. diss]. Petrozavodsk, 1989. 117 p.
22. Shabalina E. A., Morgunova T. B., Orlova S. V., Fadeev V. V. Selenium and thyroid [Selen i shchitovidnaya zheleza]. *Klinicheskaya i eksperimental'naya tireoidiologiya*. 2010. Vol. 7. № 2. P. 7–18.
23. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Selenium in black shales Pay Hoya [Selen v chernykh slantsakh Pay-Khoya]. *Geokhimiya*. 1984. № 11. P. 1767–1774.
24. Yudovich Ya. E., Ketris M. P. *Geokhimiya i rudogenez toksichnykh elementov-primesey v chernykh slantsakh (cadmiy, rtut', mysh'yak, sur'ma, selen)* [Geochemistry and ore genesis of toxic trace elements in black shales (cadmium, mercury, arsenic, antimony, selenium)]. Syktyvkar, Geonauka Publ., 1990. 80 p.
25. Alftan G., Wang D., Aro A. et al. The geochemistry of selenium in groundwaters in Finland // *Sci. Total Environ.* 1995. Vol. 162. № 2–3. P. 93–103.
26. Bajaj M., Eiche E., Neumann T., Winter J., Galler C. Hazardous concentrations of selenium in soil and groundwater in North-West India // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 189. P. 640–646.
27. Cotruvo J., Bartram J., eds. *Calcium and Magnesium in Drinking-water: Public health significance*. Geneva, World Health Organization, 2009. 180 p.
28. Kouusa A., Moltchanova E., Viik-Kajander M., Rytkonen M., Tuomilehto J., Tarvainen T. & Katrzonnen M. Geochemistry of ground water and the incidence of acute myocardial infarction in Finland // *J. Epidemiol. Comm. Health*. 2004. № 58. P. 136–139.
29. Reimann C., Ayras M., Chekushin V. et al. Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. NGU – GTK – CKE Special Publication. Trondheim, Geological Survey of Norway, Norway, 1998. 745 p.