

УДК 550.424

**АНОМАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИНКА И МЕДИ
В ТОРФЯНИКЕ ВЕРХОВОГО БОЛОТА ЮЖНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ**© 2011 г. В. А. Бобров, А. А. Богуш, Г. А. Леонова,
В. А. Краснобаев, Г. Н. Аношин

Представлено академиком И.Д. Рябчиковым 29.03.2011 г.

Поступило 14.04.2011 г.

Верховые болота представляют исключительный интерес в плане изучения геохимического фона земной поверхности, поскольку торфяная биомасса в них накапливается при незначительном потоке минерального вещества в составе атмосферных осадков, химические элементы в которых сосредоточены в твердой фазе аэрозоля. При таких условиях вклад минеральной компоненты в единице объема сформированного стратифицированного горизонта находится на уровне 0.2–0.4 мас. %, что выражается 2–4 мас. % сухого торфа. Слабое выщелачивание атмосферной водой (дождевой, снеговой) минерального вещества, выпавшего на болото, гарантирует сохранность химического состава минеральной компоненты в стратифицированных горизонтах торфяной массы. Исключения составляют необходимые для жизнедеятельности растений-торфообразователей биогенные элементы (Mg, P, K, Ca, Mn, Cu, Zn), формирующие в целом их конституционную зольность.

Таким образом, элементный состав стратифицированных горизонтов торфяника может дать ценную информацию об атмосферном аэрозоле различных временных периодов как XX в., так и XIX [1]. В.М. Гавшин [2], изучив микроэлементный состав 94-сантиметровой торфяной залежи Кирсановского болота Томской области, установил факт фракционирования химических элементов в атмосфере за последнюю тысячу лет. При этом он отмечает, что значения степени фракционирования химических элементов, выраженной коэффициентами обогащения торфяных отложений XX в. и предыдущих столетий химическими элементами, сопоставимы между собой. Обращают на себя внимание и интересующие нас

элементы Zn и Cu, которые, по этим данным, обогащают торфяные горизонты относительно консервативных (редкоземельных) элементов с кратностью 10–7 (Zn) и 3–2 (Cu).

Объектом нашего исследования явилось Выдринское болото (координаты: 51°29.56' с.ш., 104°52.78' в.д.), расположенное на высоте 30 м над уровнем Байкала в правобережной устьевой части дельты р. Выдриная (Южное Прибайкалье). Рельеф правобережья дельты приподнят над левобережьем на высоту 200–250 м и сливается с южными склонами хребта Хамар-Дабан [3]. Уровень грунтовой (болотной) воды соизмерим с таковым водной поверхности оз. Очки, расположенного в 100 м к югу от Выдринского болота и отгороженного от него 3-метровым по высоте суходолом с полнствольным лесом (сосна, береза, кедр). По определениям Л.А. Орловой (радиоуглеродное датирование, ИГМ СО РАН), наполнение озера органическим осадком (сапропелем) началось 11 тыс. лет назад одновременно с нарастанием торфяной залежи на болоте. Для обоих объектов, и прежде всего для торфяника, поступление минерального вещества и микроэлементов из атмосферы (дождь, снеговая вода, пыль) сохраняло приоритет на протяжении всего голоцена [4].

В процессе изучения торфяной залежи, вскрытой на Выдринском болоте, мы столкнулись с аномальными для верховых болот проявлениями концентрирования Zn и Cu, достигающими 600–500 г/т в расчете на сухое вещество в горизонтах раннего голоцена (360–440 см), сформировавшихся в период 11–8.5 тыс.л.н. (рис. 1). Средние значения концентраций Zn и Cu (24 и 31 г/т сухого вещества) в горизонтах интервала 180–360 см (8.5–6 тыс.л.н.) значительно отличаются от таковых (233 и 111 г/т сухого вещества) в горизонтах интервала 360–440 (11–8.5 тыс. л. н.). Обогащенность тяжелыми металлами атмосферы юго-восточного побережья Байкала установлена на основе анализа снеговых проб во второй половине XX в. [5, 6]. Близость железной и автомобильной дорог могла быть определяющим фактором для повышенных концентраций Zn на Выдрин-

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

*Сибирский институт физиологии и биохимии растений
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск*

ском болоте, достигающих 100 г/т сухого вещества в верхних “деятельных” горизонтах торфяника с кратностью обогащения по отношению к консервативным элементам в 20–30 раз. При этом кратность обогащения Cu не превышала 8 раз.

Для объяснения менее интенсивного обогащения цинком и медью горизонтов торфяника 180–300 см (в 5–10 раз, рис. 1) следует принять предположение, что фракционирование химических элементов в атмосфере Байкальской котловины существовало в более раннем периоде голоцена и степень фракционирования была сопоставима с таковой в атмосфере западно-сибирской таежной зоны в последнее тысячелетие [2]. Более вероятен вариант существования наряду с атмосферным (на протяжении всего голоцена) дополнительного источника химических элементов — поступления с глубинными термальными водами. Сведения о выходе азотных и метановых термальных вод с температурой 75°C в зоне тектонических нарушений, проходящих вдоль южного склона хребта Хамар-Дабан, в устьевой части дельты р. Выдриная (район Выдринского болота) мы находим в [7].

С целью выявления минеральных форм нахождения Zn и Cu образцы торфа из горизонтов торфяника с максимальными концентрациями этих элементов были исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа, СЭМ (фирма “Leo 1430VP”). Встроенный в электронный микроскоп полупроводниковый детектор позволяет регистрировать рентгеновское излучение химических элементов в диапазоне 0.2–10 кэВ. На СЭМ-фотографиях видно, что Zn и Cu присутствуют внутри растительных клеток сфагнома в виде аутигенных минералов сульфидов микронной размерности. При более детальном исследовании показано, что кристаллы сульфидов представлены преимущественно сульфидами меди с примесью сульфида цинка, размер отдельных кристаллов варьируется от 0.5 до 3 мкм (рис. 2). Сульфиды меди и цинка отлагаются на внутренней мембране растительной клеточной оболочки, состоящей из органического вещества, в котором выявлено присутствие Ca, Si, S, Fe и Al.

Можно предположить несколько путей формирования сульфидов. Это может быть связано с тем, что растительная клеточная оболочка обладает неровной поверхностью и на ней могут образовываться сорбционные центры или центры кристаллизации сульфидов. Адсорбция на клеточной мембране может быть как физической, так и химической, связанной с присутствием в клеточной оболочке отрицательно заряженных функциональных групп: PO_4^{3-} , COO^- , HS^- , HO^- . При определенных условиях, в нашем случае при восстановительных, например при разложении органического вещества или под действием суль-

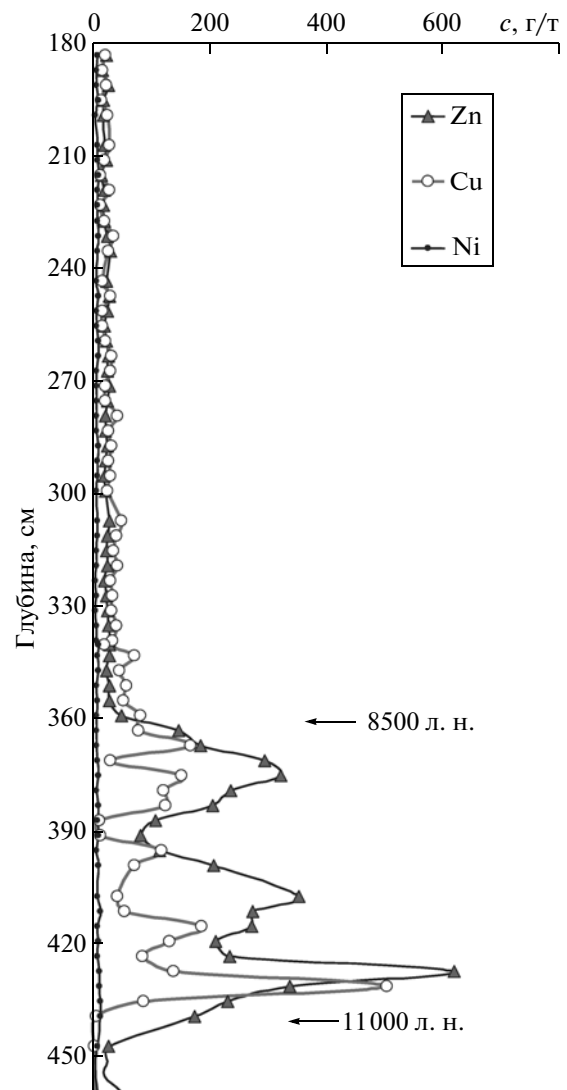


Рис. 1. Распределение Zn, Cu и Ni в сухом веществе торфа бурового ядра торфяной залежи Выдринского болота.

фатредуцирующих бактерий, такие металлы, как цинк и медь, будут образовывать сульфиды. При потере растительной клеткой воды (процессы старения, отмирания, высыхания и т.п.) ионы элементов могут накапливаться в локальных участках цитоплазмы, в которых в какой-то момент времени может произойти пересыщение раствора по определенному минералу, в нашем случае — по сульфидам меди и цинка.

Наряду с цинком и медью в торфянике Выдринского болота на глубине 390–410 см обнаружены частицы самородного серебра (рис. 3). На СЭМ-фотографии, полученной в режиме вторичных электронов, хорошо видно, что частицы серебра (5–7 мкм) образуются внутри органического вещества клеточной оболочки сфагнома, со-

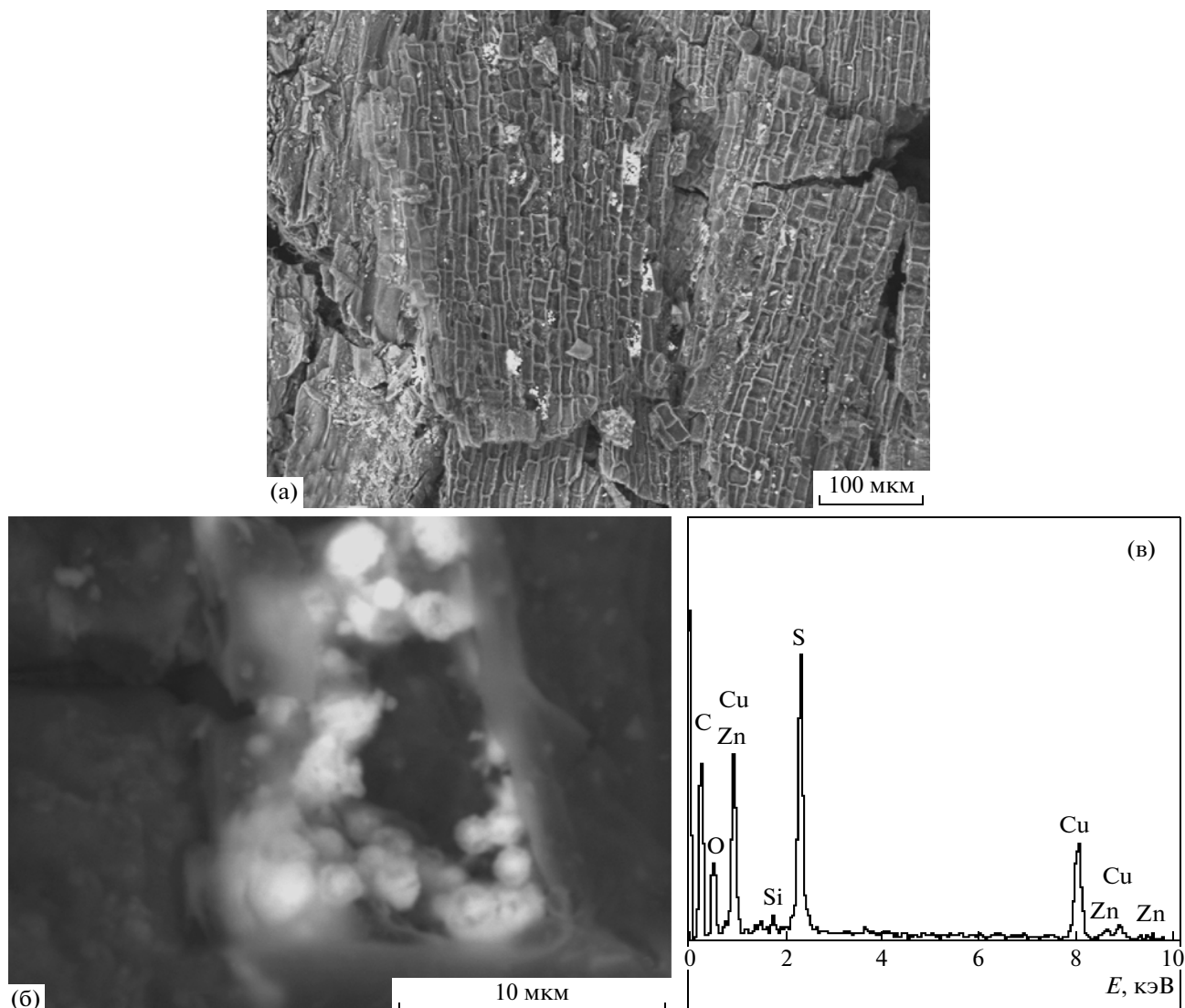


Рис. 2. Формирование сульфидов меди и цинка внутри клетки сфагнома.

а – СЭМ-фотография сфагнома с многочисленными микрокристаллами Cu и Zn; б – СЭМ-фотография клетки сфагнома, в которой образуются сульфиды Cu и Zn; в – энергодисперсионный спектр микрокристаллов сульфида Cu с примесью Zn.

держщей Ca, Al, S и Cu. Как известно из данных работ [8–10], в клетках растений могут сформироваться наночастицы металлического Ag. На настоящий момент существуют две точки зрения относительно того, где образуются наночастицы металлов: 1) наночастицы формируются за пределами растения, например на поверхности корневой системы, затем транспортируются в растение через корни и накапливаются в [11, 12]; 2) растворенные металлы (ионы или комплексы) транспортируются в растения через корни, затем восстанавливаются и образуют наночастицы металлов [13–15].

В растворе серебро может присутствовать как в виде аква-ионов (Ag_{aq}^+), так и в виде разнообраз-

ных комплексов. Предположим, что преобладает аква-ионная форма серебра. Как известно, все соединения серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра. Способность к восстановлению повышается от комплексов к аква-иону серебра, так как увеличивается электрохимический потенциал; следовательно, аква-ионы серебра восстанавливаются легче всего. Можно предположить следующий механизм концентрирования самородного Ag в мембране растительной клетки сфагнома (рис. 3). Ионы серебра из окружающей среды диффундируют в клеточную оболочку растения, где они могут легко восстанавливаться с образованием наночастиц серебра под влиянием органических компонентов мембраны, например полисахаридов, кото-

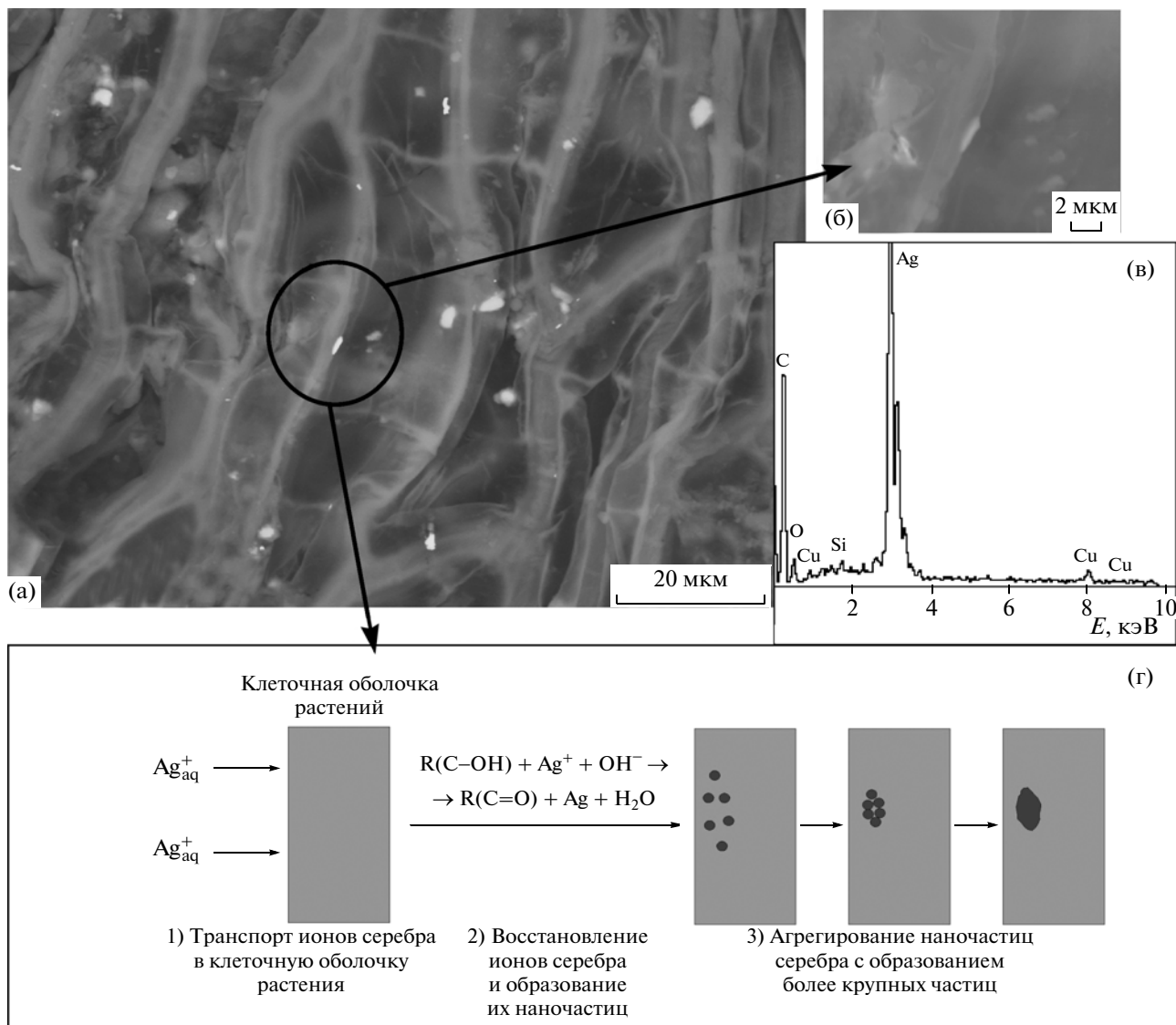


Рис. 3. Формирование самородного серебра в клеточной стенке сфагнома.

а – СЭМ-фотография сфагнома с микрочастицами серебра; б – СЭМ-фотография микрочастицы серебра в режиме вторичных электронов; в – энергодисперсионный спектр микрочастиц серебра; г – схема образования микрочастиц серебра в клеточной оболочке сфагнома.

рые будут служить как восстановители. Затем наночастицы Ag могут агрегироваться в более крупные частицы. Вполне вероятно, что накопление серебра идет целенаправленно, так как оно может использоваться растением в качестве катализатора некоторых физиологических процессов.

Таким образом, подвижные формы Zn и Cu поставляются, по нашему предположению, глубинными термальными водами, доказательством существования которых служат относительно повышенная температура воды оз. Очки и ее химический состав [4]. Отсутствие аномальных концентраций Zn и Cu в слое 180–300 см, тем не менее, не дает однозначного ответа о времени образования локальных скоплений сульфидов.

Современная подпитка глубинными водами озера возможна и для торфяника, поскольку оба они имеют одинаковый уровень стояния воды. Открытыми остаются вопросы о времени образования сульфидов Zn и Cu в торфянике или за счет современной подпитки гидротермальными водами, или за счет их активизации в ранние периоды голоцена.

Вероятность образования тонкодисперсных сульфидов Zn и Cu, возможно, является широко-масштабным явлением в болотах предгорных равнин, где наряду с атмосферной поставкой этих металлов дополнительным источником, вероятно, являются грунтовые (гидротермальные) воды сульфатного состава. Исследование торфяника и

озерных отложений на смежных участках юго-восточного побережья Байкала позволит найти ответ на возникающие вопросы.

Полученные результаты показывают значительную роль биогенного минералообразования в данной системе, что является очень важным результатом в дискуссии о генезисе рудообразования, в которой отдается предпочтение физико-химическим процессам и довольно часто не учитывается роль живого вещества. Необходимо также отметить, что факт формирования частиц металлического серебра внутри клеточной мембраны сфагнума установлен впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 08–05–00392 и 11–05–00655).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., et al.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 1966. V. 145. P. 1–7.
2. *Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Будашкина В.Д. и др.* // Геохимия. 2003. № 12. С. 1337–1344.
3. *Ивановский Л.Н.* // География и природ. ресурсы. 2006. № 4. С. 161–167.
4. *Бобров В.А., Леонова Г.А., Федорин М.А. и др.* В сб.: Успехи органической геохимии. Материалы Всероссий. науч. конф. Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. С. 40–44.
5. *Ветров В.А., Кузнецова А.И.* Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
6. *Ходжер Т.В.* Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории. Автореф. дис. д-ра геогр. наук. М., 2005. 44 с.
7. Атлас Байкала / Под ред. Г.И. Галазия. М.: Роскартография, 1993. 160 с.
8. *Brown W.V., Mollenhauer H., Johnson C.* // Amer. J. Bot. 1962. V. 49. № 1. P. 57–63.
9. *Harris A.T., Bali R.* // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. № 4. P. 691–695.
10. *Haverkamp R.G., Marshall A.T.* // J. Nanopart. Res. 2009. V. 11. № 6. P. 1453–1463.
11. *Gardea-Torresdey J.L., Gomez E., Peralta-Videa J.R., et al.* // Langmuir. 2003. V. 19. P. 1357–1361.
12. *Sharma N.C., Sahi S.V., Nath S., et al.* // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. № 14. P. 5137–5142.
13. *Schutzendubel A., Polle A.* // J. Exp. Bot. 2002. V. 53. № 372. P. 1351–1365.
14. *Hall J.L., Williams L.E.* // J. Exp. Bot. 2003. V. 54. № 393. P. 2601–2613.
15. *Gardea-Torresdey J., Rodriguez E., Parsons J.G., et al.* // Anal. and Bioanal. Chem. 2005. V. 382. № 2. P. 347–352.