

ХИМИЯ
ПОЧВ

УДК 551.481:552.5:550.4

**БИОГЕОХИМИЯ Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U
В НИЗИННОМ ТОРФЯНИКЕ НА МЕЖДУРЕЧЬЕ ОБИ И ТОМИ***

© 2003 г. Т. Т. Ефремова¹, С. П. Ефремов¹, К. П. Куценогий²,
А. А. Онучин¹, В. Ф. Переседов³

¹ Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск

² Институт химической кинетики и горения, Новосибирск

³ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Поступила в редакцию 11.01.2001 г.

В центральной глубоководной части (7.5 м) евтрофного болота не выявлено накоплений тяжелых металлов (ТМ). Наиболее рассеяны в толще торфяника Ti и W, более всех аккумулируются Fe, Mo, Mn. Распределение ТМ в ходе торфогенеза определяется качеством гумусовых сорбционных барьеров и окислительно-восстановительной зональностью торфяной толщи, отражая окислительно-восстановительные стадии эволюции болота. Универсальным элемент-индикатором является Mo: его распределение в профиде торфяной залежи четко дифференцирует окислительно-восстановительную обстановку как в пределах окислительного, так и восстановительного фона.

В составе природных комплексов Западной Сибири особое место занимают болота, распространенность которых достигает на ее территории в среднем 50%. Поэтому исключительно важной для оценки эколого-геохимического состояния природной среды является изучение интенсивности вовлечения химических элементов в миграционные процессы на болотах. Экологический мониторинг базируется на знании биогеохимии болотных экосистем в настоящем и прошлом в связи с их естественной флуктуацией и влиянием антропогенных факторов.

Строение торфяной залежи отражает временные аспекты многих процессов на протяжении длительного временного интервала (голоцена). Биогеохимическая миграция элементов позволяет рассматривать особенности распределения химических элементов за всю историю формирования болотного массива. На таком фоне возможны наиболее точные оценки современной стадии торфообразования. Болота, являясь мощными природными сорбентами, обладают способностью концентрировать в торфе разнообразные загрязняющие вещества - побочные продукты многих видов производств.

Болотный процесс вызывает коренную перестройку геохимической системы даже при относительно небольших изменениях параметров среды [11]. В ходе органо-генно-аккумулятивного почвообразования наступление устойчивого анаэробно-биогенеза знаменует фазу диагенеза. Торфяная

почва переходит в новое качественное состояние - органо-генную почвообразующую породу, а торфяная залежь - в свиту погребенных почв. Поэтому биогеохимическая характеристика процессов, происходящих в торфяных залежах, имеет большое значение для выяснения генетических особенностей торфяных почв, их типизации, формирования свойств и оценки антропогенных воздействий.

Цели данной работы: 1 - рассмотреть особенности дифференциации Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в ходе торфогенеза по профилю глубоководного массива; 2 - установить важнейшие механизмы, определяющие перераспределение тяжелых металлов (ТМ) при торфонакоплении; 3 - выяснить наличие техногенных ореолов указанного состава на болотах междуречья Оби и Томи. В южнотаежной подзоне Западной Сибири исследования биогеохимической миграции (концентрации и рассеяния) ТМ в ходе эволюции торфяной залежи за длительный временной период (голоцен) выполнены впервые.

С целью систематизации данных использовали геохимическую классификацию Перельмана [18], согласно которой перечисленные элементы образуют подгруппы: сидерофильных металлов группы Fe (Fe, Mn, Cr, Ni, Co) и литофильных и сидерофильных элементов с переменной валентностью, образующих и катионы, и анионы (Ti, V, Ta, U, W, Mo).

Многоэлементный состав торфа определялся методом эпитеплового нейтронного активационного анализа на импульсном быстром реакторе ИБР-2 мощностью 2 МВт в лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядер-

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-БРФФИ (№ 00-04-81097 Бел 2000а) и INTAS (№ 99-1718 CIRCA).

Таблица 1. Групповой и фракционный состав органического вещества торфяной залежи низинного типа, >на сухое вещество

Глубина, см,	Углерод общий	Липиды	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					Сумма гумусовых кислот	Вещества, гидролизуемые H ₂ SO ₄			Гумин
			фракции				фракции						1 н.	80%	сумма	
			1	2	3	сумма	1а	1	2	3	сумма					
0-4	45.0	5.1	5.7	0.8	7.1	13.6	1.3	6.3	-	3.6	11.2	24.8	3.2	2.2	5.4	9.7
4-10	46.7	3.8	8.9	2.5	6.4	17.8	2.1	9.3	-	2.6	14.0	31.8	2.1	1.9	4.0	7.1
10-20	50.9	3.6	7.5	3.9	11.8	23.2	1.0	7.1	-	5.1	13.2	36.4	3.4	1.9	5.3	5.6
20-30	52.1	4.1	5.2	2.5	13.5	21.2	0.6	4.4	-	6.3	11.3	32.5	5.5	1.5	7.0	8.5
30-40	54.6	4.1	5.2	1.9	15.0	22.1	0.7	3.9	-	6.7	11.3	33.4	5.2	1.4	6.6	10.5
40-50	56.1	3.8	4.7	2.3	14.1	21.1	0.8	3.8	-	6.0	10.6	31.7	4.6	1.7	6.3	14.3
50-80	57.1	4.0	3.9	2.2	14.7	20.8	0.8	3.7	-	5.0	9.5	30.3	5.8	1.6	7.4	15.4
80-100	57.7	3.3	5.8	1.2	14.5	21.5	0.9	2.7	0.5	4.1	8.2	29.7	3.6	2.2	5.8	18.9
100-150	59.3	3.8	5.8	0.3	16.0	22.1	0.9	2.2	0.5	4.3	7.9	30.0	3.2	2.1	5.3	20.2
150-200	61.3	3.3	5.8	1.2	13.6	20.6	0.8	3.4	0.2	5.5	9.9	30.5	4.5	2.5	7.0	20.5
200-250	61.8	3.2	4.2	2.2	14.2	20.6	0.9	4.0	-	5.5	10.4	31.0	4.0	2.2	6.2	21.4

Примечание. Прочерк означает малое количество фракции.

ных исследований в Дубне. Возможности метода для растительных образцов и пределы обнаружения отдельных элементов оценены в работе [25]. Групповой и фракционный состав органического вещества торфа выполнен по полной методике Пономаревой, Николаевой [20] в лаборатории лесного почвоведения Института леса СО РАН.

Объектом исследования послужило глубоко-залежное болото грунтового питания в северной части междуречья Оби и Томи - слаборасчлененной волнисто-холмистой равнине с высокой заболоченностью (>25%). Изучаемое болото (Клюквенное) площадью более 1 тыс. га относится к числу самых крупных осоково-гипновых болот водораздела. В настоящее время болото слабо осушено сетью открытых каналов. Современный растительный покров представлен разнообразными лесными формациями. Исследования выполнены в центральной, самой глубокой части торфяного массива (около 8 м), характеризующей наиболее длительный временной отрезок голоцена.

Образцы торфа на химический анализ в пределах почвенного (торфогенного) слоя 0-50 см отбирались по генетическим горизонтам: подстилка (0-4 см); ожелезненный торф (4-10 см); хорошо разложившийся торф зернисто-ореховатой структуры (10-20 см); менее разложившийся торф с зачатками структурных отдельностей, видимых в ненарушенном состоянии (20-30 см); слабо разложившийся торф с элементами ореховатой структуры, видимой при нарушении сложения (30-40 см); слабо разложившийся торф

глыбистой структуры (40-50 см). В нижележащей толще и суглинке, подстилающем ложе болота, образцы отбирались буром сплошной колонкой через каждые 50 см.

Торфяная залежь характеризуется нормальной зольностью 7-12%. Она повышается до 39% только на окраинных участках болота в сильно ожелезненных слоях 0-10(15) см благодаря гидрхимической специализации низинных торфяников [11]. Реакция среды - слабокислая (рН 5.8-6.6) по всему профилю торфяной залежи. Степень разложения торфа в зависимости от ботанического состава и глубины залегания варьирует в пределах 26-45%. Влажность почвенного (торфогенного) слоя в течение тепло периода года изменяется от 330 до 600% (на сухую навеску). Влажность инертной толщи (за пределами колебания почвенно-грунтовых вод) является достаточно устойчивой величиной и равняется в среднем 900%. Почвенно-грунтовые воды, питающие болото, относятся к гидрокарбонатно-кальциевым и обогащены растворенным органическим веществом гумусовой природы (47-50 мг/л) [7, 15]. Реакция среды - слабокислая (рН 6.1-6.9). Насыщенность поверхностных вод кислородом - низкая (1.7-3.3 мг/л).

Групповой и фракционный состав органического вещества торфяной залежи изучен в пределах стратиграфической колонки мощностью 250 см (табл. 1). Установлено, что органическое вещество характеризуется преобладанием специфических гумусовых соединений. Максимум содержания приурочен к слою

(0-20 см) - биологически активной зоне современного почвообразования. В составе гумусовых веществ доминируют соединения фракций 1 и 3. В торфогенном (почвенном) слое они содержатся приблизительно в равном количестве или преобладает фракция 1. С глубиной концентрация гумусовых веществ фракции 3 существенно возрастает. Отношение $C_{0.02\text{N.NaOH}}/C_{0.1\text{N.NaOH}}$ равно 0.44-0.94 в почвенном слое, вниз по профилю увеличивается до 1.67-2.33. За пределами верхних 40 см оно остается практически стабильным, варьируя в пределах 1.82-2.32. Поэтому в глубинных пластах залежи содержание гумусовых веществ фракции 3 по сравнению с фракцией 1 выше приблизительно в 2 раза.

В составе гумусовых компонентов низинного торфа преобладают гуминовые кислоты. Отношение $C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$, равно 1.27-1.74 в торфогенном слое, с глубиной расширяется до 1.87-2.82. Это обусловлено тем, что фракция 3 гумуса, содержание которой возрастает вниз по профилю, характеризуется более выраженным гуматным составом. Отношение $C_{\text{гк}}/C_{\text{фк}}$ варьирует здесь от 2.0 до 3.75. В составе гумуса фракции 1 этот показатель составляет 0.74-1.89.

Установлено [7], что гуминовые кислоты фракции 1 по сравнению с фракцией 3 содержат большее количество карбоксильных и амидных групп; и меньшее или равное гидроксильных и аминных. Относительно фракции 3 они характеризуются менее развитыми алифатическими фрагментами, сильнее насыщены минеральными элементами и более гидрофильны.

В составе веществ, гидролизующихся кислотой, преобладают гемицеллюлозы (1 н. H_2SO_4). Их количество обнаруживает определенную тенденцию к повышению по мере заглупления пласта, наиболее выраженную за пределами 80 см. Количество липидов (воско-смолы, битумы) слабо варьирует в пределах стратиграфической колонки. Минимум обнаруживается в нижних анализируемых пластах (150-250 см), максимум - в лесной подстилке (0-4 см). Содержание негидролизуемого остатка (гумина) последовательно возрастает с глубиной торфяной залежи. Гумин имеет сложный состав и, помимо лигнина, включает высокомолекулярные продукты гумификации растительных тканей [1].

Сидерофильные металлы группы железа. Содержание элементов в профиле низинного торфяника за период болотообразования в голоцене представлено в табл. 2. Распределение металлов в толще залежи не противоречит нормальному закону (табл. 3), что позволяет их среднеарифметические показатели принять в качестве фона торфяника.

Фоновое содержание элементов в пределах стратиграфической колонки составляет Fe

(6657 мг/кг) > Mn (461) > № (2.4) = Co (2.2) > Cr (1.5 мг/кг). Варьирование по профилю Fe, Mn, Ni - значительное ($C_v > 25\%$), Co - среднее ($C_v = 22.7\%$) (оценка по: [14]). Cr обнаруживается только в отдельных слоях торфяной залежи, поэтому особенности его миграции в ходе торфонакопления в дальнейшем подробно не обсуждаются.

Меру рассеяния элементов в экосистемах болот рассчитывали относительно кларков осадочных пород-глин (Турекьян, Ведеполь, 1961 [цит. по: [18]]), руководствуясь тем, что болота формируются именно на осадочных породах. Наиболее рассеян в толще залежи Cr (кларк рассеяния 59.2), затем следует Ni (28.3), почти в равной мере - Fe и Co (7.1 и 8.6), меньше других - Mn (1.8). При нормировании по региональному фону распределения элементов в минеральных гидроморфных почвах [21] степень рассеяния Co и Ni несколько снижается, Mn остается без изменения.

Для характеристики биогеохимических особенностей формирования зольного состава торфа использовали отношение средней концентрации элемента в профиле торфяника к его содержанию в подстилающей породе, обозначив это соотношение как торфо-литологический коэффициент (КТЛ). Коэффициент комплексно отражает влияние гидрохимического фона, литолого-геохимических условий залегания болота, а также избирательной способности растений-торфообразователей на уровень аккумуляции зольных элементов. Приняли, что $\text{КТЛ} > 1$ указывает на то, что элемент накапливается в болотной экосистеме, < 1 - только захватывается. В результате расчетов получен следующий ряд: Mn (0.97) > Fe (0.72) > Ni (0.34) = Co (0.34) > Cr (0.07). Отсюда следует, что элементы не "накапливаются", а лишь "захватываются" болотными экосистемами. Наиболее высоким уровнем "захвата" характеризуются Mn и Fe, самым низким - Cr.

Таким образом, кларки рассеяния элементов и КТЛ характеризуют сходную тенденцию уровней накопления сидерофильных металлов в профиле залежи. Полученные результаты согласуются с оценкой степени концентрации микроэлементов в низинных торфяных почвах нечерноземной зоны европейской части России [24].

Все элементы группы Fe тесно коррелируют между собой (табл. 4), что отражает сходную направленность биогеохимической миграции элементов в ходе торфогенеза. Наряду с биологическими факторами, большую роль в их геохимии благодаря разновалентности играют щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия [18]. Поэтому распределение Fe по профилю залежи дифференцировали, согласуя с окислительно-восстановительным состоянием торфяных почв [5, 8, 26]. Руководствовались тем, что Fe - главный элемент-индикатор окислитель-

Таблица 2. Содержание химических элементов в профиле глубоководного низинного торфяника, мг/кг

Глубина, см	Индекс горизонта*	Сидерофильные металлы группы Fe					Литофильные и сидерофильные элементы с переменной валентностью, образующие и катионы, и анионы					
		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ti	V	Mo	Ta	W	U
0-4	A0	6.5	960	2400	1.6	1.2	-	11	0.48	0.012	0.56	0.35
4-10	T1fe	-	180	13000	2.7	2.1	-	10	1.4	0.011	-	0.073
10-20	T2	-	220	6100	1.7	2.6	-	5.1	1.2	0.012	-	0.28
20-30	T3	3.5	300	5400	1.5	1.8	4	6.4	1.8	0.01	-	0.13
30-40	T4	4.3	310	5300	2	2.1	-	4.3	1.3	0.02	0.58	0.13
40-50	T5	-	300	5100	1.6	2.1	-	3	1.3	0.018	-	0.085
50-80	T6	-	330	5400	2	2.3	-	3.7	1.3	0.016	-	0.12
80-100	T7	3.6	410	6500	2.2	2.7	-	2.6	1.8	0.013	-	0.14
100-150	T8	-	460	6800	2.4	3.4	-	5	4.7	-	-	0.16
150-200	T9	4.6	450	6200	2.1	3.6	-	4.2	3.1	0.01	-	0.22
200-250	T10	-	610	7800	2.3	4.6	280	6.7	3	0.03	-	0.37
250-300	T11	-	550	6500	2.1	3.3	-	5.8	2.3	-	-	0.34
300-350	T12	4.6	570	5700	1.8	2.1	-	5.6	2.3	-	-	0.42
350-400	T13	-	430	5700	1.9	3.7	-	6.2	4.9	-	-	0.56
400-450	T14	-	450	6200	2.3	2.8	-	3.7	3.4	-	-	0.23
450-500	T15	-	430	7000	2.6	2.4	-	4.2	4.4	0.057	-	0.24
500-550	T16	-	550	7200	2.4	2.8	410	3.8	1.3	0.015	-	0.27
550-600	T17	-	500	7200	2.8	1.9	-	3.7	8.8	-	0.89	0.63
600-650	T18	-	670	10000	3.7	2.1	-	-	25	-	-	0.25
650-700	T19	4.9	490	7100	2.5	1.3	-	-	12	0.024	-	0.34
700-750	T20	-	520	7200	2.1	-	5.9	5	9.1	-	-	10
750-800	Cgt	30	270	12000	9.5	7.1	240	39	5.1	0.15	-	9
800-840	Cg	14	680	6300	3.6	-	540	84	-	0.11	-	0.87

* A0 – лесная подстилка, T1fe – ожезненный торф, C^{gt} – оглеенный суглинок (с включением растений-торфообразователей), подстилающий торфяную залежь, Cg – оглеенный суглинок, прочерк – ниже порога обнаружения.

но-восстановительной зональности всех биосферных систем [19]. Используя показатели ошибок среднего арифметического, обозначили границы варьирования элемента в пределах фонового содержания. В итоге выявлен ряд зон, отражающих специфику биогеохимической миграции сидерофильных элементов в процессе торфонакопления (рис. 1, А).

Юх – зона активной аккумуляции элемента преимущественно в окислительной обстановке поверхностных слоев (окислительный барьер), ПОх-Red – зона обеднения залежи в перемежающихся окислительно-восстановительных условиях, IIIRed1 – максимально приближенная к фоновому содержанию толща в режиме устойчивого анаэробнозиса, IVRed2 – зона обогащения торфяника в резко восстановительной обстановке.

Зона активной аккумуляции – самая маломощная, составляющая верхние 10 см. В подстилке (0–

4 см) выявлена максимальная за всю историю болота концентрация по сравнению с фоном Cr и Mn, а в гор. 4–10 см – в 4.3, 1.9 и 2 раза выше их кларков, соответственно. В меньшей мере поверхностный слой обогащен Co – в 1.2 раза. Вместе с тем содержание элементов в зоне новейшего торфообразования значительно ниже их кларков в осадочных породах: Cr – в 14 раз, Fe – в 3.6, Co – в 70. Только содержание Mn на 13% превышает кларк. Однако Mn отнесен к III классу опасности и его количество в 1.6 раза ниже предельно допустимой концентрации в отношении фитотоксичности – 1500 мг/кг [17]. Заметного накопления Ni в условиях окислительной среды не наблюдается.

Зона обеднения залежи элементами группы Fe залегает ниже окислительного барьера до глубины 80–100 см. Количество Fe, Co, Ni составляет в среднем 80–82% от фона торфяника, Mn – 64%. Снижение содержания ТМ обусловлено ухудше-

Таблица 3. Статистические оценки распределения химических элементов в профиле глубоководного низинного торфяника

Статистические параметры	Сидерофильные металлы группы Fe					Литофильные и сидерофильные элементы с переменной валентностью, образующие и катионы, и анионы					
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ti	V	Mo	Ta	W	U
Среднее арифметическое, мг/кг	1.52	461	6657	2.2	2.42	33.3	4.76	4.52	0.012	0.097	0.73
Медиана, мг/кг	0	450	6500	2.1	2.3	0	4.3	2.3	0.011	0	0.25
Мода, мг/кг	0	300	7200	2.1	2.1	0	3.7	1.3	0	0	0.34
Среднее геометрическое, мг/кг	-	432	6373	2.15	-	-	-	2.83	-	-	0.27
Стандартное отклонение	-	170.6	2026	0.50	0.99	-	2.60	5.58	0.014	-	2.13
Ошибка среднего арифметического	-	37.2	442	0.11	0.22	-	0.57	1.22	0.003	-	0.46
Минимум, мг/кг	0	180	2400	1.5	0	0	0	0.48	0	0	0.073
Максимум, мг/кг	6.5	960	13000	3.7	4.6	410	11	25	0.057	0.89	10
Коэффициент асимметрии	-	0.98	1.36	1.2	-0.13	-	0.52	2.81	1.87	-	4.54
Нормированный коэффициент асимметрии	-	1.84	2.55	2.24	-0.24	-	0.98	5.25	3.49	-	8.50
Коэффициент эксцесса	-	2.58	4.87	2.73	1.17	-	1.46	9.06	4.93	-	20.77
Нормированный коэффициент эксцесса	-	2.41	4.55	2.55	1.09	-	1.36	8.47	4.61	-	19.42
Коэффициент вариации, %	-	36.9	30.4	22.7	41.0	-	54.6	123.4	116.6	-	292

Примечание. Прочерк – величина не определялась.

Таблица 4. Коэффициенты корреляции содержания металлов в профиле глубоководного торфяника низинного типа

Элементы	Fe	Mn	Co	Ni	V	Mo	U	Mg	Ca	Sr
V	0.64	-	-	0.79	1.0	-	0.76	0.78	0.48	0.77
Mn	0.81	1.0	0.84	0.73	-	0.56	0.59	0.42	0.66	0.63
Fe	1.0	0.81	0.71	0.84	0.64	0.44	0.88	0.80	0.86	0.85
Co	0.71	0.84	1.0	0.53	-	0.55	0.55	-	0.71	0.59
Ni	0.84	0.73	0.53	1.0	0.79	0.61	0.82	0.70	0.67	0.86
Mo	0.44	0.56	0.55	0.61	-	1.0	0.44	-	0.49	0.62
U	0.88	0.59	0.55	0.82	0.76	0.44	1.0	0.89	0.87	0.92

Примечание. Прочерк – статистически значимые связи отсутствуют; критические значения коэффициента корреляции: 0.53 ($\alpha_{0.01}$); 0.42 ($\alpha_{0.05}$).

нием условий аэрации: элементы инертны в окислительной обстановке и подвижны в глеевой. Наиболее наглядно поведение Mn, которое четко индицирует смену окислительной обстановки верхних 10 см на слабоокислительную в пределах метровой толщи. Показано, что среди многих элементов Mn является наиболее показательным

индикатором окислительно-восстановительной зональности в пределах окислительной среды [19].

Зона максимального приближения к фоновому содержанию элементов охватывает толщу 100–450 см у Co; 100–500 – Mn; 100–550 см у Fe; то есть практически совпадает. Примерно в этих же

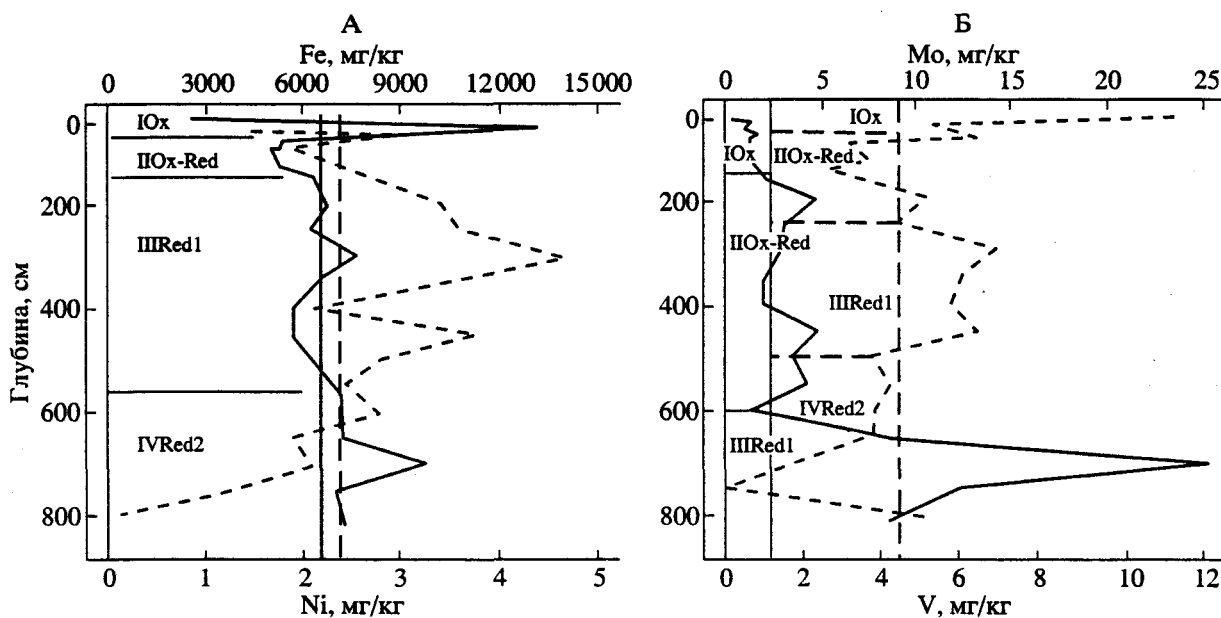


Рис. 1. Распределение Fe и Ni (А), Мо и V (Б) в профиле торфяника низинного типа. Условные обозначения: прямая линия – Fe и Мо, пунктирная – Ni и V, вертикальные линии – фоновое содержание элементов.

границах (80–600 см) обнаруживается повышенное количество Ni с максимумом в слое 200–250 см (в 1.9 раза выше относительно фона). Однако тренд биогеохимической миграции элементов в основном совпадает, что отражает определенный уровень восстановительной среды в пределах рассматриваемой зоны.

Глубинная зона торфяника 450(550)–750 см обогащена Fe, Co, Mn. Наиболее высокие концентрации (1.5–1.7 раза выше фона) выявлены в слое 600–650 см. Ni придонные слои (600–750 см), напротив, обеднены.

Обогащение придонных слоев залежи Fe, Mn, Co обусловлено, вероятно, тем, что в резко восстановительных условиях элементы активно переходят в дивалентное состояние. Наличие подвижного Fe и неограниченный резерв карбонатных ионов в пресноводных низинных торфяниках изначально обуславливают преимущественно сидеритовый состав их внутризалежной минерализации [11]. Оптимальным для выпадения сидерита в болотной среде является pH 6.4–6.8, что полностью соответствует физико-химической обстановке изучаемого болота. Косвенно о значении карбонатного равновесия в аккумуляции закисных форм свидетельствуют достоверные коэффициенты корреляции со щелочно-земельными металлами (табл. 4). Известно, что катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} по свойствам близки к Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , дифференциация которых в биосфере тесно связана с карбонатным равновесием [18].

Таким образом, среди элементов группы Fe биогеохимическая миграция Ni в ходе болотообразования наиболее своеобразна. Отсутствуют

выраженные аккумуляции элемента в зоне окислительного барьера, равно как и в резко восстановительной обстановке придонных слоев. Выше фоновых показателей Ni обнаруживается в режиме устойчивого анаэробнозиса срединной толщи.

Наряду с окислительно-восстановительным состоянием профиля торфяной залежи, важнейшим фактором перераспределения элементов в слое 0–250 см являются гумусовые соединения. Взаимодействие гумусовых кислот с поливалентными металлами определяется, как известно, соотношением реагирующих компонентов. Чем это соотношение шире, тем подвижнее система. Так, концентрация 12–20 мг Fe_2O_3 на 1 г углерода создает в торфяных почвах благоприятные предпосылки для начала взаимной коагуляции и осаждения [6]. Выявлена определяющая роль в этом процессе качественного состава гумуса.

В результате обработки экспериментальных данных в модуле “Множественная регрессия” стандартного пакета программ STATISTICA получен ряд регрессионных уравнений:

$$Fe = -5327.5 - 1346.9I + 6714.1\Phi K - 1a - 812.9\Phi K - 1 + 444.4(\Sigma GK + \Sigma \Phi K) \quad (1)$$

$$R^2 = 0.94 \quad F = 26.0 \quad p < 0.0006 \quad \delta = 778.3$$

$$Mn = 1842.6 - 214.0GK - 1 - 101.0GK - 2 - 117.8Gz + 530.0Cz - 40.8Gn \quad (2)$$

$$R^2 = 0.94 \quad F = 17.3 \quad p < 0.003 \quad \delta = 72.0$$

$$\text{Co} = -0.84 - 0.48\text{Л} - 0.20\text{ГК-1} - 0.59\text{ГК-2} + 0.26\text{ГК-3} - 0.56\text{ФК-3} + 0.59\text{ΣФК} \quad (3)$$

$$R^2 = 0.96 \quad F = 18.9 \quad p < 0.007 \quad \delta = 0.11$$

$$\text{Ni} = -3.25 - 0.28\text{ГК-3} + 0.34\text{ΣГК} + 0.18\text{Гн} \quad (4)$$

$$R^2 = 0.81 \quad F = 9.8 \quad p < 0.007 \quad \delta = 0.5,$$

где Fe, Mn, Co, Ni – содержание ТМ, мг/кг; органические компоненты: Л – липиды, Гц – гемицеллюлозы, Ц – целлюлоза, Гн – гумин (нерастворимый остаток), %; ГК и ФК с цифровыми индексами – гуминовые и фульвокислоты различных фракций, %; R^2 – коэффициент множественной детерминации; F – критерий Фишера; p – уровень значимости; δ – стандартная ошибка оценки, мг/кг.

Рассчитанные индексы детерминации свидетельствуют о сильном влиянии состава органического вещества торфа на содержание ТМ в профиле залежи. Модели на 81–96% объясняют разброс значений зависимой переменной относительно среднего. Данные по F -критерию и уровню значимости показывают, что построенные регрессии высоко значимы. Необходимо подчеркнуть, что оценка функций отклика посредством полученных моделей корректна в пределах значений аргументов, представленных в табл. 1.

Биогеохимическая миграция Fe, согласно уравнения (1), линейно положительно сопряжена с содержанием гумусовых кислот ($\Sigma\text{ГК} + \Sigma\text{ФК}$) и фульвокислот 1а, отрицательно – с распределением по профилю торфяника липидов и фульвокислот фракции 1. Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии показывает, что наибольшее влияние на предсказание концентрации Fe имеют фульвокислоты фракции 1а (t – критерий Стьюдента равен 5.57) и гумусовые кислоты (t равен 3.54).

В соответствии с (2), концентрация Mn положительно связана с содержанием целлюлозы. Отрицательную обусловленность Mn обнаруживает с накоплением гуминовых кислот фракций 1, гемицеллюлоз и гумина. Наибольший вклад в детерминацию вносят гуминовые кислоты фракции ($t = -6.15$) и гумин ($t = -5.60$). Итоги парного регрессионного анализа показывают, что 78.5% вариации Mn в ходе торфогенеза не связано с накоплением гумуса в целом ($\Sigma\text{ГК} + \Sigma\text{ФК}$).

Такие результаты характеризуют преимущественно анионогенные свойства Mn в условиях еврофного бота. Установлено [19], что на границе окислительной и восстановительной обстановок Mn окисляется до (Mn^{+3} , Mn^{+4}) и осаждается на кислородном барьере в виде отрицательно заряженных гидроксидов. Они служат сорбционным геохимическим барьером для ТМ, мигрирующих в основном в катионной форме. Свидетельством тому высокая корреляция Mn с Fe, Co, Ni и други-

ми металлами (табл. 4). Положительная сопряженность Mn с количеством целлюлозы отражает его высокую биофильность. Показано, что Mn занимает обычно первое место в рядах биологического поглощения микроэлементов растениями гумидных лесных ландшафтов [19]. Таким образом, радиальная биогеохимическая дифференциация Mn в ходе болотообразования определяется главным образом спецификой биогенной аккумуляции растений-торфообразователей и кислородным геохимическим барьером. Влияние гумусовых соединений на сорбцию Mn не установлено.

Согласно уравнению (3), дифференциация Co в процессе торфонакопления положительно линейно обусловлена содержанием фракции 3 гуминовых кислот и суммой фульвокислот, отрицательно – распределением по профилю гуминовых кислот 1 и 2 фракций, а также фульвокислот фракции 3. Наименьшее влияние при этом оказывает содержание гуминовых кислот фракции 1 ($t = -3.49$). Уровень значимости остальных факторов намного выше – $t = 5.35$ – (-6.25).

Содержание Ni в пределах стратиграфической колонки положительно связано с суммой гуминовых кислот и гумином, отрицательно – с количеством гуминовых кислот фракции 3 (уравнение (4)). Наиболее значимое влияние на концентрацию Ni в ходе болотообразования оказывает распределение по профилю торфяной залежи гумина ($t = 4.54$).

Литофильные и сидерофильные элементы с переменной валентностью, образующие и катионы, и анионы. Распределение Mo, Ta, U по профилю торфяной залежи, судя по статистическим оценкам, существенно отклонено от нормального. В соответствии с методами непараметрической статистики в качестве максимально правдоподобной средней приняты медиану [2]. Распределение V по стратиграфической колонке приближается к нормальному, поэтому фон данного элемента характеризует среднее арифметическое.

Фоновое содержание элементов составляет: $V - 4.8 \text{ мг/кг} > \text{Mo} - 2.3 > U - 0.25 > \text{Ta} - 0.011 \text{ мг/кг}$. Ti и W выявлены лишь в отдельных пластах залежи, поэтому особенности их биогеохимической миграции в ходе торфонакопления подробно не обсуждаются.

Наиболее рассеяны в толще торфяника Ti и W, судя по единичным слоям обнаружения. Далее следует Ta (кларк рассеяния 72.7), V (30.2) и U (14.8). Наименее рассеян Mo – 1.1. Такой вывод согласуется с особенностями миграции элемента в биосфере: его высокой биофильностью и способностью накапливаться в гумусовых горизонтах почв и органогенных породах – углях, углестых сланцах и т.д. [12, 22, 23]. В торфах европейской части России содержание Mo местами даже

превышает кларк [13]. КТЛ, отражающие региональные особенности биогеохимического поглощения низинными торфяниками ТМ, соответствуют приведенным оценкам. Для V, U и Та они составляют 0.05–0.08 и указывают на то, что элементы очень слабо захватываются болотными экосистемами. Уровень захвата Мо на порядок выше (0.90), то есть протекает сравнительно интенсивно.

На распределение V, Мо, Та, U в профиле торфяника существенное влияние оказывают окислительно-восстановительные условия среды.

Согласно рис. 1,Б, самые высокие аккумуляции Мо фиксируются в условиях резко восстановительной среды (зона IV) придонных слоев залежи (750–550 см). Среднее содержание элемента составляет здесь 13.7 мг/кг, что в 6 раз выше фоновых показателей. В пределах 550–100 см (зона III) при относительно невысокой флуктуации количество Мо уменьшается до 3.3 мг/кг. В перемежающихся окислительно-восстановительных условиях верхних 4–100 см (зона II) содержание Мо снижается до 1.3 мг/кг и составляет всего 0.57 фона. Наименьшее количество элемента за всю историю развития болота (0.48 мг/кг) обнаружено в подстилке (0–4 см), которая хорошо аэрируется в течение большего периода года. Сходные закономерности распределения Мо в связи с глубиной залегания торфов обнаружены в болотах Карелии [16]. Таким образом, дифференцированные уровни аккумуляции Мо, благодаря его инертности в восстановительной обстановке и подвижности в окислительной, несут четкую информацию о глубине проявления процессов в профиле торфяных болот.

Аналогично в ходе торфогенеза поведение U, что закономерно. В биосфере, подобно Мо, он очень слабо мигрирует в условиях резко восстановительной среды и осаждается на восстановительных барьерах [19]. Поэтому наиболее выраженные концентрации U приурочены к придонным слоям залежи (550–750 см). Они в 11 раз превышают фон торфяника, составляя в среднем 2.8 мг/кг. В вышележащей толще (550–200 см) содержание U уже на порядок ниже (0.31 мг/кг), но еще в 1.2 раза выше фона. Наиболее близкая к поверхности зона 200–4 см обеднена U – 0.15 мг/кг или 0.6 фона торфяника.

Та обнаруживается лишь в отдельных пластах торфяной залежи, но его содержание проявляет сходную закономерность увеличиваться с глубиной.

Более своеобразно в ходе торфогенеза поведение V, вероятно, благодаря поливалентности (+2, +3, +4, +5). В профиле залежи выделяются следующие характерные зоны распределения элемента (рис. 1,Б). Верхняя (I) 0–30 см – повышенной аккумуляции в 2.4 раза относительно фона тор-

фяника. Зона II (30–200 см) – обеднения: 3.8 мг/кг (0.88 фона). Зона III (200–400 см) – относительно обогащения: 6.1 мг/кг (1.4 фона). Зона IV (450–750 см) – выщелачивания: 2.9 мг/кг (0.67 фона). Наибольшее рассеивание V в придонных слоях залежи связано, на наш взгляд, с бедностью почвенно-грунтовых вод, питающих болото, из-за малоподвижности V в кислых и нейтральных водах гумидных ландшафтов [19].

Самые высокие накопления V (10–11 мг/кг) за всю историю развития болотного массива обнаружены в зоне новейшего торфообразования (0–10 см). Вероятнее всего, они обусловлены техногенными нагрузками. Если принять интенсивность торфонакопления на изучаемом (Клюквенном) болоте, равную 1.4 мм/год [9], то легко подсчитать, что возраст слоя аккумуляции составляет немногим более 70 лет и соответствует периоду активных антропогенных нагрузок на естественные экосистемы. Сопоставим эти данные с фактором техногенного обогащения (техногенная эмиссия/природная эмиссия) [3]. На основании сравнительно высокого фактора мобилизации: Mo (45) > Ni (3.5) > V (3.2) > Cr (1.6) > Co (0.7) > Mn (0.5) [10, 3], допускаем привнос V в торфяные болота с аэрозольными выпадениями. Показано, что главными источниками поступления V в экосистемы являются химикаты, пестициды, атмосферные выпадения, шлаки и угольная пыль [3]. Локальный техногенный поток именно V вполне реален в связи с близостью Кузбасского каменноугольного бассейна. Установлено, что при сжигании угля высвобождается огромное количество V – в 400 раз больше (для сравнения – Мо в 35, Cr – в 20 раз), чем выносятся речным стоком [18].

Связь содержания V, Мо, U и органических компонентов торфа по профилю залежи 0–250 см оценена методом множественного регрессионного анализа:

$$V = 15.5 + 0.58\Phi K - 1 - 0.62\Sigma Г K \quad (5)$$

$$R^2 = 0.79 \quad F = 15.3 \quad p < 0.0018 \quad \delta = 1.38$$

$$Mo = 2.40 + 0.20\Sigma Г K - 0.63Г_n + 0.02Г_n^2 - 0.70Г K - 2 \quad (6)$$

$$R^2 = 0.83 \quad F = 7.4 \quad p < 0.016 \quad \delta = 0.63$$

$$U = -0.22 - 0.79Л + 0.24Л^2 - 0.09Г_n + 0.003Г_n^2 + 0.26(\Sigma Г K + \Sigma \Phi K) - 0.004(\Sigma Г K + \Sigma \Phi K)^2 \quad (7)$$

$$R^2 = 0.88 \quad F = 4.8 \quad p < 0.07 \quad \delta = 0.06$$

Согласно уравнений, дифференциация V, Мо, U в пределах изучаемой толщи на 79–88% детерминирована содержанием различных групп и фракций органического вещества торфа. Данные по F-критерию и уровню значимости показывают, что построенные регрессии высоко значимы.

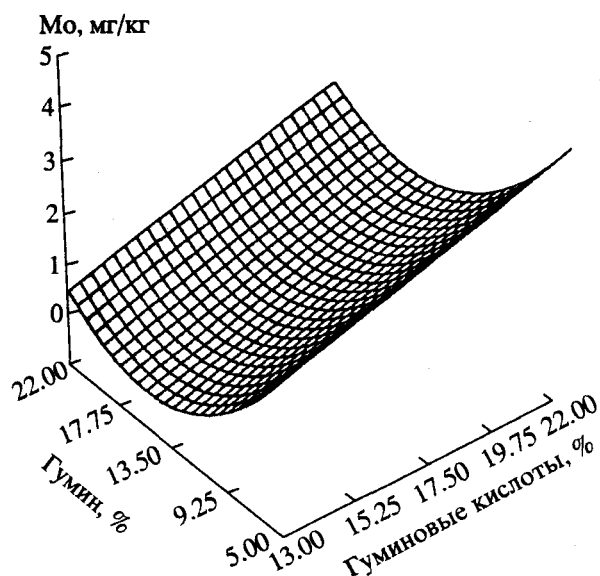


Рис. 2. Регрессионная связь содержания Mo, группы гуминовых кислот (Σ ГК) и гумина (нерастворимого остатка) в профиле низинного торфяника.

Распределение V в пределах стратиграфической колонки линейно положительно связано с фульвокислотами фракции 1 и отрицательно с Σ ГК уравнение 5).

Аккумуляция Mo положительно линейно сопряжена с поведением группы гуминовых кислот в целом, отрицательно – с фракцией ГК-2 (уравнение (6)). Связь Mo с гумином носит нелинейный характер. По мере накопления гумина с 5 до 13% количество Mo снижается, последующий рост содержания гумина сопровождается аккумуляцией Mo (рис. 2).

Дифференциация U в ходе торфогенеза нелинейно связана с распределением липидов (битумов), гумусовых кислот (Σ ГК + Σ ФК) и гумина (уравнение (7)). Максимум концентрации U наблюдается при содержании гумусовых кислот 31–33%, минимум U соответствует содержанию гумина 13% и липидов 4% (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности аккумуляции и распределения Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в профиле глубоководного низинного торфяника в ходе болотообразования за длительный временной отрезок голоцена. По данным кларков рассеивания и торфо-литологических коэффициентов выявлена сходная направленность биогеохимического поглощения ТМ. Наиболее рассеян в толще торфяника Ti и W. Слабо в процессе болотообразования захватываются Cr, V, U, Ta, относительно выше – Ni, Co. Более всех аккумулируются Fe, No, Mn, что соответствует высокой в

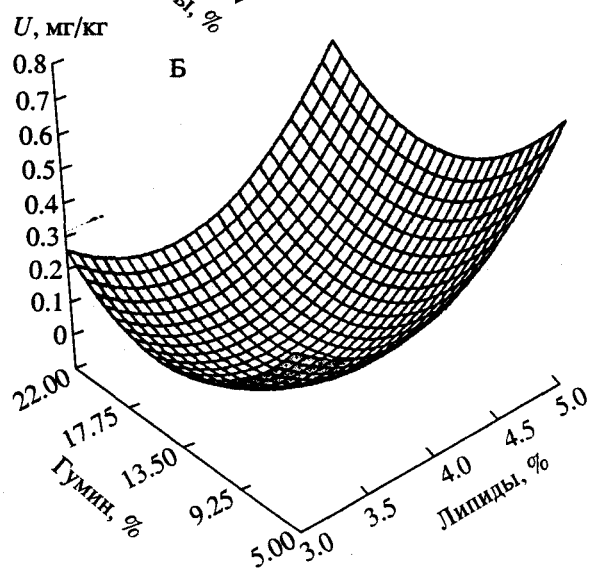
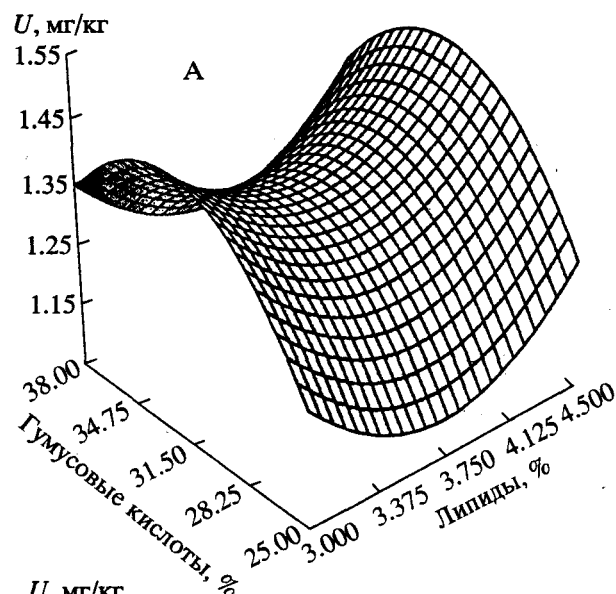


Рис. 3. Регрессионная связь содержания U с группами органического вещества торфа в профиле низинного торфяника: А – липиды и гумусовые кислоты (Σ ГК и Σ ФК); Б – липиды и гумин.

целом биофильности Mn, Mo и типоморфности Fe в условиях болот.

2. Наряду с гидрогеохимической обстановкой и избирательной способностью болотных растений к поглощению ТМ, их миграция в ходе торфогенеза определяется окислительно-восстановительной зональностью торфяной залежи, а также качеством гумусовых сорбционных барьеров.

5. Гетерогенная природа гумусовых компонентов обеспечивает селективный характер взаимодействия с тяжелыми металлами. В пределах толщи 0–250 см группа гуминовых кислот (1ГК) осаждают Ni, Mo, фракция 3 гуминовых кислот – Co, группа фульвокислот (Σ ФК), фракция 1 и 1а фульвокислот – Co, V, Fe, соответственно. Гуму-

совые кислоты в целом (ЗТК и £ФК) положительно связаны с Fe. Гумин оказывает наиболее значимое влияние на концентрацию №. Дифференциация содержания U, связанная с распределением липидов, гумусовых кислот и гумина, носит более сложный характер. Влияние гумусовых соединений на сорбцию Мл не установлено.

4. Биогеохимическая миграция элементов в ходе торфогенеза, благодаря способности менять валентность и образовывать соединения различной окисленности и растворимости, четко дифференцирует окислительно-восстановительные стадии эволюции болотной экосистемы, а также глубину проявления процессов в пределах окислительной или восстановительной среды. Наиболее показательно в качестве индикатора окислительно-восстановительной зональности на общем окислительном фоне поведение Мл, на общем восстановительном фоне - U. Универсальное значение имеет Mo, перераспределение которого по профилю торфяной залежи четко дифференцирует окислительно-восстановительную обстановку как в пределах окислительной, так и восстановительной среды.

6. В междуречье Оби и Томи не выявлено антропогенной деградации болотных экосистем евтрофного типа. Есть основание говорить о существовании потенциальной опасности загрязнения: междуречье относится к числу интенсивно осваиваемых территорий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бамбалов Н.Н. Состав негидролизующего остатка торфяных почв // Почвоведение. 1994. № 8. С. 41-45.
2. Благовещенский Ю.Н., Самсонова В.П., Дмитриев Е.Л. Непараметрические методы в почвенных исследованиях. М.: Наука, 1987. 96 с.
3. Глазовская М.Л. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М. Изд-во МГУ: 1997. 102 с.
4. Ефремова Т.Т. Структурообразование в торфяных почвах. Новосибирск: Наука, 1992. 191 с.
5. Ефремова Т.Т. Регрессионный анализ окислительно-восстановительного и гидротермического режимов осушенных почв // Почвоведение. 1978. №10. С. 109-117.
6. Ефремова Т.Т. Структурообразование в торфяных почвах. Новосибирск: Наука, 1992. 191 с.
7. Ефремова Т.Т. Формирование почв при естественном облесении осушенных болот. Новосибирск: Наука, 1975. 126 с.
8. Ефремова Т.Т., Меленшьева Н.В. Использование хроматографа "Газохром-3101" для определения кислорода в почвенном воздухе и оценка условий аэрации // Изв. СО АН СССР. Сер. биол., 1984. Вып. 2. С. 71-76.
9. Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Миронычева-Токарева Н.П., Тишлянова А.Л. Биологическая продуктивность и почвы болот южного Васюганья // Сибирский экологический журнал. 1994. Т. 1. № 3. С. 253-269.
10. Кабата-Пендиас А., Пендиас Р. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 436 с.
11. Ковалев В.А. Болотные минералого-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 1985. 327 с.
12. Ковда В.Л. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
13. Крештапова В.Н. Методические рекомендации по оценке содержания микроэлементов в торфяных месторождениях Европейской части РСФСР. М., 1974. 200 с.
14. Лакин Г.Ф. Биометрия. М.: Высшая школа, 1990. 352 с.
15. Мелентьева Н.В. Химический состав вод лесных болот // Гидроморфные лесо-болотные комплексы. Красноярск: ИЛИД, 1986. С. 50-62.
16. Методы исследований болотных экосистем таежной зоны. Л.: Наука, 1991. 128 с.
17. Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
18. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
19. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
20. Пономарева В.В., Николаева Т.А. К методике изучения органического вещества в торфяно-болотных почвах // Современные почвенные процессы в лесной зоне Европейской части СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 170-204.
21. Росляков Н.А., Ковалев В.П., Сухоруков Ф.В. и др. Экогеохимия Западной Сибири. Тяжелые металлы и радионуклиды. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦОИГГМ, 1996. 248 с.
22. Щербаков Ю.Г. Геохимические свойства и распределение элементов в породах // Геология и геофизика, 1995. Т. 36. № 2. С. 80-91.
23. Юдович Я.Ю. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 264 с.
24. Kreshtapova V.V. Trace elements in peat soils and peat landscapes of the European Russia. М.: Rossel' khozizdat, 1993. 148 pp.
25. Nazarov V.M., Frontasyeva M.V., Peresedov V.F., Chinnazeva V.P., Ostronayva T.M., Gundorina S.F., Kikonov V.V. Resonance neutrons for determination of elemental content of moss, lichen and pine needles in atmospheric deposition monitoring // Y. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1995. V. 192. № 2. P. 229-238.
26. Yefremova T.T., Yefremov S.P. Oxidation and reduction potential of peat soils in forest-bog ecosystems of Western Siberia // 10th International Peat Congress. Bremen, Germany, 1996. P. 99.