

УДК 550.42(470.11)

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ВЕРХОВОМ БОЛОТЕ АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ¹Яковлев Е.Ю., ¹Дружинина А.С., ¹Дружинин С.В., ¹Бедрина Д.Д.,¹Орлов А.С., ²Спилов Р.К., ²Мищенко Е.В., ²Жуковская Е.В.¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова» Российской академии наук, Архангельск, e-mail: evgeny.yakovlev@fciarctic.ru;²ГНУ «Институт радиобиологии Национальной академии наук Беларуси», Гомель, e-mail: ruslan.spirov@yandex.by

Статья посвящена изучению физико-химических параметров и оценке накопления и распределения металлов в торфяных залежах Арктического региона (Архангельская область). Образцы торфа были отобраны как на участке с высокой антропогенной нагрузкой, так и на удаленном от промышленных воздействий болоте. Определение металлов проводилось методами рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-адсорбционной спектроскопии. Показано, что исследуемые верховые болота можно отнести к малозольному типу (зольность до 7,8%). Зафиксированные значения pH (3,17–3,89 ед.) и минерализации (0,8–4,1 мг/г) позволяют отнести данные залежи к кислой окислительной фации олиготрофных торфяников, характерной для таежных ландшафтов. Оценка накопления металлов показала высокое содержание титана (2330 мг/кг), железа (33700 мг/кг), хрома (150 мг/кг), свинца (21,3 мг/кг), никеля (6 мг/кг), кадмия (0,261 мг/кг), ванадия (7,6 мг/кг), кобальта (2,2 мг/кг), алюминия (14200 мг/кг), кремния (33300 мг/кг) и меди (4,6 мг/кг) в торфе. Загрязнение торфа металлами вызвано главным образом сжиганием ископаемого топлива, промышленным производством, а также сжиганием городских и промышленных отходов. Исследуемые профили торфа характеризуются значительными колебаниями концентраций элементов в различных горизонтах. Данный факт свидетельствует об антропогенном загрязнении различными поллютантами, происходящими в тот или иной хронологический период. Проведена оценка степени загрязнения торфа путем сравнения содержания металлов с их естественной концентрацией в земной коре. Проведенные исследования показали необходимость проведения мониторинга содержания металлов в торфяниках Арктического региона для оценки атмосферного загрязнения промышленными выбросами.

Ключевые слова: торф, верховые болота, металлы, подвижность металлов, загрязнение окружающей среды, Архангельская область

ASSESSMENT OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS AND METAL DISTRIBUTION IN BOG OF THE ARKHANGELSK REGION¹Yakovlev E.Yu., ¹Druzhinina A.S., ¹Druzhinin S.V., ¹Bedrina D.D., ¹Orlov A.S.,²Spirov R.K., ²Mischenko E.V., ²Zhukovskaya E.V.¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research Russian Academy of Science, Arkhangelsk, e-mail: evgeny.yakovlev@fciarctic.ru;²Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, e-mail: ruslan.spirov@yandex.by

The article is devoted to the study of physico-chemical parameters and the assessment of the accumulation and distribution of metals in peat deposits of the Arctic region (Arkhangelsk region). Peat samples were selected both in the area with a high anthropogenic load and in a bog remote from industrial impacts. The determination of metals was carried out by methods of x-ray fluorescence analysis and atomic absorption spectroscopy. It is shown that the studied bogs can be attributed to the low ash type (ash content up to 7.8%). The recorded pH values (3.17–3.89 units) and mineralization values (0.8–4.1 mg/g) make it possible to attribute these deposits to the acid oxidizing facies of oligotrophic peatlands, characteristic of taiga landscapes. Assessment of metal accumulation showed a high content of titanium (2330 mg/kg), iron (33700 mg/kg), chromium (150 mg/kg), lead (21.3 mg/kg), nickel (6 mg/kg), cadmium (0.261 mg/kg), vanadium (7.6 mg/kg), cobalt (2.2 mg/kg), aluminum (14200 mg/kg), silicon (33300 mg/kg) and copper (4.6 mg/kg) in peat. Peat pollution by metals is mainly caused by the burning of fossil fuels, industrial production, as well as the burning of urban and industrial waste. The studied peat profiles are characterized by significant fluctuations in the concentrations of elements in different horizons. This fact indicates anthropogenic pollution with various pollutants occurring in a particular chronological period. The degree of pollution of peat was estimated by comparing the content of metals with their natural concentration in the earth's crust. Studies have shown the need to monitor the metal content in peatlands of the Arctic region to assess atmospheric pollution from industrial emissions.

Keywords: peat, bogs, metals, metal mobility, environmental pollution, Arkhangelsk region

Основными биоценозами материковых территорий западного сегмента Арктики являются торфяно-болотные экосистемы, а именно бедные питательными вещества-

ми верховые сфагновые болота. Торфяники являются эффективным осадочным барьером для микроэлементов. Основные пути поступления металлов в торфяную массу

омбротрофных болот представляют собой атмосферные осадки, аэрозоли и воздушную пыль [1]. По этой причине залежи верхового торфа являются геохимически автономными ландшафтами [2] и лучше всего подходят для регистрации природных и антропогенных частиц в воздухе [1]. Основной вклад в изобилие тяжелых металлов в окружающей среде вносят антропогенные источники, а именно сжигание ископаемого топлива, промышленное производство, добыча и переработка руды и сжигание городских и промышленных отходов.

В настоящей работе проводилось исследование двух районов Архангельской области: Черноозерская площадь, представляющая собой удаленный от антропогенных воздействий участок, и участок у поселка Рикасиха, подверженный значительному антропогенному загрязнению как со стороны п. Рикасиха, так и приносимыми атмосферными потоками от г. Северодвинска. Цель исследования: изучение физико-химических параметров и оценка накопления и распределения металлов в торфяных залежах западного сегмента Арктики.

Материалы и методы исследования

Образцы торфа были взяты в районе Черноозерской площади (профиль 1: шифр ТВ-1, 31 глубинный горизонт, глубина до 66 см, N 64.5189°, E 40.0623°, дата отбора 24.05.2018) и в районе п. Рикасиха (профиль 2: шифр Тd-1, 30 глубинных горизонтов, глубина до 60 см, N 65.6441°, E 41.3580°, дата отбора 1.10.2018) (Архангельская обл.) (рис. 1). Колонки торфа извлекались с помощью ПВХ трубы. Торф высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

Оценку активной и обменной кислотности торфа осуществляли согласно ГОСТу [3] путем потенциометрического измерения рН суспензии на анализаторе жидкостей Эксперт 001-3 (Эконикс, Россия) с применением комбинированного стеклянного электрода.

Определение содержания водорастворимых солей проводили на анализаторе жидкостей АНИОН 4100 (Инфраспак-Аналит, Россия) с использованием кондуктометрического датчика согласно ГОСТ [4].

Определение массовой доли карбонатов проводили следующим образом. Навеску торфа (m_{sample}) помещали в тигель, доведенный до постоянной массы при 900 °С. Далее последовательно прокачивали тигель с пробой при 525 °С и 900 °С до постоянной

массы. Расчет ППП (LOI), % и ω (CO_3^{2-}), % проводили по формулам

$$LOI = \frac{m_{525} - m_{900} \cdot 100}{m_{a.d.m.}},$$

где m_{525} – масса тигля с пробой после прокачивания при 525 °С; m_{900} – масса тигля с пробой после прокачивания при 900 °С; $m_{a.d.m.}$ – масса сухой пробы, рассчитанная по формуле

$$m_{a.d.m.} = \frac{m_{sample} \cdot (100 - W)}{100},$$

$$CO_3^{2-} = LOI - 1,36.$$

Коэффициент пересчета =

$$= \frac{MW(CO_3^{2-})}{MW(CO_2)} = \frac{60,01 \text{ g/mol}}{44,01 \text{ g/mol}} = 1,36,$$

где W – влажность пробы торфа в %, LOI – потери при прокаливании в %.

Определение массовой доли металлов Na, Mg, Al, Si, Fe, Ti и Cr проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 (Shimadzu, Япония).

Определение массовой доли металлов Zn, Pb, Ni, Mn, Sr, Cu, V, Mo, Co, Cd и As проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре AA-7000 (Shimadzu, Япония) согласно методике [5].

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно полученным данным (рис. 2), исследуемый торф можно отнести к малозольному типу, поскольку величина зольности в основном не превышает 5%. Тенденция снижения зольности при движении вниз по профилю объясняется атмосферным типом питания. В слое 6–18 см зафиксированы повышенные значения зольности (до 4,1% и 7,8% для профилей 1 и 2 соответственно), вероятно, обусловленные вымыванием элементов с поверхности или же временным антропогенным воздействием [6].

Величина показателя активной кислотности несущественно отличается для различных горизонтов и находится в интервале рН 3,17–3,89. Обменная кислотность находится в области пониженного значения рН (2,40–3,05 ед.). Исследуемый торф можно отнести к сильнокислой группе, поскольку значения рН ниже 4,5 единиц. Содержание водорастворимых солей в торфе находит-

ся в интервале 0,8–3,0 мг/г и 1,5–4,1 мг/г. Профиль 1 характеризуется более однородным распределением солей, но имеет максимумы содержания в поверхностном и придонном горизонтах, что, по-видимому, связано с поступлением солей из атмосферы и от минерального дна болота. Значения рН и минерализации позволяют отнести данные залежи к кислой окислительной фации олиготрофных торфяников, характерной для таежных ландшафтов [7]. Массовая доля карбонатов в торфе незначительна и находится в интервале 0,06–0,30%. Для обоих разрезов характерно снижение содержания карбонатов по профилю, обусловленное их поступлением из атмосферы.

Таким образом, динамика изменения физико-химических показателей по глубине профилей залежей имеет как общие, так и некоторые отличительные черты, связанные с особенностями формирования

и функционирования залежей (геохимическими и геоклиматическими параметрами) и уровнем антропогенного воздействия.

Исследование содержания металлов в торфе позволило выявить некоторые особенности их накопления. Так в верхних слоях торфа Черноозерской площади наблюдаются повышенные концентрации Са, Мn, Mg, Zn и Cr (рис. 3), вероятно, связанные с поступлением частиц кимберлита, источниками которого выступают разработки месторождения алмазов имени М.В. Ломоносова и трубки В. Гриба. Для распределения металлов в торфе с района п. Рикасиха (рис. 4) можно отметить некоторые тенденции: для ряда элементов (Si, Fe, Al, Ti, Pb, Zn, V, Ni, Cu, Co, Mo, Cd) наблюдаются высокие концентрации на глубине 6–14 см, в то время как для другой группы металлов (Ca, Na, Mg, Cr) максимальное содержание выявлено на горизонтах 36–44 см.



Рис. 1. Карта отбора проб торфа

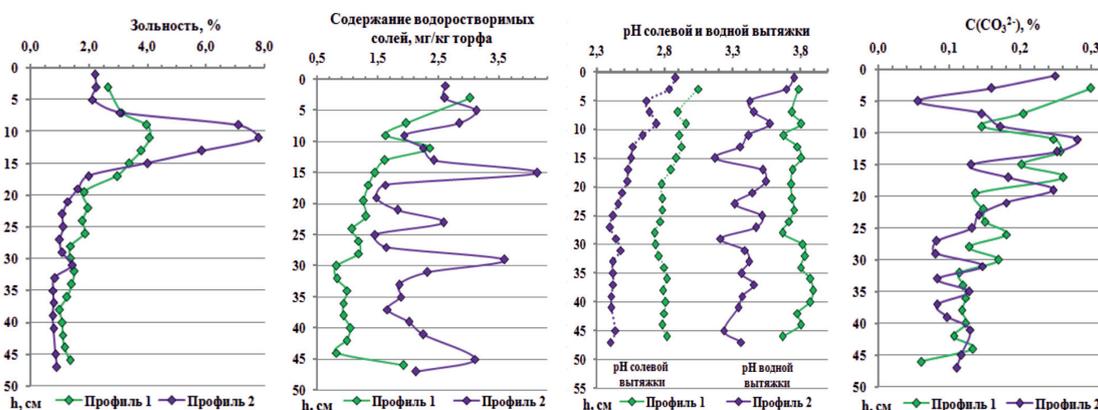


Рис. 2. Физико-химические параметры профилей торфа

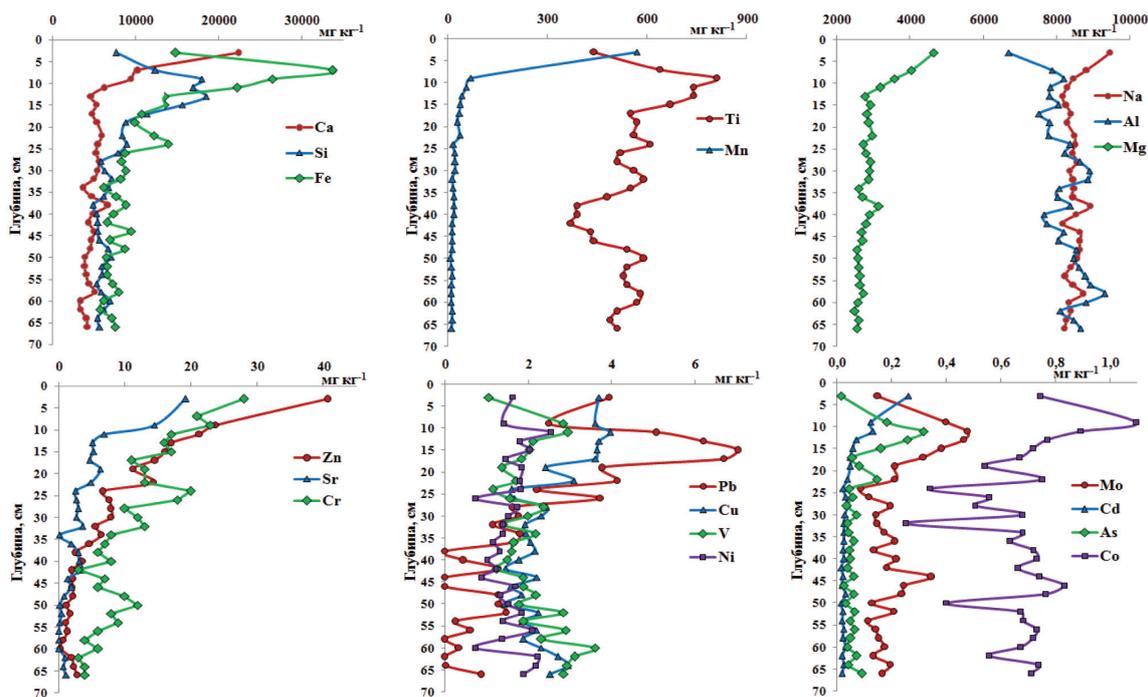


Рис. 3. Концентрация металлов (мг/кг) в профиле торфа Чернозерской площади

В исследуемых профилях торфа наблюдается повышенное содержание Na, Ca и Mg в поверхностном слое (9500 мг/кг, 26000 мг/кг, 5000 мг/кг соответственно), что может быть обусловлено их миграцией к корням растений [8]. Распределения Na, Ca и Mg аналогичны друг другу, что говорит об общем источнике поставки в виде атмосферных осадков. Для торфа, отобранного у п. Рикасиха, повышенное содержание Na и Mg объясняется близостью Белого моря к месту отбора торфа.

Источником Fe и Mn в основном является атмосферная почвенная пыль. Высокое содержание данных металлов в поверхностных слоях торфа образуется за счет обогащения оксидами и их дальнейшего выщелачивания [9]. Распределение Fe для обоих разрезов схоже (скачок концентрации при 8–18 см), но для разреза 1 содержание данного металла больше. Алюминий, титан, кремний и стронций – элементы литогенной природы, и в омбротрофных болота они поставляются из атмосферной пыли за счет эрозии почвы, но антропогенное воздействие также может быть источником [10]. Торф профиля 1 характеризуется высокой максимальной концентрацией Ti, Al, Si и Fe на глубине 8–12 см (2330 мг/кг, 14200 мг/кг, 33300 мг/кг, 33700 мг/кг соответственно). Профили данных элементов схожи друг

с другом, что позволяет сделать вывод о едином источнике загрязнения, вероятно связанном с периодом массового использования угольного топлива. Содержание Zn в торфе связано как с деятельностью человека, так и с накоплением растениями [11], что объясняет высокую концентрацию Zn в верхних слоях торфа у обоих профилей (41 мг/кг и 28 мг/кг соответственно). Повышенное содержание Cu в поверхностном слое торфа может быть связано с образованием сильных комплексов оксидов Cu с гуминовыми кислотами [12]. Также можно отметить, что в торфе, отобранном у п. Рикасиха, максимальная концентрация Ni в 2 раза выше по сравнению с торфом Чернозерской площади.

Источниками Cr, Cd, Co, As и V являются антропогенные выбросы в результате промышленного производства и сжигания ископаемого топлива [13]. Высокие значения концентраций данных металлов в верхней части торфа, отобранного у п. Рикасиха (6 мг/кг для Ni, 2,2 мг/кг для Co, 4,6 мг/кг для Cu, 0,111 мг/кг для Cd, 0,28 мг/кг для As и 7,6 мг/кг для V), говорит о недавнем загрязнении, вероятно, за счет промышленного производства в г. Северодвинске. Также необходимо отметить загрязнение разреза 2 хромом (150 мг/кг) и высокую концентрацию Cd (0,261 мг/кг) в верхнем горизонте торфа Чернозерской площади.

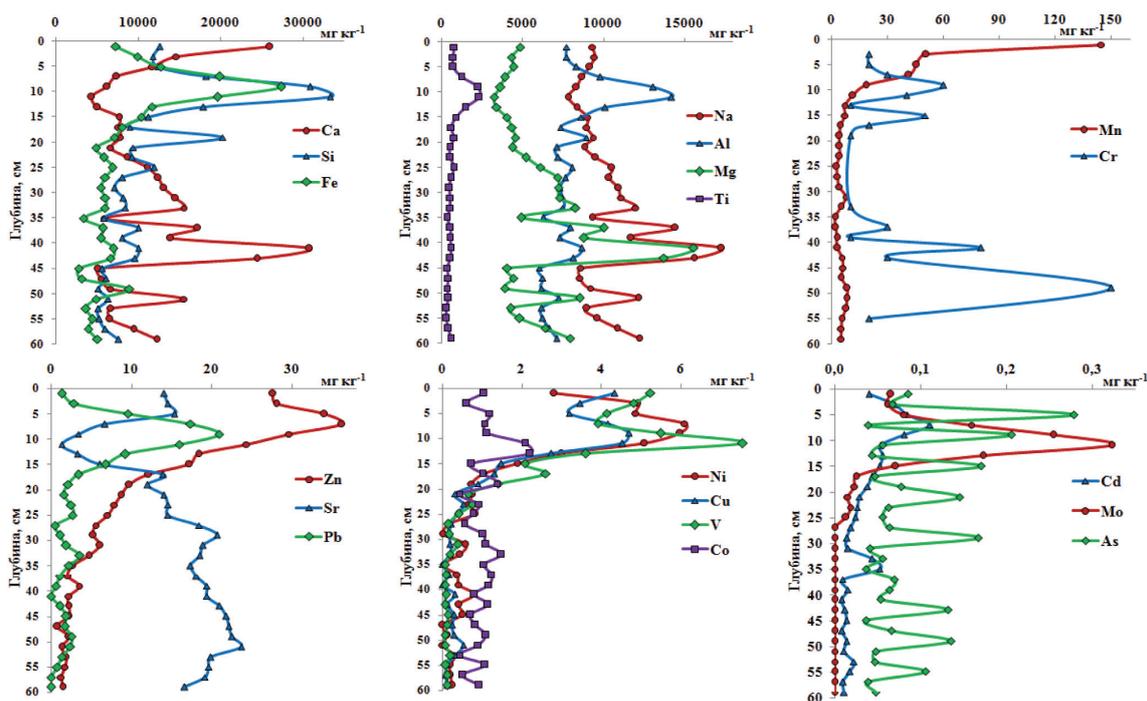


Рис. 4. Концентрация металлов (мг/кг) в профиле торфа, отобранного у п. Рикасиха

Элементы в земной коре и их максимальные концентрации в исследуемом торфе

Элемент	Земная кора [14]	Профиль 1	Профиль 2	Элемент	Земная кора [14]	Профиль 1	Профиль 2
	мг/кг				мг/кг		
Ca	41500	22430	30740	Ni	84	2,54	6,10
Na	23600	9460	17300	Mn	950	570	145
Mg	23300	4650	15570	Sr	370	19,3	23,7
Al	82300	9310	14200	Cu	60	3,97	4,70
Si	228000	18510	30840	V	120	3,61	7,56
Fe	56300	33680	27350	Mo	1,2	0,48	0,32
Ti	5650	810	2330	Co	25	1,10	2,21
Cr	102	28,1	150	Cd	0,15	0,26	0,11
Zn	70	40,7	36,2	As	1,8	0,32	0,28
Pb	14	7,05	21,0	—	—	—	—

Проведенные исследования показали схожее концентрационное распределение Pb по обоим разрезам торфа. Максимум концентрации Pb на глубине 6–16 см свидетельствует о временном антропогенном воздействии. Стоит отметить, что в торфе, отобранном у п. Рикасиха, максимальная концентрация Pb выше в 3 раза по сравнению с торфом Черноозерской площади (21,3 мг/кг и 7,1 мг/кг соответственно).

Можно предположить, что в торфе Черноозерской площади находится Mo при-

родного происхождения (концентрация до 0,48 мг/кг). Однако максимум концентрации для торфа, отобранного у п. Рикасиха, позволяет сделать вывод о временном загрязнении данного района Mo, вероятно, за счет сжигания угля (концентрация до 0,32 мг/кг).

Для оценки степени загрязнения торфа, необходимо сравнить содержание элементов с их естественной концентрацией в земной коре (индекс экологического риска RI). Согласно Lide [14] (таблица) при вели-

чине показателя RI ниже единицы можно говорить о низкой степени загрязнения, при 1–3 – умеренном и 3–6 – сильном.

В основном содержание элементов в исследуемых образцах соответствует низкой степени загрязнения. Для торфа Черноозерской площади наблюдается умеренное современное загрязнение Cd, а для торфа, отобранного у п. Рикасиха, присутствует умеренное загрязнение Cr и Pb, происшедшее в разные хронологические периоды. Однако при сравнении максимального содержания металлов и характера их распределения для двух разрезов торфа можно сделать вывод, что торф, отобранный у п. Рикасиха, значимо загрязнен Ti, Cr, Pb, Ni, V и Co, а также содержит повышенные концентрации Al, Si и Cu.

Заключение

Проведены исследования физико-химических характеристик и оценка накопления и распределения металлов в торфяных залежах западного сегмента Арктики. Согласно полученным данным исследуемые верховые болота можно отнести к малозольному типу и к кислым окислительным фациям олиготрофных торфяников. Показано, что антропогенная активность существенно влияет на накопление металлов в торфе. Обнаружены повышенные концентрации элементов, таких как Ti, Cr, Pb, Ni, V, Co, Cd, Al, Si и Cu, что свидетельствует о загрязнении атмосферы промышленными выбросами как в прошлом, так и в настоящем. Исследования показали необходимость мониторинга содержания металлов в торфяниках Архангельской области для оценки интенсивности антропогенного загрязнения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научного проекта № 19-55-04001.

Список литературы / References

1. De Vleeschouwer F., Le Roux G., Shotyk W. Peat as an archive of atmospheric pollution and environmental change: A case study of lead in Europe. *PAGES news. Science Highlights: Peatlands*. 2010. Vol. 18(1). P. 20–22. DOI: 10.22498/pages.18.1.20.

2. Ларина Г.В., Инишева Л.И., Порохина Е.В. Содержание химических элементов в болотных экосистемах Се-

верного Алтая // *Известия Иркутского государственного университета*. Серия: Науки о Земле. 2017. Т. 21. С. 80–95.

Larina G.V., Inisheva L.I., Porokhina Ye.V. The Contents of Chemical Elements in Mire Ecosystems of the North Altai // *Izvestiya Irkutskogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Nauki o Zemle. 2017. Vol. 21. P. 80–95 (in Russian).

3. ГОСТ 11623-89. Торф и продукты его переработки для сельского хозяйства. Методы определения обмена и активной кислотности. М.: Издательство стандартов, 1990. 6 с.

4. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электропроводности, pH и твердого остатка водного экстракта. М.: Стандартинформ, 1985. 6 с.

5. М-02-1109-15. Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn, V (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом. СПб.: Аналит, 2015. 17 с.

6. Parfenova L.N., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Bogolitsyn K.G., Orlov A.S., Volkova N.N., Ponomareva T.I., Sokolova T.V. Influence of climatic and hydrological factors on structure and composition of peat from northern wetland territories with low anthropogenic impact. *Science of the Total Environment*. 2016. Vol. 551–552. P. 108–115. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.01.204.

7. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.

Shishov L.L., Tonkonogov V.D., Lebedeva I.I., Gerasimova M.I. Classification and detection of soils in Russia. Smolensk: Oykumena, 2004. 342 p. (in Russian).

8. Silamikele I., Klavins M., Nikodemus O. Major and trace element distribution in the peat from ombrotrophic bogs in Latvia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. 2011. Vol. 46(7). P. 805–812. DOI: 10.1080/10934529.2011.572005.

9. Biester H., Hermanns Y.M., Martinez Cortizas A. The influence of organic matter decay on the distribution of major and trace elements in ombrotrophic mires—A case study from the Harz Mountains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2012. Vol. 84. P. 126–136. DOI: 10.1016/j.gca.2012.01.003.

10. Novak M., Zemanova L., Voldrichova P., Stepanova M., Adamova M., Pacherova P., Komarek A., Krachler M., Prechova E. Experimental Evidence for Mobility/Immobilization of Metals in Peat. *Environmental Science and Technology*. 2011. Vol. 45. P. 7180–7187. DOI: 10.1021/es201086v.

11. Gallego J.L.R., Ortiz J.E., Sierra C., Torres T., Llamas J.F. Multivariate study of trace element distribution in the geological record of Roñanzas Peat Bog (Asturias, N. Spain). *Paleoenvironmental evolution and human activities over the last 8000 cal yr BP. Science of the Total Environment*. 2013. Vol. 454–455. P. 16–29. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.083.

12. Dūdare D., Kļaviņš M. Chemical Element Accumulation in Peat and Its Humic Substances. *Material Science and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 32. P. 53–57. DOI: 10.1515/msac-2015-0010.

13. Rothwell J.J., Taylor K.G., Chenery S.R.N., Cundy A.B., Evans M.G., Allott T.E.H. Storage and behavior of As, Sb, Pb, and Cu in ombrotrophic peat bogs under contrasting water table conditions. *Environmental Science and Technology*. 2010. Vol. 44. P. 8497–8502. DOI: 10.1021/es101150w.

14. Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th. National Institute of Standards and Technology, CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2004. 2475 p.