

УДК 550.46

## МЕХАНИЗМЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОРФЯНОЙ ЗАЛЕЖИ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ВАСЮГАНСКОГО БОЛОТА (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

О. Г. Савичев<sup>1</sup>, А. К. Мазуров<sup>1</sup>, М. А. Рудмин<sup>1</sup>, Н. Е. Шахова<sup>1</sup>,  
академик РАН В. И. Сергиенко<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН И. П. Семилетов<sup>2,1</sup>

Поступило 04.09.2018 г.

Приведены результаты минералого-геохимических исследований олиготрофного сосново-кустарничково-сфагнового участка Васюганского болота (Западная Сибирь) в зимний период 2017 г. Разработана математическая модель распространения по глубине химических элементов в водных и кислотных вытяжках торфов, органо-минеральных отложений и минерального грунта. Показано, что в торфяной залежи функционирует два комплексных геохимических барьера, связанных с изменениями фильтрационных свойств грунтов и способствующих формированию и/или накоплению в торфяной залежи соединений Fe и других химических элементов. Первый барьер (окислительный, восстановительный, сульфидный и сорбционный гидроксидный) расположен примерно на глубинах от 0,40 до 1,25 м, второй барьер (щелочной карбонатный и гидrolитический, сорбционный гидроксидный, глинистый и карбонатный) — в нижнем слое торфяной залежи (глубины 2,25–2,50 м). Полученный результат важен для понимания продукционно-деструкционного цикла метана.

*Ключевые слова:* Васюганское болото, торфяная залежь, минералого-геохимические условия, геохимические барьеры, изменения по глубине, модель распределения веществ.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863350-353>

Торфяные болота играют значительную роль в функционировании биогеохимических циклов. В процессе их возникновения и эволюции усиливается вынос одних веществ и аккумуляция других, что и определяет актуальность изучения механизмов и закономерностей формирования химического состава торфов в различных природных условиях. Данная работа является важным этапом в понимании роли болот Западно-Сибирской низменности в региональном цикле метана в контексте сравнения роли ветландов и Восточно-Сибирского шельфа в атмосферной эмиссии метана, роль которого рассматривается в [1–3]. Кроме того, изучение геохимических особенностей функционирования болотных экосистем важно для понимания биогеохимического цикла углерода в водосборе реки Оби с одним из крупнейших в мире водосборов около 3 млн км<sup>2</sup> [4].

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Владивосток

\*E-mail: osavichev@mail.ru

Авторами данная проблема рассмотрена в рамках разработки методов оценки распределения химических элементов по глубине торфяной залежи олиготрофного болота с учётом результатов минералого-геохимических исследований, выполненных в марте 2017 г. в восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь), в пределах сосново-кустарничково-сфагнового участка. Его описание приведено в [5, 6].

Для решения указанной выше задачи была рассмотрена модель трансформации вещества на основе уравнения (1):

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \varphi_p + \varphi_s, \quad (1)$$

$$\varphi_p = k_p \left( C_p - C \prod_{i=2}^N C_i^{a_i} \right), \quad (2)$$

$$\varphi_s = k_m (S_m - S)(S - k_c C), \quad (3)$$

где  $C$  и  $S$  — концентрации вещества в водной и кислотной вытяжках, соответственно;  $C_i$  — концентрации  $N - 1$  веществ, участвующих в химических

реакциях;  $C_p$  — равновесная концентрации вещества;  $S_m$  — сорбционная емкость грунта;  $z$  — координата по вертикали;  $v$  — скорость фильтрации;  $D$  — коэффициент гидродисперсии;  $\varphi_p$  и  $\varphi_s$  — функции, определяющие изменение концентрации вещества в результате процессов растворения—осаждения и сорбции—десорбции;  $k_p, k_c, k_m, a_i$  — коэффициенты.

С учётом (2)—(3) решение уравнения (1) принимает вид

$$C = C_e + (C_0 - C_e) \exp\left(\frac{zv}{zD} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4k_r D}{v^2}}\right)\right), \quad (4)$$

$$k_r = k_s k_m (S_m - S) + k_p \prod_i^N C_i^{a_i}, \quad (5)$$

$$C_e = \frac{S}{k_m (S_m - S) + (k_p / k_s) \prod_i^N C_i^{a_i}} + \frac{(k_p / k_s) C_p}{k_m (S_m - S) + (k_p / k_s) \prod_i^N C_i^{a_i}} = C_{e,s} + C_{e,p}, \quad (6)$$

$$S = \frac{k_m S_m C}{1 + k_m C} + \frac{(k_p / k_s) \left(C_p - C \prod_i^N C_i^{a_i}\right)}{1 + k_m C} = S_s + S_p, \quad (7)$$

где  $C_0$  — начальное значение концентрации вещества в водной вытяжке.

Апробация модели (1)—(7) проводилась по данным о химическом и минеральном составе проб торфов, ОМО и минерального грунта, отобранных авторами 21.03.2017 г. Лабораторные работы выполнены в Томском политехническом университете (ТПУ). Методика изложена в [6, 7]. Результаты определения химического состава вытяжек частично приведены в табл. 1. Информация о способах оценки параметров модели (1)—(7) представлена в [8, 9]. Ряд параметров определялся методами оптимизации. В качестве критерия качества использовался минимум функции (8) при условии  $F > 0,36$ :

$$F = 1 - \frac{\sum (y_{f,i} - y_{m,i})^2}{\sum (y_{f,i} - y_{f,a})^2}, \quad (8)$$

где  $y_{f,i}$  и  $y_{m,i}$  — измеренные и вычисленные значения  $y$ ;  $y_{f,a}$  — среднее измеренное значение  $y$ . Также с использованием метода констант был выполнен расчёт индексов насыщения водных вытяжек относительно ряда минералов.

Исследуемый участок Васюганского болота расположен в 200—900 м от границы болота. Средняя глубина составляет 2,8 м. Отбор проб проводился 23.03.2017 г. в точке (56,961° с.ш.; 82,515° в.д.). ОМО зафиксированы на глубине 2,50—2,75 м. Минераль-

**Таблица 1.** Химический состав кислотных (I) и водных (II) вытяжек из торфов, ОМО и минерального грунта, мг/кг

Показатель	Нижняя граница интервала глубин, м											
	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75*	3,00**
pH(II)	4,63	4,65	4,59	4,58	4,56	4,56	4,90	5,38	5,47	6,04	8,06	8,10
$D/v$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$9,32 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-2}$	$2,38 \cdot 10^{-1}$	1,15	1,57	3,55	5,61	14,55	16,41	$2,12 \cdot 10^3$	$7,98 \cdot 10^3$
Ca(I)	2256,1	1844,1	2160,9	3225,4	3397,9	7315,6	12786,9	17823,2	20278,0	30099,7	57992,4	45174,1
Ca(II)	34,15	30,48	20,75	33,04	58,68	65,08	112,83	117,08	192,20	148,58	147,63	148,42
S(I)	1133,6	2401,9	1448,3	1576,0	1594,0	2134,3	2202,9	2712,1	2515,3	2015,4	260,3	224,3
S(II)	31,15	21,13	3,28	4,40	17,34	10,39	7,38	1,99	10,43	1,35	2,97	1,60
Al(I)	1207,8	958,1	499,3	355,4	376,3	748,8	600,6	808,9	687,6	3029,5	5599,4	7794,7
Al(II)	8,71	5,91	2,76	3,30	2,98	2,38	1,64	1,26	1,32	7,51	10,75	21,28
Fe(I)	1730,5	686,3	522,8	762,7	624,6	1419,8	2874,9	3860,4	4655,9	7804,4	6708,3	12551,9
Fe(II)	8,10	3,41	3,07	3,34	4,14	3,50	5,06	5,54	7,72	10,85	7,35	14,48
Ce(I)	1,636	1,050	0,505	0,350	0,342	0,899	0,788	1,130	0,798	8,835	26,279	27,441
Ce(II)	0,0058	0,0049	0,0022	0,0051	0,0032	0,0031	0,0011	0,0008	0,0011	0,0067	0,0067	0,0107

Примечание: \* — ОМО; \*\* — минеральный грунт

ный грунт, представленный средними и тяжёлыми суглинками, залегает с глубины 2.75 м. В составе ОМО и минерального грунта отмечены кварц, плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, иллиты, хлориты, кальцит; в составе минеральных включений в торфа — гидроксиды (оксиды) железа, кварц, фосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ), пирит и ряд других минералов. По всей глубине залежи болотные воды в целом пересыщены по отношению к кварцу, недонасыщены относительно первичных алюмосиликатов и способны их растворять при наличии доступного материала.

С учётом данных, полученных в 2017 г. и ранее [6], непосредственно для апробации модели (1)–(7) были использованы данные о содержании в водных и кислотных вытяжках Са, Fe, Al, Се. В результате анализа результатов минералого-геохимических работ и моделирования было установлено, что значения критерия  $F(8)$  для водных вытяжек составляют 0,11–0,39, а для кислотных — 0,02–0,11, что свидетельствует о возможности использования модели для объяснения изменения концентраций веществ в торфах. Также установлено, что величины  $S_m$  и  $C_p$  пропорциональны величине рН,  $k_m$  и  $k_p$  — коэффициенту влагопроводности  $k_w$ , а концентрации Са, Fe, Се в водных и кислотных вытяжках прямо пропорциональны перманганатной окисляемости водных вытяжек. Концентрации Al, напротив, несколько снижаются в точках с более высокой окисляемостью.

Ощутимое влияние адвективного переноса на распространение химических элементов по глубине залежи проявляется в основном до глубин 1,00–1,25 м, ниже которых, судя по опубликованным данным других авторов [5] и по резкому увеличению валового содержания серы в кислотных вытяжках (табл. 1), преобладает восстановительная обстановка. Колебания уровней болотных вод на исследуемом участке обычно составляют 0,20–0,40 м, что позволяет ориентировочно определить границы комплексного окислительного, восстановительного, сульфидного и сорбционного гидроксидного барьера на глубинах от 0,40 до 1,25 м (названия барьеров приводятся по [10]). Другой барьер (комплексный щелочной карбонатный и гидrolитический и сорбционный гидроксидный, глинистый и карбонатный) — расположен в нижней части залежи и соответствует дополнительному относительно резкому уменьшению фильтрационных свойств торфов примерно на глубине 2,25–2,50 м на фоне резкого увеличения рН.

Сравнение величин  $S_s$  и  $S_p$  (7) показало, что уровень содержания кальция в кислотных вытяжках

формируется, прежде всего, за счёт ионного обмена. Максимальное влияние процессов осаждения малорастворимых соединений Са из болотных вод наблюдается в торфах в нижней части разреза. В случае Fe в верхней и средней части залежи преобладают процессы осаждения и соосаждения малорастворимых соединений этого элемента. В этом же слое почти во всех пробах в составе минеральных включений в торфа обнаружены гидроксиды Fe. Максимумы содержания Fe в кислотных вытяжках отмечены в придонном слое торфа и в минеральном грунте, где, кроме гидроксидов Fe, также зафиксированы глауконит, ильменит и ряд других минералов. В процессе выделения из водной среды Al в верхней части разреза преобладают сорбционные процессы, а в нижней — осаждение малорастворимых соединений. Примечательно, что в этом же слое в минеральном составе достаточно резко увеличивается доля иллита. Расчётное распределение концентраций Се в торфах характеризуется преобладанием процессов осаждения.

Таким образом, распределение изученных химических элементов в водных и кислотных вытяжках из торфов, ОМО и минерального грунта в целом удовлетворительно объясняется функционированием в торфяной залежи двух природных барьеров, приуроченных к относительно резкому изменению фильтрационных свойств грунтов. В результате функционирования верхнего барьера в составе минеральных включений в торфа появляются гидроксиды железа и фосфаты РЗЭ. Возможно образование глинистых минералов, сульфидов железа и некоторых других металлов. Благодаря нижнему барьеру, в придонных слоях залежи усиливается интенсивность формирования и накопления глинистых минералов. В свою очередь, это приводит к изменению геохимической среды и дополнительной аккумуляции ряда элементов. В ближайшее время планируется изучить роль выявленных геохимических барьеров в процессах формирования, миграции и окисления метана, что важно для оценки роли болот Западно-Сибирской низменности как источника атмосферного метана.

**Источники финансирования.** Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (контракт № 14. Z50.31.0012), РФФИ (гранты 18–05–00302, 17–05–00042, 18–55–80015) и РНФ (грант 15–17–20032).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shakhova N.E., Semiletov I.P., Sergienko V.I.* The Contribution of the East Siberian Shelf to the Modern

- Methane Cycle // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2009. V. 79. № 3. P. 237–246.
2. Шахова Н.Е., Семилетов И.П., Алексеев В.А. // ДАН. 2010. Т. 430. № 4. P. 533–536.
  3. Сергиенко В.И., Лобковский Л.Н., Семилетов И.П. и др. // ДАН. 2012. Т. 446. № 3. С. 330–335.
  4. Савичев О.Г., Мазуров А.К., Пинко И.И., Сергиенко В.И., Семилетов И.П. Пространственные закономерности изменения химического состава и стока речных вод в бассейне Оби // ДАН. 2016. Т. 466. № 2. С. 202–206.
  5. Инишева Л.И., Дементьева Т.В., Головацкая Е.А., Порохина Е.В. Научно-исследовательский полигон «Васюганье». Программа научной экскурсии. Томск: ЦНТИ, 2003. 88 с.
  6. Савичев О.Г., Мазуров А.К. Временные изменения химического состава вод в восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь) // Изв. Томск. политехн. университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 2. С. 38–48.
  7. Smieja-Król B., Fiałkiewicz-Kozieł B. // Environ. Monitoring and Assessment. 2014. V. 186. № 4. P. 2573–2587.
  8. Гусев Е.М., Насонова О.Н. Моделирование тепло- и влагообмена поверхности суши с атмосферой. М.: Наука, 2010. 327 с.
  9. Savichev O.G. // Contemp. Probl. Ecol. 2015. V. 8. № 1. P. 118–124.
  10. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.

## MECHANISMS OF ACCUMULATION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE PEAT DEPOSIT IN EAST PART OF THE VASYUGAN SWAMP (THE WESTERN SIBERIA)

O. G. Savichev<sup>1</sup>, A. K. Mazurov<sup>1</sup>, M. A. Rudmin<sup>1</sup>, N. E. Shakhova<sup>1</sup>,  
Academician of the RAS V. I. Sergienko<sup>2</sup>, I. P. Semiletov<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>State Research Tomsky Polytechnical University, Tomsk, Russian Federation

<sup>2</sup>V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

Received September 04, 2018

The results of mineralogical–geochemical studies of the oligotrophic pine–fruticulose–sphagnum segment of the Vasyugan Swamp (West Siberia) in the winter of 2017 are presented. A mathematical model is developed for the depth distribution of chemical elements in water and acid extracts of peats, organo-mineral sediments, and inorganic soil. It is shown that two complex geochemical barriers related to the changes in filtration properties of soils and contributing to the formation and/or accumulation of Fe compounds and other chemical elements function in the peat deposit. The first (oxidizing, reduction, sulfide, and adsorption hydroxide) barrier is found approximately at a depth of 0.40–1.25 m; the second (alkaline carbonate and hydrolytic, adsorption hydroxide, clayey, and carbonate) barrier lies in the lower layer of the peat deposit (a depth of 2.25–2.50 m). The result obtained is important for understanding the production–destruction methane cycle.

**Keywords:** the Vasyugan swamp, a peat deposit, mineralogical and geochemical conditions, geochemical barriers, changes on depth, model of distribution of substances.