——— ГЕОХИМИЯ **——**

УДК 550.462:582.29

ПОСТУПЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АТМОСФЕРЫ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННОЕ В ПРИРОЛНОМ АРХИВЕ (НА ПРИМЕРЕ ИЛАССКОГО ВЕРХОВОГО БОЛОТА, ВОДОСБОР БЕЛОГО МОРЯ)

© 2015 г. В. П. Шевченко, О. Л. Кузнецов, Н. В. Политова, Н. Е. Зарецкая, С. А. Кутенков, академик РАН А. П. Лисицын, О. С. Покровский

Поступило 26.03.2015 г.

Приведены результаты исследования элементного состава отложений Иласского верхового болота (бассейн Белого моря). Расчеты коэффициентов обогащения микроэлементами относительно среднего состава континентальной земной коры по разрезу болотных отложений показали, что содержание большинства химических элементов определяется вкладом литогенного и биогенного источников; содержание микроэлементов находится на фоновом уровне. Только для Zn, Sb, Pb, Cd удалось выявить повышение их обогащения с начала активного развития промышленности в Европе до начала XXI в.: они поступали на болото за счет дальнего воздушного переноса и осаждения из атмосферы. Существенного загрязнения торфа Иласского болота тяжелыми металлами за счет Архангельской агломерации не выявлено.

DOI: 10.7868/S0869565215350200

Осадочный материал, поступивший из атмосферы, накапливается в природных архивах снеге, льдах, лишайниках, мхах, торфяных залежах болот (в первую очередь, верховых), донных отложениях озер. Микроэлементы проявляют различную миграционную активность. Так, поступающие из атмосферы (с атмосферными осадками и в результате сухого осаждения) на верховые болота Pb, Cd, Sb, As, Hg в основном связываются сфагновым торфом, обладающим высокой избирательной сорбционной способностью. Они остаются в том слое, в который поступили, в то время как Zn может активно мигрировать по разрезу [1, 2]. Промежуточное положение по степени связывания с торфом занимают Cu, Ni. Наиболее высокие содержания Pb, Sb, As, Zn отмечены в слоях органогенных отложений, образовавшихся

грязнения атмосферы тяжелыми металлами в те годы - сжигание каменного угля и этилированного бензина [3]. В водосборном бассейне Белого моря элементный состав торфяных залежей разных типов болот стали активно изучать в 80-90-е годы в Карелии [4]. Исследования показали четкие различия содержания многих химических элементов в торфяных залежах болот разных типов (от верховых до низинных), а также значительное влияние на концентрации элементов геолого-геоморфологических условий залегания болот. В Архангельской области исследования элементного состава болотных отложений с применением современных методов начаты нами в рамках проекта "Система Белого моря" (руководитель – академик РАН А.П. Лисицын) [5, 6]. Цель нашего исследования, в частности, - изучение элементного состава отложений Иласского верхового болота, расположенного в 20 км к юго-востоку от Архангельска (рис. 1). Это болото южноприбеломорского типа, которые характерны для Прибеломорской низменности [7].

в 50-е годы XX в. [1, 2]. Основной источник за-

Керн длиной 325 см был отобран 8 июня 2010 г. на гряде в центральной части болота (точка 44, 64.329° с.ш., 40.609° в.д.) русским торфяным буром из нержавеющей стали. Керн разрезан на слои толщиной 10 см. Пробы упаковывали в полиэтиленовые пакеты и до обработки хранили в холодильнике.

Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской Академии наук, Москва E-mail: vshevch@ocean.ru Институт биологии Карельского научного центра Российской Академии наук, Петрозаводск Геологический институт Российской Академии наук, Москва Université Géoscience Environment Toulouse. de Toulouse, France Национальный исследовательский Томский государственный университет

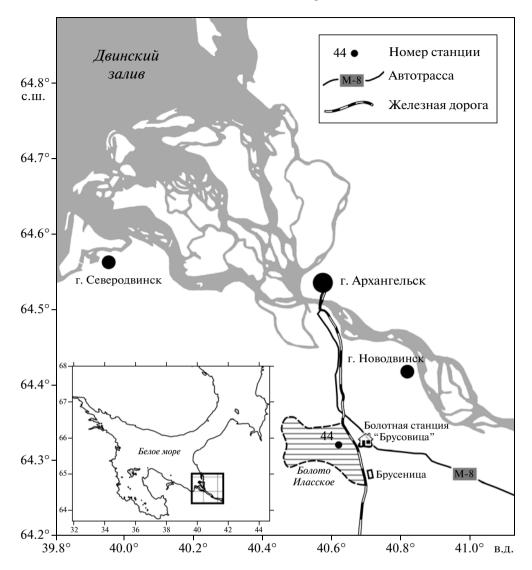


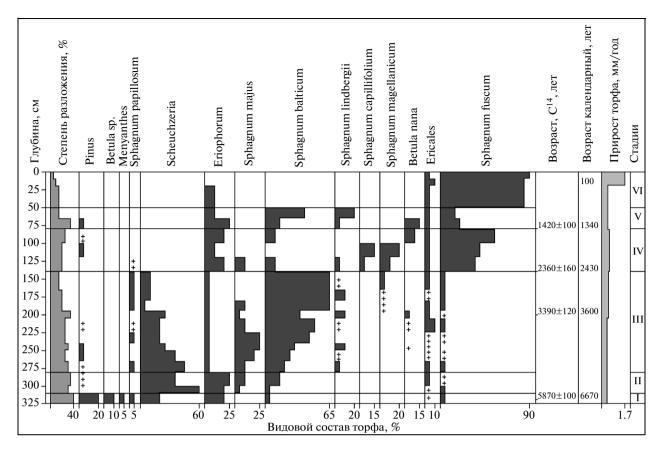
Рис. 1. Схема расположения точки отбора проб.

Ботанический анализ и оценку степени разложения торфа выполняли микроскопическим методом с точностью определения содержания остатков в образце около 5%. Химические анализы выполнены после высушивания торфа при 35-40°C. После полного разложения растертых проб смесью сильных кислот (HNO₃, HF) и перекиси водорода (H₂O₂) в тефлоновых сосудах с помощью микроволновой установки "Mars" элементный состав определили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения проиводили на массспектрометре Agilent 7500се с использованием стандартных методик [8]. Для выявления вклада литогенного или иного (антропогенного или биогенного) источника формирования микроэлементного состава рассчитали коэффициент обогащения (КО) относительно среднего состава континентальной земной коры по формуле

$$KO = (Θπ/Al)_{προδα}/(Θπ/Al)_{3 κ}$$

где Эл, Al — содержание химического элемента и Al в пробе донных отложений и верхней части континентальной земной коры [9].

Из скважины в нескольких метрах от точки 44 были отобраны 4 образца на радиоуглеродное датирование: с глубины 70–80 (ГИН-14660), 130–140 (ГИН-14661), 190–200 (ГИН-14662), 310–320 см (ГИН-14663); даты на рис. 2. Образцы анализировали методом сцинтилляционного счета по стандартной методике, применяемой к образцам такого типа [10]. Синтез счетного вещества осуществляли после обугливания образцов без доступа воздуха, при 800°С. Образцы спекались с металлическим Li, и затем из карбида Li синтезировали ацетилен, из которого посредством каталитической реакции получали бензол. Измерение активности ¹⁴С проводили на сцинтилляционных



 ${f Puc.~2.}$ Сукцессии растительности Иласского болота (по данным ботанического состава торфа). Стадии (палеосообщества): I-Pinus+Betula-Eriophorum,~II-Scheuchzeria+Eriophorum-Sphagnum balticum,~III-Scheuchzeria+Eriophorum-Sphagnum balticum,~V-Eriophorum-Sphagnum (balticum+S. majus, IV-Eriophorum-Sphagnum fuscum+S. magellanicum,~V-Eriophorum-Sphagnum (balticum+lindbergii+fuscum),~VI-Eriophorum+Ericales-Sphagnum fuscum с указанием датировок. Ботанический состав, %.

счетчиках. Для обработки полученных дат и приведения радиоуглеродного возраста к календарному была использована калибровочная программа OxCal v.3.10 [11].

Образование центральной части Иласского верхового болота в месте отбора наших кернов началось по полученным определениям около 6700 кал. лет назад после ее освобождения от морских вод. На промытом песчаном грунте сформировалось мезоолиготрофное древесно-пушицевое сообщество с небольшим участием вахты трехлистной (рис. 2, стадия I). Эта стадия была очень кратковременной, за период ее существования отложилось всего 15 см торфа. Она сменилась стадиями, представленными топким травяно-сфагновым сообществом с атмосферным питанием (олиготрофным, стадии II, III), просуществовавшим на этом участке более 3 тыс. лет (до примерно 2430 кал. л. н.). Скорость торфонакопления в этот период 0.39-0.51 мм/год.

Около 2.4 тыс. кал. л. н. произошла резкая сукцессия и на месте сырой мочажины сформировалось более сухое грядовое кустарничково-пушицево-сфагновое сообщество со Sphagnum fuscum

(стадия IV). Оно, но с более высоким участием кустарничков и лишайников, существует на грядах и сейчас (стадия VI). За период его существования (около 1.3 тыс. кал. л. н.) образовывалась кратковременная более влажная пушицево-сфагновая западина с участием гигрофильных Sphagnum balticum и S. lindbergii (стадия V). Подобные сукцессии характерны для болот Прибеломорской низменности [12]. Прирост торфа под грядовым сообществом составлял 0.43-0.55 мм/год. Верхние 22 см сфагновой дернины имеют возраст около 100 лет [6], скорость ее прироста 1.7 мм/год, но это еще формирующийся неуплотненный торф, в котором продолжается процесс разложения растительных остатков. Средняя скорость торфонакопления в целом по разрезу 0.49 мм/год, что очень близко к данным по болотам всей Прибеломорской низменности, включая Кольский п-ов и Карелию [13].

Для большинства элементов КО менее 10, что говорит об их в основном литогенном источнике (рис. 3). Живой сфагновый мох и сравнительно молодой торф в районе исследований значительно обогащены Zn, Sb, Pb, Cd относительно сред-

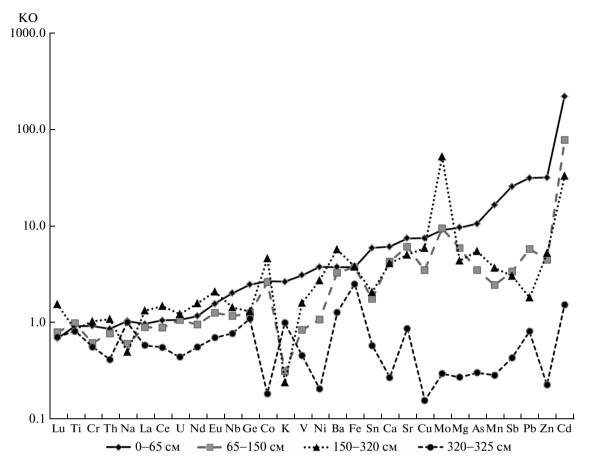


Рис. 3. КО элементов относительно среднего состава верхней части континентальной земной коры [9] (средние значения по слоям).

него состава континентальной земной коры [9] (рис. 3, 4). В первую очередь, обогащение отложений этими элементами можно объяснить их высокой способностью к биоаккумуляции [4], дополнительное обогащение происходит за счет значительного поступления этих тяжелых металлов из атмосферы, переносимых по воздуху от антропогенных источников. Сходное обогащение слоев болотных и озерных отложений, датируемых XIX-XX вв., отмечено в большинстве пунктов Северной Европы и Сибири [1, 2, 14] и является результатом дальнего атмосферного переноса этих элементов-токсикантов от антропогенных и природных источников [15]. В верхних 20 см разреза наблюдается снижение КО Рь, что связано с уменьшением его антропогенной эмиссии в последние 30-40 лет [1]. Хотя КО торфа V, Ge низкие (менее 10), но отмечено увеличение их коэффициентов вверх по разрезу, что, вероятно, связано с ростом потока V, Ge из атмосферы, особенно в последние 200 лет (увеличение поступления в атмосферу при сжигании каменного угля, нефтепродуктов, которые обогащены этими элементами [3]). В нижней части торфяного разреза (150-320 см) зарегистрировано увеличение содержания Мо в несколько раз по сравнению с другими слоями. Вероятно, это связано с тем, что Мо накапливается в более восстановительных условиях, что ранее отмечали в болотах Карелии [4].

Таким образом, исследования элементного состава отложений Иласского верхового болота показали, что содержание большинства химических элементов определяется вкладом литогенного и биогенного источников; содержание микроэлементов находится на фоновом уровне. Только для Zn, Sb, Pb, Cd удалось выявить повышение их обогащения с начала активного развития промышленности в Европе до начала XXI в.: они поступали на болото за счет дальнего воздушного переноса и осаждения из атмосферы. Существенного загрязнения торфа Иласского болота тяжелыми металлами за счет Архангельской агломерации не выявлено.

Проведенные исследования важны для понимания истории среды и климата водосбора Белого моря в сопоставлении с составом взвеси в реках и морской воде, а также с составом донных осадков [5].

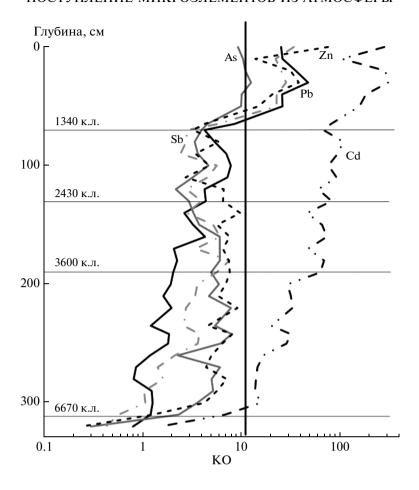


Рис. 4. KO As, Zn, Sb, Pb, Cd относительно среднего состава верхней части континентальной земной коры [9] по глубине керна с указанием датировок.

Авторы выражают благодарность А.В. Лещеву и Г.Д. Хоменко за помощь в организации и проведении отбора проб, Ј. Prunier и М. Непгу за помощь в выполнении анализов. Определение содержания микроэлементов в пробах торфа проводили при финансовой поддержке гранта ВІО-GЕО-СLІМ № 14.В25.31.0001; интерпретация результатов выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 14—07—00014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Shotyk W., Goodsite M.E., Roos-Barraclough F., Frei R., Heinemeier J., Asmund G., Lohse C., Hansen T.S. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. № 21. P. 3991–4011.
- Rausch N., Nieminen T., Ukonmaanaho L., Le Roux G., Krachler M., Cheburkin A.K., Bonani G., Shotyk W. // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 5989–5998.
- 3. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Токсичные элементыпримеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 656 с.
- 4. *Максимов А.И., Егорова Г.Ф., Степаненкова В.А., Ширяева Т.А.* Методы исследований болотных

- экосистем таежной зоны. Л.: Наука, 1991. C. 97—110.
- Лисицын А.П. Система Белого моря. Т. І. Природная среда водосбора Белого моря. М.: Науч. мир, 2010. С. 353—445.
- 6. Шевченко В.П., Алиев Р.А., Денисенков В.П., Нацваладзе Н.Ю., Золотых Е.О., Исаева А.Б. // Вестн. Архангельского гос. техн. ун-та. Сер. При-кл. геоэкология. 2008. В. 75. С. 67–84.
- 7. *Юрковская Т.К., Кузнецов О.Л.* Система Белого моря. Т. І. Природная среда водосбора Белого моря. М.: Науч. мир, 2010. С. 278—300.
- 8. Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. // Appl. Geochem. 2015. V. 53. P. 53–70. doi: 10.1016/j.apgeochem.2014.12.004.
- 9. *Rudnick R.L., Gao S. //* Treatise on Geochemistry. V. 3. The Crust. Amsterdam: Elsevier, 2003. P. 1–64.
- Zaretskaya N.E., Shevchenko N.V., Simakova A.N., Sulerzhitsky L.D. // Geochronometria. 2011. V. 38. № 2. P. 116–127.
- Bronk Ramsey C. // Radiocarbon. 1995. V. 37. № 2. P. 425–430.

- 12. *Кузнецов О.Л.* // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2012. Т. 14. № 1/5. С. 1288—1291.
- 13. *Кузнецов О.Л., Филимонова Л.В., Мякиля М.* Квартер во всем его многообразии. Фундаментальные проблемы, итоги изучения и основные направления дальнейших исследований. В сб.: Материалы VII Всерос. совещания по изучению четвертичного
- периода. Апатиты, 12—17 сентября 2011 г. Апатиты; СПб., 2011. Т. 1. С. 307—310.
- 14. *Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Будашкина В.В., Мельгунов М.С., Бобров В.А.* // Геохимия. 2003. № 12. С. 1337—1344.
- 15. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Купцов В.М., Ван-Малдерен Г., Мартэн Ж.-М., Ван-Грикен Р., Хуан В.В. // Океанология. 1999. Т. 39. № 1. С. 142—151.