

УДК 550.4:552.577.2+551.510.42

СВИДЕТЕЛЬСТВА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В АТМОСФЕРЕ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕРХОВОГО ТОРФЯНИКА

© 2004 г. В. М. Гавшин, В. А. Бобров, Ф. В. Сухоруков,
В. В. Будашкина, М. С. Мельгунов

Представлено академиком А.П. Лисицыным 04.02.2004 г.

Поступило 11.02.2004 г.

Исследование потоков вещества из атмосферы на земную поверхность особенно интенсивно развивается со второй половины XX в. Наряду с прямыми количественными определениями потоков атмосферной взвеси на водное зеркало и почвенный покров изучается динамика их изменения в геологическом времени, зафиксированная в составе стратифицированных отложений – донных осадках морей и озер, снеговом покрове и полярных льдах [1]. В частности, томские исследователи рассматривают верховые торфяники в качестве природных планшетов, дающих информацию об изменении потоков вещества с течением времени [2]. Действительно, верховые “выпуклые” или “омбротрофные” болота, лишенные притока подземных или поверхностных вод, являются весьма удобными объектами для ретроспективного геохимического мониторинга [3], что было удачно продемонстрировано на примере одного из болот Швейцарии [4].

Сфагновые верховые болота являются характерным элементом ландшафта Западно-Сибирской низменности [5]. В одном из таких болот – Кирсановском, расположенном в таежной зоне Томской области, нами опробована торфяная залежь. Пробы отбирались секциями, сначала через 1.5 см, затем по 3 см и, наконец, по 10 см вплоть до уровня 94 см от поверхности. Они озолжались при 650°C и анализировались на микроэлементы средствами инструментального нейтронно-активационного анализа, атомно-абсорбционного анализа и рентгенофлуоресцентного анализа с применением синхротронного излучения. Мышьяк и ртуть выделялись из проб кислотным выщелачиванием, без предварительного озолжания.

В разрезе торфяной залежи Кирсановского болота – типичного для Западно-Сибирской равнины верхового торфяника – по ^{210}Pb выделен верхний хронологический интервал залежи, отвечающий в основном XX в., а по ^{14}C – нижний интервал, соответствующий предшествовавшему тысячелетию (табл. 1). Данные для оценки возраста более глубоких горизонтов по радиоуглероду несколько противоречивы, однако заметим, что выпадающее из логической последовательности значение 883 ± 25 лет получено для пробы 11, соседствовавшей с крупным перегнившим корнем, захватившим, возможно, ^{14}C из более глубоких горизонтов.

В верхнем интервале зольность торфа, как показатель количества захороненной атмосферной пыли, в среднем в 5 раз выше, а концентрация всех определявшихся элементов в 5–8 раз выше, чем в нижнем (табл. 2).

Для неорганической составляющей пыли, осаждавшейся за последнее столетие на поверхность Кирсановского болота, нами получена оценка $0.62 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$; ранее для других торфяников Томской области, по данным определения зольности и прироста мохового волокна, были опубликованы оценки 1.84 и $0.76 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, причем первая оценка относится к торфянику, соседствующему с Томском [2].

Данные, полученные для Кирсановского болота, близки к опубликованным оценкам для фоновых районов; в пределах крупных промышленных центров значения потоков неорганического вещества из атмосферы могут быть на два порядка выше (табл. 3).

Содержания всех определявшихся элементов в той или иной мере коррелируют с зольностью торфа, постепенно возрастающей в течение последних 100 лет. До уровня, отвечающего концу XIX в., их распределение весьма однородно (коэффициенты вариации в тысячелетнем интервале редко превышают 30%). В слоях, отложив-

Объединенный институт геологии,
геофизики и минералогии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Таблица 1. Характеристика торфяного разреза и хронологические оценки

№ пробы	Глубина, см	Плотность, г/см ³	Зольность, %	¹³⁷ Cs, Бк/кг	²¹⁰ Pb, Бк/кг	²¹⁰ Pb, пКи/г		Возраст, лет	Интервал времени
						а	б		
1	0–7	0.027	3.6	134	562	15.2	15.2	7.0	1998–91
2	7–12	0.063	16.3	312	803	21.7	36.9	20.5	1991–78
3	12–13.5	0.054	12.1	177	747	20.2	57.1	42.0	1978–56
4	13.5–15	0.054	3.0	67	321	8.67	65.8	53.3	1956–39
5	15–16.5	0.054	2.3	63	202	5.46	71.2	78	1939–20
6	16.5–19	0.054	1.8	41	138	3.73	75	104	1920–84
7	19–22	0.051	1.3	33	54	1.46	76.4	123	1884–75
8	22–25	0.051	1.2	25	35	0.95	77.4		
9	25–28	0.051	1.1	18	3.2	0.086	77.5		
10	28–31	0.051	1.4	14	19.2	0.52	78		
11	31–34	0.047	1.0	18	0	0	78	883 ± 25 (¹⁴ C)	
12	34–44	0.047	1.2	12	4.1	0.11	78.1		
13	44–54	0.047	1.0	5	0	0		497 ± 35 (¹⁴ C)	
14	54–64	0.047	1.2	5	0	0			
15	64–74	0.041	1.4	3	0	0		1058 ± 30 (¹⁴ C)	
16	74–84	0.047	1.5	0	0	0			
17	84–94	0.047	1.1	0	0	0			

Примечание. а – активность слоя; б – кумулятивная активность.

шихся в основном за XX в., наряду с повышением концентраций в связи с неравномерным увеличением зольности, коэффициенты вариации возрастают до 50–100% и более (табл. 2).

Один из главнейших природных источников атмосферной пыли на континентах – ветровая эрозия почв [8]. В минеральном составе почв существенную долю обычно составляют глинистые минералы; следовательно, соотношения микроэлементов в составе пыли вблизи от ее источника не должны значительно отличаться от соотношения кларков для глин. В процесс переноса на большие расстояния вовлекаются преимущественно мелкие частицы, избирательно обогащенные наиболее летучими элементами [8, 1]. Именно поэтому отклонения от соотношения кларков могут рассматриваться как свидетельства фракционирования вещества в процессе атмосферного переноса. Для оценки степени фракционирования вычисляется “коэффициент обогащения” (EF – Enrichment Factor): концентрация каждого элемента (x_i) нормируется по содержанию другого элемента, консервативного в процессах миграции (Al, Fe или Sc [4, 8, 9–11]), и отношение, полученное для аэрозоля, делится на аналогичное отно-

шение кларков для земной коры или для глин и сланцев [12]: $EF = (x_i/Sc)_{\text{peat}} / (x_i/Sc)_{\text{shale}}$.

По характеру распределения в разрезе торфяника выделяются две ассоциации микроэлементов:

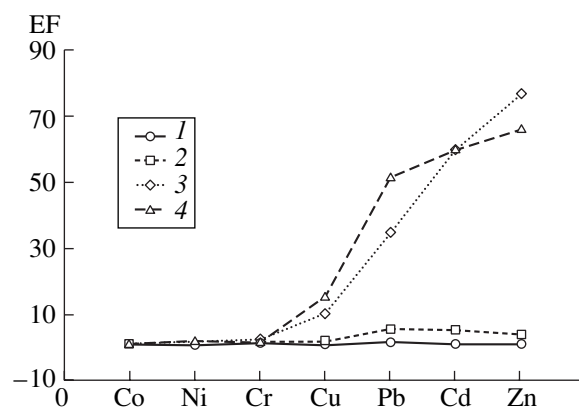


Рис. 1. Коэффициенты обогащения пыли (EF) тяжелыми металлами в сравнении с почвами Алтая. 1 – почвы (13 проб); 2 – пыль чердачная из сельских районов Новосибирской области (13 проб); 3 – пыль квартирная (Новосибирск, 23 пробы); 4 – пыль техногенная (из лабораторных вытяжных шкафов, 13 проб).

Таблица 2. Средние содержания (мг/кг) химических элементов в разрезе торфяной залежи

Элемент	Верхний интервал		Нижний интервал	
	среднее	V, %	среднее	V, %
Rb	5.77	79	0.77	35
Cs	0.35	103	0.044	23
Be	0.137	0.55	0.034	38
Sr	21.7	57	10.7	23
Ba	42.4	106	5.7	45
Sc	0.91	104	0.166	17
Y	2.41	99	0.33	35
La	2.14	108	0.36	18
Yb	0.20	105	0.031	23
Zr	14.3	110	2.18	20
Hf	0.37	132	0.046	26
Nb	0.98	122	0.142	29
Th	0.55	98	0.106	27
U	0.34	115	0.043	26
Cr	5.43	69	1.68	16
Fe, %	0.27	93	0.059	30
Co	1.24	60	0.32	31
Ni	3.67	65	0.77	16
Cu	4.46	33	1.12	23
Zn	34	28	8.5	17
Cd	0.26	23	0.099	28
Pb	11.3	81	2.3	46
Hg	0.079	40	0.032	44
As	1.99	63	0.74	16
Sb	1.34	91	0.260	11
Br	2.08	29	1.01	50
Зола, %	5.77	95	1.21	13

Примечание. V – коэффициент вариации.

1) Элементы-гидролизаты (в том числе скандий), сидерофильные элементы, лантаниды, уран и торий в точности повторяют распределение зольности, а отношения между ними мало отличаются от отношений между кларками для глин, как компонентов недифференцированной почвенной пыли. Они близки к единице ($EF = 0.6-1.6$), независимо от зольности, т.е. эти элементы не испытали фракционирования в процессе атмосферного переноса (табл. 4). По данным исследования аэрозолей, они квалифицируются как “коровые элементы” (crustal elements) [9].

2) Как видно из табл. 4, “летучие” халькофильные элементы и бром обнаруживают резкое обогащение относительно скандия по сравнению с кларками ($EF \gg 1$), что указывает на дифференциацию почвенной пыли с удалением от ее источников и, как следствие, фракционирование химических элементов в процессе атмосферной миграции [8]. В аэрозолях эти элементы выделяются в группу “элементов аномального обогащения” [9]. По значениям EF они выстраиваются в ряд: $Cd > Hg > Sb > Pb > Zn > As > Br > Cu$, близкий к ранее опубликованной последовательности, выведенной при нормировании по алюминию [9]. Все эти элементы обнаруживают весьма высокое содержание в городской квартирной пыли, иногда соизмеримое с их количеством в потенциально токсичной пыли химических лабораторий. Характер распределения элементов в пыли лабораторных помещений, где проводится химическое разложение проб с нагреванием растворов, непосредственно показывает, что причиной фракционирования тяжелых металлов второй группы является летучесть их соединений (рис. 1).

Нередко предполагается, что “аномальное обогащение” аэрозолей летучими элементами – антропогенное явление [4, 8]. Однако в торфяном

Таблица 3. Оценка потока вещества (атмосферной пыли) на поверхность Кирсановского болота в сопоставлении с опубликованными оценками для разных районов

Географическая позиция	Поток вещества, мг · см ⁻² · год ⁻¹	Источник
Болото Кирсановское, 30 км от г.Томск	0.62	
Болота Томской области		[2]
120 км от г.Томск	1.84	
4.5 км от г.Томск	0.76	
Европейская часть СССР, фоновые районы	0.60–0.84	[6]
Центр Русской равнины, фоновые ландшафты	0.36–0.55	[7]
Нечерноземная зона, “пылевая нагрузка” (фон)	0.36	[7]
Черное море		[1]
Западная часть	0.41	
Восточная часть	0.25	
Северное море	0.40–0.12	
г. Магнитогорск, зимний период	24.6	[7]

Таблица 4. Коэффициенты концентрации (EF) некоторых химических элементов

“Консервативные” элементы			“Летучие” элементы		
	в XX в.	до XX в.		в XX в.	до XX в.
U	1.2 ± 0.2	0.9 ± 0.1	Cd	27.5 ± 13.7	24.9 ± 5.6
Th	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	Hg	21.2 ± 12.7	23.1 ± 7.6
Y	1.4 ± 0.2	1.2 ± 0.1	Sb	15.0 ± 2.6	12.2 ± 1.2
La	0.9 ± 0.2	0.9 ± 0.1	Pb	10.1 ± 2.0	9.0 ± 0.3
Yb	0.9 ± 0.2	0.8 ± 0.1	Zn	10.1 ± 6.6	7.2 ± 0.7
Zr	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.1	As	3.3 ± 1.5	3.9 ± 1.9
Hf	1.0 ± 0.3	0.8 ± 0.1	Br	2.9 ± 1.3	5.4 ± 1.9
Nb	1.0 ± 0.3	1.0 ± 0.1	Cu	2.9 ± 1.7	2.0 ± 0.3
Cr	1.2 ± 0.4	0.9 ± 0.2			
Ni	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.1			
Co	1.6 ± 0.6	1.2 ± 0.2			
Be	1.1 ± 0.4	0.2 ± 0.2			

разреже отложения XX в. на фоне слоев предшествующего тысячелетия четко выделяются лишь повышенным содержанием минерального вещества, но не отличаются по степени его фракцио-

нирования (рис. 2), которое, таким образом, не является специфическим признаком техногенных процессов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 00–05–65298).

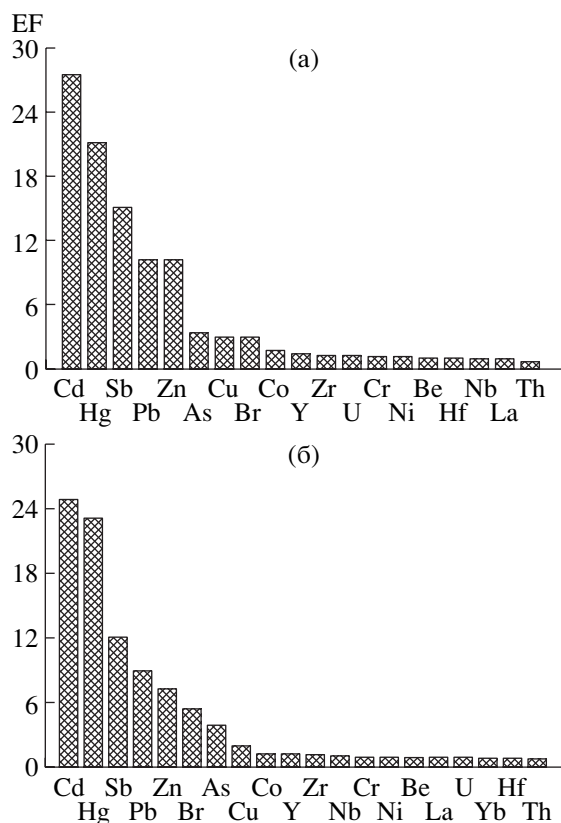


Рис. 2. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) относительно скандия: а – для последних 123 лет, б – для предшествующего тысячелетия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын А.П. В сб.: Глобальные изменения природной среды. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал “Гео”, 2001. С. 163–248.
2. Бояркина А.П., Байковский В.В., Васильев Н.В. и др. Аэрозоли в природных планшетах Сибири. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1993. 157 с.
3. Nriagu J.O. // Science. 1996. V. 272. P. 223–224.
4. Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G. et al. // Earth and Planet. Sci. Lett. 1996. V. 145. P. E1–E7.
5. Шумилова Л.В. Ботаническая география Сибири. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1962. 440 с.
6. Цинк и кадмий в окружающей среде. / Под ред. В.В. Добровольского. М.: Наука, 1992. 200 с.
7. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд-во МГУ, 1995. 319 с.
8. Малахов С., Махонько Э.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1777–1798.
9. Wiersma G.B., Davidson C.J. Toxic Metals in the Atmosphere. N. Y.: Wiley, 1986. P. 201–266.
10. Голенецкий С.П., Малахов С.Г. В сб.: Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 102–108.
11. Gavshin V.M., Mel'gunov M.S., Sukhorukov F.V. et al. In: Geochemistry of the Earth's Surface. Rotterdam: Balkema, 1999. P. 39–43.
12. Li Yuan-hui // Geochim. et cosmochim. acta. 1991. V. 55. P. 3223–3240.