

УДК 504.53.054:556.56

Распределение свинца и ртути в торфяных залежах Западной Сибири (болота Васюганья)

Е. Э. ВЕРЕТЕННИКОВА, Е. А. ГОЛОВАЦКАЯ

*Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 10/3, Томск 634055 (Россия)**E-mail: lena2701@yandex.ru*

(Поступила 07.06.11; после доработки 05.07.11)

Аннотация

Приведены результаты определения валового содержания свинца и ртути в торфяных залежах олиготрофного болота в Западной Сибири. Показано, что современный уровень атмосферных выпадений свинца незначительный, концентрации свинца в верхних горизонтах торфяных залежей значительно ниже уровня фоновых значений, установленных для других территорий. Данные по концентрации ртути сопоставимы с результатами, полученными ранее для других фоновых участков. Выявлена зависимость распределения элементов от физико-химических свойств торфов. Обнаружено избирательное поглощение тяжелых металлов гуминовыми и фульвокислотами органического вещества торфов.

Ключевые слова: свинец, ртуть, торфяные залежи, Западная Сибирь

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особую актуальность приобретает изучение природных компонентов, которые могут служить индикаторами атмосферных эмиссий тяжелых металлов. В этом отношении определенный интерес представляют торфяные болота. Будучи автономными геохимическими комплексами, они зависят от поступления веществ атмосферным путем и характеризуются относительно однородным строением вертикального профиля. Благодаря этому, их можно использовать в качестве природных индикаторов потока элементов в историческом срезе [1–3, 5]. При изучении глобального и регионального переноса рассеянных элементов и их соединений особое внимание уделяется элементам, представляющим экотоксикологический интерес, таким как свинец [1–6] и ртуть [5–13].

В отличие от других природных образований, торфяные болота характеризуются чрезвычайно высоким содержанием органического вещества, а именно двух его глав-

ных совокупностей – гуминовых кислот (ГК) и фульвокислот (ФК). Формируя прочные органоминеральные комплексы, они повышают подвижность и концентрирующую способность многих металлов, в том числе и токсичных, что может привести к смене динамики многих биогеохимических процессов, а также формированию целых геохимических провинций с повышенным содержанием токсичных элементов [14]. Применительно к свинцу и ртути данный аспект важен, так как в ряду наиболее опасных и токсичных для природы и человека элементов они занимают одно из первых мест и в последнее десятилетие приобрели статус глобальных загрязняющих элементов.

В настоящее время Западная Сибирь – это регион интенсивного развития добывающих отраслей (нефть, газ, руда, лес). Учет поступления, миграции и накопления соединений тяжелых металлов в торфяных залежах необходим при решении многих вопросов, возникающих при освоении болот. В этой связи первостепенное значение для Западной Сиби-

ри, как региона с повышенной чувствительностью к техногенному воздействию, имеют природоохранные функции торфяных болот, которые выполняют роль природных фильтров.

Цель настоящей работы – оценка и выявление закономерностей распределения свинца и ртути в олиготрофных торфяных залежах Западной Сибири.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Распределение свинца и ртути исследовано в трех полигенетических разрезах, расположенных в трех биогеоценозах ландшафтного профиля: открытой осоково-сфагнуовой топи (ОТ), сосново-кустарничково-сфагнуовой фитоценозе – низком и высоком рямах (НР и ВР соответственно). Ландшафтный профиль расположен на се-

веро-восточных отрогах Большого Васюганского болота (Томская обл., Бакчарский болотный округ, стационар “Васюганье” ИМКЭС СО РАН, СибНИИСХИТ СО РАСХН).

Данные по мощности, строению и физико-химическим свойствам торфяных залежей представлены в табл. 1. Для химического анализа образцы торфа отбирались из каждого генетического горизонта торфяной залежи, занимающей определенный биогеоценоз, с помощью торфяного бура ТБГ-1. Определение валового содержания свинца выполнялось атомно-эмиссионным спектральным анализом с использованием кварцевого спектрографа СТЭ-1 в Лаборатории минералогии и геохимии Томского государственного университета по аттестованной методике, описанной в работе [15]. Предел обнаружения составляет 0.1 мг/кг, погрешность определения не пре-

ТАБЛИЦА 1

Концентрация свинца и ртути (среднее арифметическое значение ± стандартное отклонение, в сухом веществе) и физико-химические свойства торфов в торфяных залежах

Слой, см	Вид и тип торфа	R, %	A, %	рН	Содержание	
					Pb, мг/кг	Hg, мкг/кг
<i>Открытая осоково-сфагнуовая топь</i>						
0–50	Сфагнуо-мочажинный, В	10–15	3.00	2.9	3.20±0.25	82.9±23.9
50–100	То же	20	2.97	3.4	1.55±0.07	53.1±4.9
100–150	Осоково-сфагнуовый, П	35	4.82	3.9	0.92±0.03	56.4±6.2
150–200	Осоковый, П	50–55	6.10	4.2	0.57±0.02	22.4±2.6
200–250	Травяной, Н	50	6.36	4.5	0.27±0.02	19.3±0.5
250–270	Папоротниковый, Н	50–55	10.40	4.5	1.08±0.03	32.5±7.3
<i>Сосново-кустарничково-сфагнуовый фитоценоз (низкий рям)</i>						
0–50	Фускум, В	0–5	3.15	2.6	3.80±0.10	80.7±21.9
50–75	То же	0–5	2.08	2.5	1.38±0.06	62.7±13.2
75–100	Медиум, В	0–5	2.14	2.6	1.06±0.01	43.4±18.2
100–150	То же	10	4.69	3.0	0.98±0.03	38.1±7.7
150–200	Сосново-пушицевый, П	50–55	5.89	3.5	0.75±0.03	44.9±13.1
200–250	Осоковый, Н	50–55	6.53	4.2	0.38±0.04	26.8±0.4
250–300	Травяной, Н	40–45	6.30	4.4	1.38±0.02	23.9±3.65
<i>Сосново-кустарничково-сфагнуовый фитоценоз (высокий рям)</i>						
0–25	Сосново-пушицевый, В	45–50	5.50	3.6	4.50±1.11	137.4±42.4
25–50	Древесно-пушицевый, П	45–50	7.73	4.5	2.28±0.14	119.3±12.3
50–75	То же	55–60	9.02	5.0	1.14±0.07	100.7±14.5
75–100	То же	55–60	9.42	5.1	1.28±0.04	77.5±7.9

Примечание. R – степень разложения торфов, A – зольность; В, П, Н – верховой, переходный, низинный типы торфа соответственно.

вышает 25 %. Содержание ртути определяли с использованием ртутного газоанализатора РГА-11 методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Предел обнаружения составляет 0.1 нг/г, погрешность определения 30 % [16]. Контроль точности, правильности результатов осуществлялся по Государственным стандартным образцам состава с аттестованными массовыми долями элементов: на основе рыхлых карбонатно-силикатных (СГХМ-1, СГХМ-3) и алюмосиликатных отложений (СГХМ-2, СГХМ-4) и стандартным образцам водных растворов ионов ртути ГСОРМ-1.

Ботанический состав и степень разложения торфов определялись по методике, описанной в работе [17], зольность – согласно данным [18], обменная кислотность – [19]. Фракционно-групповой состав органического вещества выполнен по методике, изложенной в работе [20], в Лаборатории торфа и экологии Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа СО РАСХН (Томская обл.) [21]. Абсолютный возраст образцов торфа определялся методом радиоуглеродного анализа в Лаборатории геологии и палеоклиматологии кайнозоя Института геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Минимальные концентрации свинца в торфяных залежах ОТ и НР приурочены к слою, залегающему на глубине 200–250 см, а в торфяной залежи ВР – к слою на глубине 50–75 см, т. е. к слоям торфа, образовавшимся не позднее 2–2.5 тыс. лет назад (см. табл. 1). Выше указанной глубины концентрация свинца начинает постепенно возрастать. Общая палеогеографическая обстановка лесной зоны Западной Сибири того времени позволяет предположить, что основным источником свинца в верховых болотах служила растительность территорий, окружавших болота. Аналогичная картина наблюдается и для ртути: ее минимальные концентрации отмечаются в придонном слое и в слое, расположенном над ним. Низкий уровень концентрации элементов в нижней части торфяных разрезов указывает на низкое содержание этих элементов в атмосфере того времени, когда эти слои находились на поверхности.

Максимальные концентрации Pb и Hg фиксируются в верхнем (0–50 см) слое торфяных разрезов в случае ОТ и НР и на глубине 0–25 см – в слое торфяного разреза ВР. Увеличение концентрации Hg и Pb в торфяных болотах от придонных слоев к поверхностным является общей чертой торфяных болот и свидетельствует об увеличении атмосферных эмиссий в течение последнего тысячелетия [1–3, 5, 9].

Вместе с тем полученные максимальные концентрации свинца (3.2–4.5 мг/кг) сопоставимы с данными для болот фоновых территорий Евразии (4.0 мг/кг) [22] и болот Западной Сибири: 3.1 и 4.8 мг/кг для Томской [23] и Тюменской [24] областей соответственно. (Необходимо отметить, что последние получены путем усреднения всего торфяного профиля.) Полученные результаты в целом удовлетворительно согласуются со средним значением, приведенным для торфов европейской территории России (3.0 мг/кг [25]), но меньше по сравнению с данными для торфяников Русской равнины (среднее для слоя 0–50 см составляет 9.9 мг/кг [1]). Наши данные по содержанию свинца также существенно меньше по величине данных, приведенных для Северной Европы. Так, в нативных торфяных болотах Финляндии в слое 0–40 см концентрация свинца составляет 11.3 мг/кг, а в слое на глубине 40–80 см – 5.3 мг/кг [26]. Фоновые концентрации свинца (3.8–8.3 мг/кг) для болот Финляндии [27] близки по величине к нашим данным, но они получены для интервала глубин 4.0–6.7 м. Максимальные концентрации по Pb (80 мг/кг [3]) приведены для болот Швейцарии (Jura Mountains).

Полученные данные по ртути схожи с данными как для глубинных профилей болот Патагонии, так и для льдов Антарктиды [10]. В верхних слоях торфяных залежей ОТ и НР концентрации ртути значительно ниже таковых для торфяных болот в северной Швеции (среднее равно 198.3 нг/г в слое 11–16 см [12]). Концентрация Hg в органических почвах Канады изменяется от 120 до 300 нг/г [11]. Максимальные концентрации ртути, полученные для торфяников Швеции Dumme Mosse и Trollsmosse (от 130 до 460 мкг/кг [5]), по величине также значительно превышают наши данные. Сопоставимы с нашими данными

ми результаты определения концентрации ртути в торфяных болотах северо-восточной части Китая (среднее в слое 5–55 см составляет 106.6 нг/г [13]).

На основе определения абсолютного возраста установлено, что верхние слои торфов, наиболее обогащенные ртутью и свинцом, сформировались за последние 550–850 лет. Эти результаты хорошо согласуются с данными для умеренно климатической зоны Западной Сибири [24]. Отмечается, что увеличение атмосферных выпадений металлов (Pb, Cu, Fe) в этом регионе происходило значительно позже (600–700 лет назад) по сравнению с территориями европейской части России, где воздействие антропогенных источников на поступление свинца отмечено в слоях верховых торфяников возраста 1.5–2.0 тыс. лет. Предположительно, процесс запыленности атмосферы на территории Западной Сибири связан с распространением земледелия, сопровождавшегося выжиганием лесов. (Широкое распространение земледелия началось в этом районе с приходом русского населения, около 450 лет назад [24].)

Таким образом, данные по содержанию Pb и Hg в торфяных залежах на фоновых территориях, удаленных от источников загрязнения, указывают на то, что современный уровень атмосферных выпадений этих элементов незначителен. Полученные материалы подтверждают возможность использования болотных ландшафтов в качестве природных планшетов при изучении загрязнений тяжелыми металлами территорий, и наиболее пригодны для этих целей олиготрофные болота.

Распределение ртути и свинца в толще торфяных залежей имеет схожий характер, т. е. накопление этих элементов происходит параллельно, за исключением придонных слоев, где концентрация свинца несколько увеличивается, а ртути, напротив, убывает,

достигая фонового уровня, характерного для подстилающих пород Западной Сибири (см. табл. 1). Увеличение концентрации свинца в придонных слоях торфяных залежей обусловлено его поступлением из почвообразующих пород. Коэффициенты детерминации между этими элементами в толще торфяных залежей довольно высокие (для ОТ $R^2 = 0.85$, для НР – 0.53, для ВР – 0.88), что указывает на схожую направленность геохимической миграции этих элементов в ходе торфогенеза. Согласно геохимической классификации В. М. Гольдшмидта [28], эти элементы по своим физико-химическим свойствам и родству к сере отнесены к группе халькофильных элементов.

Распределение свинца и ртути в вертикальном профиле исследуемых торфяных залежей характеризуется хорошо выраженной отрицательной корреляционной связью с зольностью, степенью разложения и рН (табл. 2). Определенное значение в распределении элементов имеет горизонтальная проточность болотного массива, определяемая уклоном свободной поверхности грунтовых вод. Так, данные по концентрации Hg в торфяных залежах ландшафтного профиля свидетельствуют об ее увеличении вдоль фильтрационного потока от ОТ к ВР. Концентрация ртути в торфяной залежи ВР в 1.5–2 раза превышает таковую для торфяных залежей НР и ОТ. Таким образом, торфяная залежь ВР на рассматриваемом ландшафтном профиле по отношению к ртути служит геохимическим барьером. Напротив, поведение свинца в ландшафте более стабильно, содержание его в торфяных залежах ОТ, НР, ВР сопоставимо, что согласуется с рядом миграционной и биологической подвижности элемента, в которых он занимает одно из последних мест [14].

Миграционная способность металлов в болотных ландшафтах контролируется прежде

ТАБЛИЦА 2

Распределение свинца и ртути в исследуемых торфяных залежах в зависимости от физико-химических свойств торфов

Параметры	Свинец			Ртуть		
	ОТ	НР	ВР	ОТ	НР	ВР
Зольность, %	-0.46	-0.36	-0.96	-0.61	-0.84	-0.99
Степень разложения, %	-0.79	-0.46	-0.92	-0.84	-0.56	-0.74
рН	-0.90	-0.62	-0.98	-0.88	-0.80	-0.71

всего составом гумусовых кислот и конкурентным комплексообразованием элементов с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК) [14]. Если взаимодействие с ФК приводит к резкому увеличению рассеяния ТМ, то в реакциях ионов ТМ с ГК – наиболее высокомолекулярной и малорастворимой совокупностью гумусовых кислот – достигается противоположный геохимический результат. Гуминовые кислоты ведут себя как комплексообразующие сорбенты, способствующие концентрированию ТМ в объектах окружающей среды.

Полученные нами коэффициенты корреляции распределения ртути и свинца свидетельствуют о связи элементов с особенностями фракционного состава органического вещества торфов (рис. 1). Выявлена отрицательная зависимость распределения элементов с ГК и положительная – с ФК, что связано с особенностями химической природы различных фракций гумусовых веществ (ГК1–ГК3), а также закономерностями их распределения по профилю торфяных залежей, обусловленными

окислительно-восстановительными процессами. В анаэробных условиях нижних горизонтов торфяных залежей содержание ГК всех фракций возрастает. Фульвокислоты – более окисленные соединения по сравнению с ГК и тяготеют к поверхностным горизонтам торфяных залежей.

Считается, что из всех двухвалентных ионов ртути имеет самое высокое сродство к гумусовому органическому веществу [14]. Высокая положительная корреляция между содержанием ртути и органическим углеродом наблюдается для донных отложений и взвешенных веществ вод [29, 30], торфяных болот [6, 7].

По устойчивости фульватных и гуматных комплексов ртуть занимает первое место среди тяжелых металлов. Литературные данные [29] по сорбции Hg(II) на ГК свидетельствуют о настолько высокой прочности этих соединений, что в осадках гуматов ртуть не замещается даже ионами трех- и четырехвалентных элементов. Сорбционная емкость ГК по отношению к ионам Hg(II) уже при pH 3.0

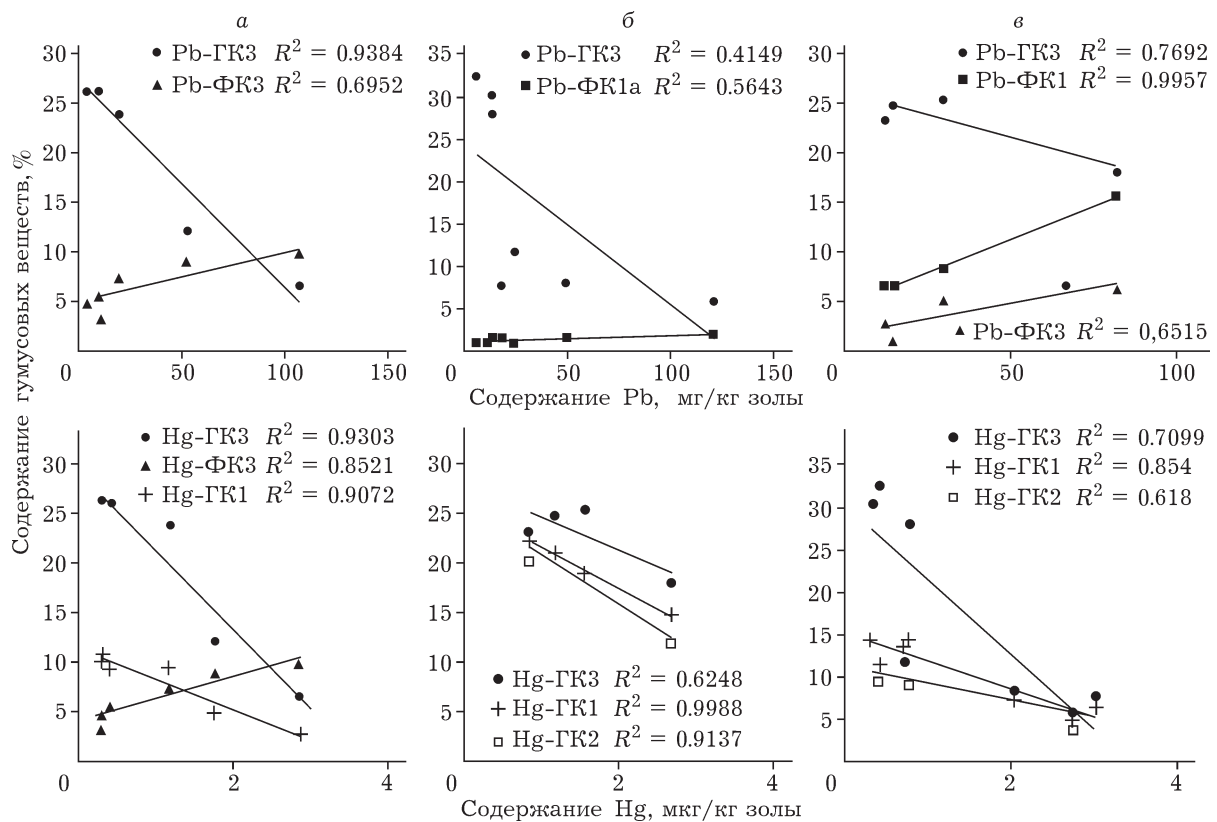


Рис. 1. Связь распределения Pb и Hg с различными фракциями органического вещества в торфяных залежах открытой топи (а), низкого (б) и высокого яра (в) на ландшафтном профиле.

достигает 340 мг/г, или 3.4 мг-экв/г, тогда как 1 г ГК в интервале рН 5.0–6.0 сорбирует 34.0 мг Рb(II) [31]. При этом доказано, что сорбция ртути на ГК происходит по механизму комплексообразования.

Проведенный корреляционный анализ показал, что распределение Hg в торфяных залежах в большей мере зависит от распределения ГК всех фракций. Для торфяной залежи ОТ отмечается положительная корреляция содержания ртути с содержанием ФК фракции 3. На характер распределения свинца гумусовые вещества оказывают влияние в меньшей степени. Выявлена отрицательная зависимость распределения свинца от содержания ГК фракции 3, при этом корреляционная связь между ними варьирует в широких пределах. Максимальная корреляционная связь отмечается для торфяных залежей на ОТ и ВР.

ВЫВОДЫ

1. Полученные материалы по содержанию и особенностям распределения Рb и Hg в торфяных залежах подтверждают возможность использования болотных экосистем в качестве природных индикаторов при изучении ретроспективного загрязнения тяжелыми металлами обширных сибирских территорий. Современный уровень атмосферных выпадений Рb и Hg на исследуемой территории невелик, и их максимальные содержания в торфяных разрезах соответствуют уровню фоновых территорий.

2. Выявлена зависимость распределения Рb и Hg в толще торфяных залежей от физико-химических свойств торфов: степени разложения, зольности, рН.

3. Установлен избирательный характер взаимодействия различных фракций органического вещества торфов с концентрацией Рb и Hg. Распределение Hg в торфяных залежах в большей мере зависит от распределения ГК всех фракций. Напротив, в распределении Рb гумусовые вещества играют не столь важную роль: выявлена отрицательная зависимость распределения Рb только с ГК фракции 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Баденкова С. В., Добродеев О. В., Сухова Т. Г. // Вестн. МГУ. Сер. 5. География. 1982. № 3. С. 53–58.

- 2 Бояркина А. П., Байковский В. В., Васильев Н. В. Аэрозоли в природных планшетах Сибири. Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 157 с.
- 3 Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A. K., Frei R., Gloor M., Kramers J. D., Reese S., and Knaap W. O. van der // Science. 1998. Vol. 281. P. 1635–1640.
- 4 Веретенникова Е. Э. // Контроль окружающей среды и климата: Материалы VII Всерос. симп. Томск, 2010. С. 126–128.
- 5 Bindler R., Klarqvist M., Klaminder J., Forster J. // Global Biogeochem. Cycles. 2004. Vol. 18. GB3020.
- 6 Bindler R. // Global and Planetary Change. 2006. Vol. 53. P. 209–221.
- 7 Головацкая Е. А., Ляпина Е. Е. // Сиб. экол. журн. 2009. № 2. С. 299–306.
- 8 Ляпина Е. Е., Головацкая Е. А., Ипполитов И. И., Прейс Ю. И. // Химия уст. разв. 2009. № 17. С. 167–173.
- 9 Biester H., Kilian R., Franzen C., Woda C., Mangini A., Schler H. F. // Earth and Planetary Sci. Lett. 2002. Vol. 201. P. 609–620.
- 10 Biester H., Martinez-Cortizas A., Birkenstock S., Kilian R. // Environ. Sci. Technol. 2003. Vol. 37. P. 32–39.
- 11 Friedli H. R., Radke L. F., Payne N. J., McRae D. J., Lynham T. J., Blake T. W. // J. Geophys. Res. 2007. Vol. 112. G01004.
- 12 Klaminder J., Yoo K., Rydberg J., and Giesler R. // J. Geophys. Res. 2008. Vol. 113. G04034.
- 13 Liu R., Wang Q., Lu X., Fang F., Wang Ya. // Environ. Pollution. 2003. Vol. 124. P. 39–46.
- 14 Перельман А. И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
- 15 Методика количественного химического анализа зольных остатков почв и торфов на содержание никеля, цинка, свинца, олова, меди, хрома, ванадия методом атомно-эмиссионной спектроскопии (свидетельство № 08-48/033). Томск: Изд-во ТГУ, 1993. 12 с.
- 16 Газоанализатор ртутный РГА-11. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АМЯ 2.770.001 ТО, 1992. 41 с.
- 17 ГОСТ 28245.2–89. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения. М.: Изд-во стандартов, 1989.
- 18 ГОСТ11306–83. Торф. Методы определения зольности. М.: Изд-во стандартов, 1984. 6 с.
- 19 ГОСТ 11623–89. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обменной и активной кислотности. М.: Изд-во стандартов, 1990. 10 с.
- 20 Пономарева В. В., Николаева Т. А. // Почвоведение. 1961. № 5. С. 88–95.
- 21 Езупенок Е. Э. Содержание химических элементов в торфах южно-таежной подзоны Западной Сибири, Дис. ... канд. биол. наук. Томск, 2005. 145 с.
- 22 Евсеев А. В. // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы Четвертой Рос. бигеохим. школы. М.: Наука, 2003. С. 117–121.
- 23 Инишева Л. И., Цыбукова Т. Н. // География и природ. ресурсы. 1999. № 1. С. 45–51.
- 24 Московченко Д. В. // География и природ. ресурсы. 2006. № 1. С. 63–70.
- 25 Добродеев О. П. // Тр. биогеохимической лаборатории. М.: Наука, 1990. Т. 21. С. 53–61.
- 26 Ukonmaanaho L., Nieminen T. M., Rausch N., Shotyk W. // Water Air Soil Pollution. 2004. Vol. 158. P. 277–294.
- 27 Pakarinen P. // Suo. 1981. Vol. 32. P. 15–19.
- 28 Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды / Под ред. М. А. Гла-

- зовской, Н.С. Касимова, Т. А. Теплицкой. М.: Наука, 1989. 264 с.
- 29 Armstrong F. A. J., Hamilton A. L. // Trace Metals and Metal-Organic Interaction in Natural Waters. / Ed. by P. C. Singer. Michigan: Ann Arbor Sci. Publ. Inc., 1973. P. 131–136.
- 30 Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кощеева И. Я., Чехтия Д. Н., Тютюнник О. А., Гриневская Ж. М. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 9. С. 1590–1600.
- 31 Варшал Г. М., Кощеева И. Я., Хушвахтова С. Д., Холлин Ю. В., Тютюнник О. А. // Почвоведение. 1998. № 9. С. 1071–1078.