

УДК 550.424.6: 504.064.2.001.18
DOI: 10.18799/24131830/2025/10/4913
Шифр специальности ВАК: 1.6.4
Научная статья



Органически связанные формы нахождения редкоземельных и радиоактивных элементов в торфе верхового типа

А.С. Торопов^{1✉}, М.Р. Хабарова¹, А.А. Родионова^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Россия, г. Москва

✉ torop990@gmail.com

Аннотация. *Актуальность* исследования определяется необходимостью более широкого анализа механизмов связывания радиоактивных и редкоземельных элементов с различным химическим поведением с растворенным органическим веществом для адекватной оценки их подвижности в окружающей среде. *Цель.* Определение флуоресцентных компонентов растворенного органического вещества торфа с использованием анализа PARAFAC и установление прочности связей элементов с органическим веществом торфа. *Методы.* Анализ группового состава торфа, гамма-спектрометрия, спектрофотометрия, флуоресцентная спектроскопия, анализ компонентов PARAFAC, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. *Результаты и выводы.* Исследован групповой химический состав торфяной залежи Петропавловский Рям по профилю. Установлено, что с увеличением глубины в торфе возрастают содержание гуминовых кислот, битумов, целлюлозы, а также зольность торфа. Изучено распределение техногенных радионуклидов в торфе в зависимости от глубины. Установлено, что максимум цезия-137 и америция-241 сосредоточено в слое 20–30 см, а максимальная активность плутония-239,240 приходится на слой 10–20 см. Определены оптические свойства растворенного органического вещества торфа в зависимости от его глубины и pH раствора, на основании чего удалось оценить особенности строения органических соединений гуминовой части торфа. С использованием факторного анализа PARAFAC определены основные компоненты торфа – фульвовая и гуминовые кислоты, содержание фульвокислот преобладает над гуминовыми в 1,5 раза при pH 3–12, и в 1,7–2 раза при pH 0,5–2,5. Изучено пространственное распределение редкоземельных элементов и Th, U по профилю верхового слоя торфа и установлено их родство к органическим фракциям. Самые прочные комплексы с гуминовыми кислотами образует торий (связывание 70–80 %), связывание урана с гуминовыми кислотами составило 30–40 %, редких земель – 20–37 %.

Ключевые слова: природное органическое вещество, гуминовые вещества, торф, возбуждающая-эмиссионная матрица, параллельный факторный анализ (PARAFAC), комплексообразование, масс-спектрометрия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00140. Экспериментальные исследования частично проведены на оборудовании, приобретенном по программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Авторы благодарят профессора Сергея Ивановича Арбузова (Томский политехнический университет) за помощь в отборе проб.

Для цитирования: Торопов А.С., Хабарова М.Р., Родионова А.А. Органически связанные формы нахождения редкоземельных и радиоактивных элементов в торфе верхового типа // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 10. – С. 222–238. DOI: 10.18799/24131830/2025/10/4913

UDC 550.424.6: 504.064.2.001.18
DOI: 10.18799/24131830/2025/10/4913
Scientific paper



Organically bound species of rare earth and radioactive elements in terrestrial peat

A.S. Toropov^{1✉}, M.R. Khabarova¹, A.A. Rodionova^{1,2}

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russian Federation

✉torop990@gmail.com

Abstract. Relevance. The necessity of a wide analysis of the mechanisms of binding radioactive and rare-earth elements with different chemical behavior to dissolved organic matter for an accurate assessment of their mobility in the environment. **Aim.** To determine the fluorescent components of peat dissolved organic matter using PARAFAC analysis and establish the strength of elemental bonds to peat organic matter. **Methods.** Chemical group composition analysis for peat, gamma spectrometry, spectrophotometry, fluorescence spectroscopy, PARAFAC component analysis, inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results and conclusions.** The authors have studied the group chemical composition of the peat deposit Petro-pavlovskiy Ryam along the profile. It was found that the content of humic acids, bitumen, cellulose, and peat ash content increases with depth growth. The authors studied distribution of anthropogenic radionuclides in peat depending on the depth. It was found that the maximum of cesium-137 and americium-241 is concentrated in the layer of 20–30 cm, and the maximum activity of plutonium-239,240 occurs in the layer of 10–20 cm. The optical properties of peat dissolved organic matter were determined depending on its depth and solution pH, on the basis of which it was possible to evaluate the features of the structure of organic compounds of the humic part of peat. Using PARAFAC factor analysis the authors determined the main components of peat – fulvic and humic acids, the content of fulvic acids prevails over humic acids 1.5 times at pH 3–12, and 1.7–2 times at pH 0.5–2.5. The spatial distribution of rare-earth elements and Th, U along the profile of the top layer of peat was studied and their affinity to organic fractions was established. Thorium forms the strongest complexes with humic acids (70–80% binding), uranium binding with humic acids was 30–40%, rare earth elements – 20–37%.

Keywords: natural organic matter, humic substances, peat, excitation-emission matrix (EEM), Parallel Factor Analysis (PARAFAC), complexation, mass spectrometry

Acknowledgements: The research was supported by the grant from the Russian Science Foundation no. 23-27-00140. Experimental studies were partially performed on equipment acquired under Lomonosov Moscow State University Program of Development. The authors thank professor Sergey I. Arbizov (Tomsk Polytechnic University) for his assistance in sampling.

For citation: Toropov A.S., Khabarova M.R., Rodionova A.A. Organically bound species of rare earth and radioactive elements in terrestrial peat. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 10, pp. 222–238. DOI: 10.18799/24131830/2025/10/4913

Введение

Торфяные месторождения являются одними из наиболее активных сорбентов, способных накапливать в себе при определённых условиях различные металлы, в том числе токсичные и радиоактивные [1]. Единственный путь поступления загрязняющих элементов – атмосферный воздух. Торфяные болота способны сохранять историю химического состава атмосферы вместе с накопленным органическим материалом в течение длительного периода времени [2].

Растворённое органическое вещество (РОВ), взаимодействуя в природных средах с ионами металлов посредством комплексообразования, служит ключевым фактором миграции многих радиоактивных элементов, поэтому важно в полной мере изу-

чить механизмы связывания металлов с компонентами РОВ. РОВ представляет собой сложную смесь органических веществ, образующихся в результате разложения растительных и животных остатков.

Разложившееся органическое вещество в торфе богато гуминовыми веществами, образованными в условиях переувлажнения, и характеризуется высоким содержанием углерода, а также способностью накапливать и высвобождать гуминовые вещества (ГВ). Последние реагируют с радионуклидами по широкому кругу механизмов, которые до конца не определены. Исследования показывают, что выделение гомогенных (узких) фракций ГВ является ключом к пониманию взаимодействия радионуклид–лиганд в геологических системах [3]. Фундаментальные характеристики ГВ – это несте-

хиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность и полидисперсность [4]. Данные факторы создают значительные препятствия для исследования взаимодействия между функциональными группами природного органического вещества и радионуклидов.

Ранее были предложены несколько схем строения структурной ячейки гуминовых кислот (ГК), но наиболее широкое распространение получила гипотетическая модель ГК по Ф. Стивенсону [4] (рис. 1). Согласно его гипотезе, молекула ГК включает в себя бензольные кольца с карбоксильными и фенольными группами, азотсодержащие гетероциклы, хиноидные структуры, связанные между собой мостиками через азот и кислород [5]. Химическое фракционирование по градиенту кислотности функциональных групп позволит разделить радионуклиды, связанные с компонентами ГВ, уточнить константы комплексообразования с фенольными, карбоксильными, карбонильными и другими группами.

Среди всех компонентов органического вещества торфа за подвижность металлов отвечают фульвовые кислоты (ФК), тогда как ГК играют определяющую роль в образовании стабильных органоминеральных комплексов благодаря своей стабильности с течением времени [6]. Из-за своей полифункциональной природы ГК играют важную роль в природных средах, определяющих поведение тяжёлых металлов и радионуклидов [7]. В исследовании [8] утверждается, что селективность торфа по отношению к ионам металлов не имеет чётко установленного порядка и зависит от таких факторов, как pH, присутствие конкурирующих и комплексообразующих ионов, а также концентрации металлов в растворе. Поэтому предсказать поведение элементов в конкретной экосистеме довольно сложно.

При попадании редкоземельных элементов (РЗЭ) в торфяную среду происходит их растворе-

ние и частичное перераспределение. Тяжелые РЗЭ в основном концентрируются в ГК и ФК, а лёгкие – в водорастворимой (ВР) фракции и легкогидролизуемых (ЛГВ) веществах [9]. Установлено, что лёгкие РЗЭ образуют прочные связи с высокомолекулярными ГК и переходят в гидролизуемые и водорастворимые вещества в меньшей степени, чем другие РЗЭ. Согласно экспериментам, описанным в работе [10], накопление РЗЭ в ГК происходит преимущественно за счёт комплексообразования карбоксильными группами. Также предполагается нахождение лантаноидов в торфе в сорбированном состоянии, во фракции ВР и ЛГВ лантаноиды могут находиться в составе комплексных соединений, таких как аминокислоты [11].

Перед описанием взаимосвязи элементов с органическим веществом в торфе первоочередной задачей является оценка концентраций элементов в торфяном профиле. Средние содержания элементов-примесей в торфах Томской области уже изучались разными исследователями [12–14], в том числе и торфяная залежь Петропавловский Рям [15]. Отмечались максимальные значения изученных элементов в интервале 0–50 см, превышающие средние значения содержания: Sc, Ce – в 2,3 раза, Cr, Fe, Co, Sm, Eu, Tb, U – в 2 раза, Rb, La, Th – в 2,7 раз, Cs – в 3,5 раз, Ba – в 2,4 раза, Yb – в 2,6 раз, Lu – в 2,5 раз, Hf – в 3,2 раза, Ta – в 4,2 раза. Предполагается, что именно в данном интервале фиксируется период максимальной трансформации геохимического состава биосферы в результате техногенного воздействия. Известно, что U и Th в верхнем торфе накапливаются из разных источников: уран привносится в торф со смешанным типом питания с грунтовыми водами, а торий поступает с минеральными частицами из атмосферы [15]. Недостатком уже имеющихся исследований является неполный спектр изученных химических элементов, таких как редкоземельные и радиоактивные.

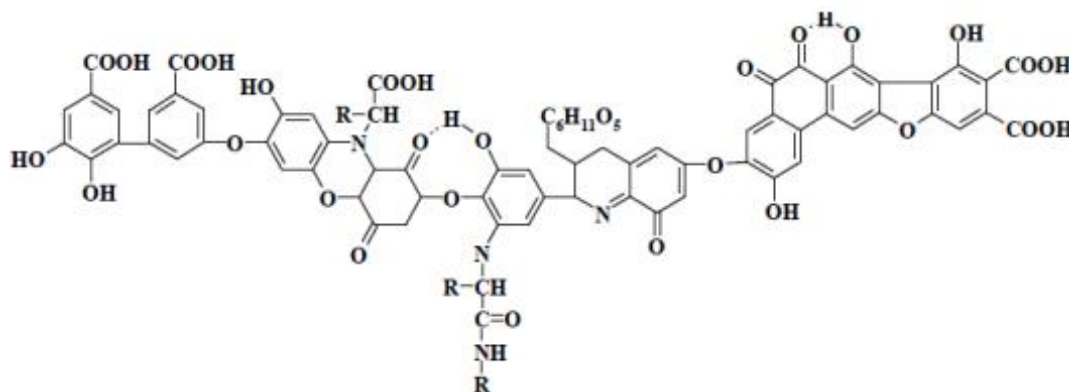


Рис. 1. Схема строения структурной ячейки ГК по Ф. Стивенсону

Fig. 1. Scheme of the structure of the structural cell of HA according to F. Stevenson

Флуоресцентная спектроскопия является простым и неразрушающим методом, который может различать флуоресцирующие компоненты в органическом веществе с высокой точностью и разрешением [16]. Флуоресцентный возбуждающий эмиссионный анализ матриц (ВЭМ) в совокупности с параллельным факторным анализом (PARAFAC) стали популярными инструментами для изучения взаимодействий РОВ–металл [17].

Анализ матриц эмиссии-возбуждения PARAFAC принадлежит к семейству многоканальных методов, специально разработанных для массивов третьего и более порядков [18]. Флуоресцентные спектры представляют собой трёхсторонние массивы данных выборки $\times$ длины волн возбуждения $\times$ длины волн излучения. Образец генерирует поглощение света на определённой длине волны (возбуждение), а затем излучает флуоресценцию на разных длинах волн (излучение), формируя при этом спектр. Множественные спектры из ВЭМ объединяются в массив данных.

Этот подход приобрел популярность благодаря простоте использования, низким требованиям к объёму образца и доступности инструментов для измерения. Кроме того, с развитием измерительных приборов, позволяющих проводить одновременный анализ поглощения и эмиссии фотонов, время анализа образцов сокращается, а постобработка данных, включая вычитание бланков, коррекцию внутреннего фильтра и нормализацию комбинационного рассеяния света, выполняется автоматически встроенными программными средствами [18–20]. Чаще всего при таком анализе выделяют три спектральные области, которые соответствуют фульвовым и гуминоподобным, а также белковоподобным компонентам.

Сочетание PARAFAC с традиционным изучением оптических свойств РОВ значительно расширяет возможности изучения процессов связывания металлов с природными органическими лигандами [19, 21].

В настоящей работе представлена характеристика изменения оптических свойств РОВ торфа верхового типа залежи Петропавловский Рям (Томская область) в зависимости от его глубины и pH раствора, определены основные компоненты торфа с помощью метода PARAFAC, изучено содержание элементов и пространственное распределение РЗЭ при фракционировании гуминового комплекса с кислотным градиентом, Th и U по профилю верхового слоя торфа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а также установлено средство к органическим фракциям.

Материалы и методы исследования **Особенности участка и отбор проб**

Активное развитие промышленности во второй половине XX в. привело к значительному увеличе-

нию содержания практически всех элементов в окружающей среде. Торфяная залежь Петропавловский Рям расположена по вектору преобладающего направления ветров от промышленной зоны городов Томска и Северска, что подчеркивает информативность объекта для изучения антропогенного воздействия на окружающую среду.

6 апреля 1993 г. на радиохимическом заводе Сибирского химического комбината произошла внештатная ситуация с выбросом радиоактивных материалов в атмосферу. Причиной являлись нарушения технологического режима перемешивания жидкости в ёмкости и скопление газообразных продуктов окисления органических растворителей и экстрагентов. Взрыв произошёл на линии экстракции U-Pu в сосуде, содержащем 4 м³ раствора азотной кислоты с Pu, Np и U [22]. Часть этого раствора была выброшена в атмосферу во время взрыва, однако основная активность приходилась на короткоживущие бета-излучатели. Особое волнение в долгосрочной перспективе вызывал ²³⁹Pu, присутствие которого было подтверждено наличием ²⁴¹Am в гамма-спектре при полевых исследованиях сразу после инцидента. Исследования альфатреков с использованием твердотельных детекторов доказали наличие «горячих» частиц, содержащих альфа-излучающие радионуклиды [23, 24]. Соотношение ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu в почве, равное 0,35±0,07, указывает на то, что оно соответствовало частично выгоревшему ядерному топливу [22]. По данным МАГАТЭ в атмосферу было выброшено порядка 30–35 ТБк радионуклидов – продуктов деления, а также до 6 ГБк изотопов плутония.

Даже в настоящее время след от аварии представляет большой научный интерес, поскольку важно понимать механизмы миграции радионуклидов в окружающей среде и изменчивость форм нахождения радиоактивных элементов.

Торфяная залежь Петропавловский Рям, Томская область, находится в 13 км от места аварии 1993 г., северо-северо-восточнее Сибирского химического комбината (г. Северск), попавшая в максимум следа радиоактивных выпадений, опробована в июне 2021 г. Пробы торфа отбирались по координатам, предоставленным С.И. Арбузовым и А.М. Межибор (Томский политехнический университет). Основные растения деятельного слоя торфа – мхи сфагнум и магелланикум, с примесью осоки. Опробована деятельная часть торфяной залежи (до 50 см) послойно с промежутками в 10 см методом торфяного монолита. Неоторфованный слой с глубины 0–10 см (очёс) также был отобран отдельно. Масса проб составила около 50 кг. Далее торф подготавливался и подвергался дальнейшим аналитическим исследованиям в лаборатории.



Рис. 2. Блок-схема аналитического рабочего процесса
Fig. 2. Analytical workflow block diagram

Пробоподготовка, экстракция гуминовых кислот

Отбор проб, пробоподготовка, разработка модели параллельно факторного анализа на основе данных матриц возбуждения и эмиссии (ВЭМ), а также другие методы, применяемые в исследовании, иллюстрируются схемой аналитического рабочего процесса (рис. 2).

Были изучены слои торфа 0–50 см с шагом в 10 см (далее в тексте Т-0(очёс), Т-10 (0–10 см), Т-20 (10–20 см), Т-30 (20–30 см), Т-40 (30–40 см), Т-50 (40–50 см) для понимания взаимодействия радионуклидов и РЗЭ с природным органическим веществом торфа различной степени гумификации. Торфяной материал высушивали при комнатной температуре 25 °С до постоянной массы, измельчали в центробежной мельнице и просеивали через сито 0,25 мм.

Следующим шагом в проведении эксперимента был анализ группового состава торфа по классической методике Инсторфа. По анализу выхода органических фракций было установлено, что групповой состав торфа слабо менялся с глубиной. Это может быть связано с тем, что серьёзная трансформация органических компонентов торфа в таком коротком интервале времени не происходит. Однако более детальные исследования подтвердили возможность трансформации органического вещества торфа.

Битумная фракция удалялась из подготовленного торфа экстракцией горячим бензолом в аппарате Сокслета. Водорастворимые вещества (ВРВ) определяли путём обработки остатка после экстракции битумов горячей деионизованной водой (ГОСТ-

10969). Легкогидролизуемые соединения определялись в остатке после экстракции ВРВ 4%-й HCl на кипящей водяной бане.

Извлечение ГК из образцов торфа проводили в соответствии с методикой «Определение выхода свободных гуминовых кислот» ГОСТ 9517-94. Каждый образец обезбитумленного торфа массой 1 г обрабатывали 0,1М NaOH и выдерживали в сушильном шкафу 2 часа при 70 °С, затем осадок отделяли от надосадочной жидкости центрифугированием и повторяли процедуру три раза для более полного растворения (выхода) гуминовых компонентов. Температура щелочной экстракции была скорректирована относительно классической схемы выделения исходя из сообщений в литературе о прибавочной гумификации образцов в процессе выщелачивания растворами гидроксида натрия выше 80 °С. Далее проводили последовательное фракционирование выделенных из торфа гуминовых кислот подкислением щелочных экстрактов проб до разных pH (12; 10; 8; 7; 6; 5; 4,5; 4; 3,5; 3; 2,5; 2; 1,5; 1; 0,5) ультрачистой соляной кислотой (ultra-trace grade), отобранные аликваты отстаивали в течение суток и центрифугировали 12 минут при 12000 г. Отдельно для расчета весового баланса выхода ГК в групповом составе полученный при pH 2 осадок ГК промывали водой, высушивали в сушильном шкафу при 70 °С до постоянной массы.

Для измерения pH использовали pH-метр-ионметр «ЭКСПЕРТ-001», для приготовления всех растворов использовали воду высокой чистоты из системы Milli-Q и реагенты высокой чистоты.

Спектрофотометрия и флуоресцентная спектроскопия

Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра УФ-видимого диапазона Shimadzu UV-1900i при длинах волн 700–200 нм и кварцевой кюветой с длиной оптического пути 1 см, с добавлением фосфатного буфера для поддержания одинакового pH равного 9,1.

Флуоресцентный анализ проводили на спектрофлуориметре Hitachi F-7000, оснащённом программным обеспечением FL Solutions Program. Были получены трёхмерные (3-D) спектры флуоресценции в виде графиков матрицы возбуждения–излучения. Флуоресцентные спектры регистрировались в диапазоне длин волн излучения от 230 до 430 нм и длин волн возбуждения 300–600 нм, последовательно увеличивая длину с шагом 5 нм. Щели излучения и возбуждения были установлены с шириной полосы 5 нм со скоростью сканирования 2400 мин⁻¹. Образцы измеряли в кварцевой кювете с длиной оптического хода 1 см. Графики трёхмерных матриц были построены на основе спектральных данных флуоресценции с использованием программы StaRdom на платформе R. Пустой спектр матрицы деионизованной воды был вычтен из образца для устранения эффекта комбинационного рассеяния. Сигнал рэлеевского рассеяния был подавлен путем обнуления интенсивности флуоресценции в соответствующей спектральной области.

Для разбавления растворов использовали воду высокой чистоты из системы Milli-Q (18,2 МОм·см).

Анализ техногенных радионуклидов проводился методами низкофоновой гамма-спектрометрии с полупроводниковым коаксиальным детектором на основе особо чистого германия (ORTEC DSPec50, Ametec), альфа-излучающих радионуклидов – после автоклавного вскрытия навески торфа с помощью системы разложения ETHOS UP, радиохимического выделения с картриджами Eichrom и последующим измерении счетных образцов на альфа-спектрометре с полупроводниковым детектором (ORTEC DSPec50, Ametec). Элементный анализ проводился с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant MS Elite с онлайн-подачей внутреннего стандарта для коррекции матричных эффектов и дрейфа аналитического сигнала (¹⁰³Rh и ¹⁹³Ir, 50 мкг/л). Пределы обнаружения РЗЭ, U, Th – 0,1–1 нг/л.

Оптические дескрипторы

В работе проанализирован представительный ряд оптических дескрипторов, определяемых как отношения величин поглощения индикаторных длин волн или интегрированной площадью определенной области спектра. Эти соотношения и качественно и количественно отражают различные характеристики РОВ, например, ароматичность, гумификацию, гидрофобность. Коэффициент поглощения при длине волны от

250 до 365 нм (называемый оптический дескриптор E₂/E₃) широко используется для указания молекулярных размеров РОВ [25]. Меньшие значения дескриптора E₂/E₃ могут свидетельствовать об увеличении абсорбции высокомолекулярной фракцией ГВ в длинноволновой области оптического спектра. Если E₂/E₃ < 3,5, он в основном отражает характеристики поглощения более крупных органических молекул, таких как ГК, если E₂/E₃ > 3,5, то он показывает абсорбционные характеристики более мелких органических молекул, таких как ФК. Спектральное отношение E₄/E₆, т. е. коэффициент поглощения при 465 и 665 нм, коррелирует со структурными характеристиками ГВ, такими как атомные соотношения О/С и С/Н, а также ароматичность. Абсорбция на длине волны 465 нм характеризует наличие гуминовых веществ, образовавшихся после начальных стадий распада живого вещества, в то время как абсорбция на длине волны 665 нм указывает на наличие хорошо гумифицированного органического вещества. В связи с этим данный параметр часто используют как «общий индекс гумификации».

Хромофорами в молекулах ГВ являются ароматические кольца с фенольными, карбоксильными, алифатическими цепями и т. д. Поэтому авторами [26] была выстроена гипотеза о том, что для ГВ могут быть характерны полосы, вызванные локальным электронным возбуждением (Bz, λ~190 нм) и поглощением, связанным с переносом электрона (ET, λ~240–250 нм). Интенсивность данных полос должна зависеть от характера замещения ароматического кольца функциональными группами. Дополнительно предложено использование дескриптора отношения оптических плотностей, соответствующих полос (E_{ET}/E_{Bz}), низкие значения которого говорят о неполном замещении ароматических колец или о наличии алифатических функциональных групп в качестве заместителей. Напротив, повышенные значения E_{ET}/E_{Bz} могут быть следствием присутствия кислородсодержащих функциональных групп в ароматических компонентах.

Помимо коэффициентов поглощения, важным параметром для описания УФ-видимых спектров является коэффициент спектрального наклона, который рассчитывается путём экспоненциальной или линейной аппроксимации логарифмически преобразованного коэффициента поглощения. Вычислением отношения наклона более коротковолновой области (275–295 нм) к наклону более длинноволновой области (350–400 нм) определялся безразмерный параметр, называемый «отношением наклона», или S_R, успешно применённый для количественного описания соотношения ФК и ГК [27]. Более высокие значения S_R обычно указывают на низкомолекулярный материал и/или на снижение ароматичности.

Результаты исследования и их обсуждение

Характеристика торфа

Групповой состав изученного верхового торфа по профилю глубины является типичным для данного типа торфа (табл. 1). По изменению содержания основных групп веществ в торфе установлено, что с увеличением глубины залежи в торфе возрастает содержание некоторых групп веществ. Так, увеличение содержания ГК свидетельствует о повышении количества карбоксильных групп и степени ароматичности, также возрастает доля битумов и содержание целлюлозы.

Таблица 1. Содержание основных групп веществ в торфе

Table 1. Content of main substance groups in peat

Точка отбора Sample point	Битумы Bitumen	ВР Water soluble	ЛГ Acid soluble	ФК Fulvic acids	ГК Humic acids	ФК/ГК FA/HA ratio	ЛЦ Lignine-cellulose	ГВ Alkaline extractable	Зольность Ash content
%									
T-10	6,5	8,5	39	13,4	9,7	1,38	30,2	30,2	6,8
T-20	7,8	8,3	34	12,6	10,1	1,25	27,2	33,5	6,6
T-30	8,3	8,0	39	13,8	11,3	1,22	19,6	35,1	9,1
T-40	13,2	7,1	30	13,5	13	1,04	21,2	36,3	13,1
T-50	7,1	5,2	27	13	15	0,87	32,7	36,9	9,8

ВР – водорастворимые соединения, ЛГ – легкогидролизуемые соединения ЛЦ – лигнин-целлюлозный остаток, ГВ – процентное содержание торфа, перешедшее в щелочную вытяжку.

Слой Т-40, который датируется 1940–1960 гг. несколько отличался от соседних слоев как более высокой зольностью, так и более высоким содержанием битумов. Вероятно, это связано с локальными пожарами в эти годы. С увеличением степени разложения торфа содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ уменьшается. Кроме того, с глубиной повышается зольность торфа. Соотношение ФК/ГК в торфе закономерно снижается с глубиной, что свидетельствует о протекании процессов диагенеза в торфяной залежи. Этот факт ставит вопрос о необходимости взвешенно подходить к результатам распределения поллютантов (загрязнителей) в таких стратифицированных образованиях, поскольку миграционная способность токсичных элементов может меняться за относительно короткий период времени, исчисляемый десятками лет.

Датировка и содержание техногенных радионуклидов в торфе

Определение удельной активности природного радионуклида ^{210}Pb в профилях отложений позволяет проследить историю и источники загрязнения в различных горизонтах [28]. ^{210}Pb образуется в результате распада ^{222}Rn , связывается с поверхностным слоем

аэрозолей, которые осаждаются на поверхности, следовательно, увеличивают исходное содержание ^{210}Pb в торфе. С течением времени аэрозоли постепенно погружаются в слой торфа и отрываются от свежего атмосферного запаса ^{210}Pb . Скорость торфонакопления в залежи была определена с помощью модели постоянной скорости поступления (CRS – constant rate supply) посредством регрессионного анализа наиболее подходящей скорости накопления по расчетным данным накопления неподдержанного ^{210}Pb .

Сопоставляя полученные данные с модельными расчетами установлено, что наиболее близкая к измеренным значениям модель имеет скорость накопления торфа около 5 мм в год (рис. 3). Кроме того, датировка торфяного месторождения позволила установить примерную глубину аварии для 1993 г., равную 12–14 см, и максимум глобальных осадков в 1963 г. – глубину около 25–28 см. В более ранних работах [22, отбор 2007 г.] по проявленности аварии 1993 г. на СХК в верховом торфе данной залежи указывается обогащенный изотопами плутония слой 7–9 см. Такое смещение соответствует скорости торфонакопления примерно 4 мм в год, что не противоречит рассчитанной датировке. Учитывая неоднородность степени разложения торфа, сходимость кривой с теоретически рассчитанной можно считать вполне удовлетворительной.

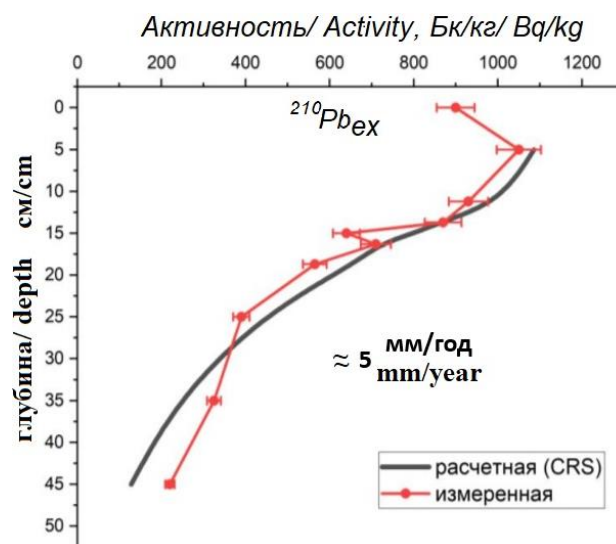


Рис. 3. Данные вертикального профиля датировки деятельного слоя торфа по Pb-210, рассчитанные по модели CRS

Fig. 3. Data of vertical profile of peat active layer dating for Pb-210 calculated by CRS model

Кривые распределения техногенных радионуклидов заметно различаются, а распределение активности радионуклидов оказалось весьма информативным по годам (рис. 4).

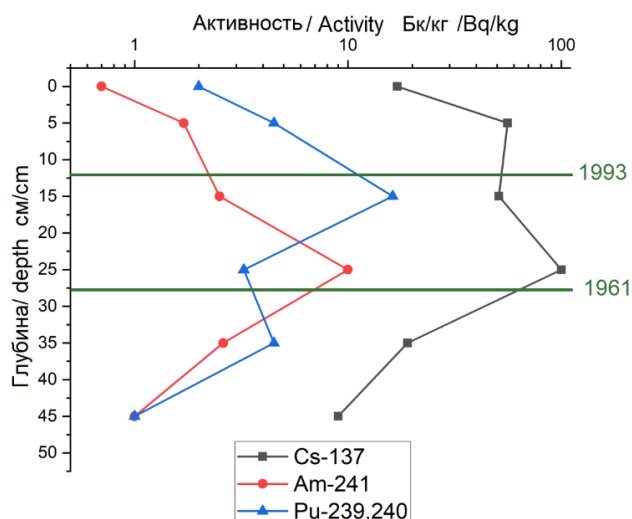


Рис. 4. Распределение техногенных радионуклидов по глубине деятельного слоя торфяной залежи Петропавловский Рям

Fig. 4. Distribution of anthropogenic radionuclides by depth of the active layer of the peat deposit Petropavlovskiy Ryam

Максимум активности цезия-137 приходится на слой 20–30 см. По свинцовой хронологии это соответствует времени пика глобальных выпадений. При этом максимальная активность изотопов плутония приходится на слой 10–20 см, что совпадает по временному интервалу с аварией на СХК в 1993 г. В [29] показано, что большая доля активности трансурановых радионуклидов была сосредоточена в частицах, которые со временем разрушаются и спустя 30 лет после аварии часть активно-

сти и более мелких частиц гравитационно смещается в более глубокие слои торфа. Предполагается более высокая активность радионуклидов, в особенности плутония, в слое торфа 10–20 см, поскольку традиционная схема разложения растительных образцов (кипячение в 6М HCl+7МHNO₃) все еще недостаточна, чтобы растворить связанный с частицами плутоний.

Абсорбционные оптические свойства гуминовых веществ торфа

Как говорилось ранее, УФ-спектры гуминовых веществ могут дать важную информацию об основных структурных различиях этих веществ. Гумины поглощают ультрафиолетовый и видимый свет, их оптическая плотность монотонно убывает при увеличении длины волны (рис. 5). В видимой области спектра поглощение изученных ГВ низкое, поэтому на рис. 5, А представлены спектры поглощения для слоя Т-30 в УФ-диапазоне 200–600 нм, на рис. 5, В – в диапазоне 220–280 нм. В целом ультрафиолетовые спектры ГК при разных pH схожи, различаются лишь по оптической плотности на более информативной длине волны для органических веществ – 254 нм: более щелочные растворы находятся по значениям абсорбции от 0,6 до 0,7; а кислые растворы от pH 2,5 и ниже имеют значения оптической плотности 0,18–0,3. Уменьшение оптической плотности при понижении pH до 0,5 подтверждает способность ГК к свертыванию в кислой среде. Коагуляционная способность связана с параметрами молекулярной массы [30] ГК.

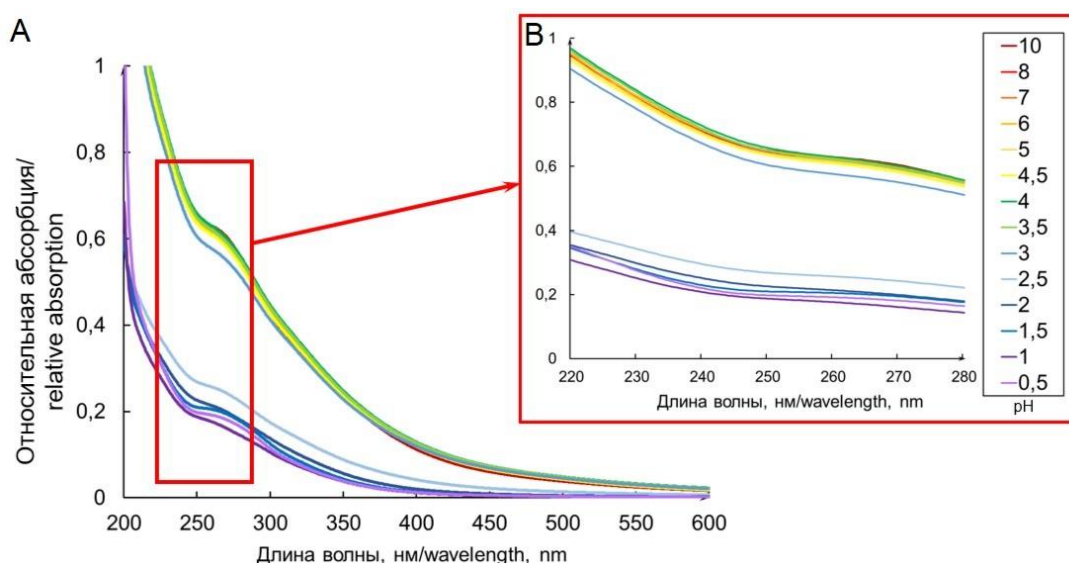


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения экстрактов торфа при кислотном фракционировании, средние значения для глубин до 30 см: А – при длинах волн 200–600 нм, В – увеличенный масштаб при длинах волн 220–280 нм

Fig. 5. Normalized absorption spectra of peat extracts under gradual acid fractionation, mean values for peat profile depth up to 30 cm: А – at wavelengths of 200–600 nm, В – enlarged scale at wavelengths 220–280 nm

При анализе зависимости оптического дескриптора E_2/E_3 от pH (рис. 6) видно, что органические формы нахождения изученных слоёв торфа схожи. Кривые изменения E_2/E_3 обратно пропорциональны изменению концентраций органического углерода в растворах. Для всех изученных образцов E_2/E_3 при диапазоне pH от 12 до 3 практически не меняется, что указывает на одинаковый размер ГВ в торфе, при pH в области от 2,5 до 0,5 наблюдается увеличение значений дескриптора, что является результатом уменьшения поглощения фракции ГВ в длинноволновой области оптического спектра, что отвечает меньшим средним размерам молекул ГВ [31].

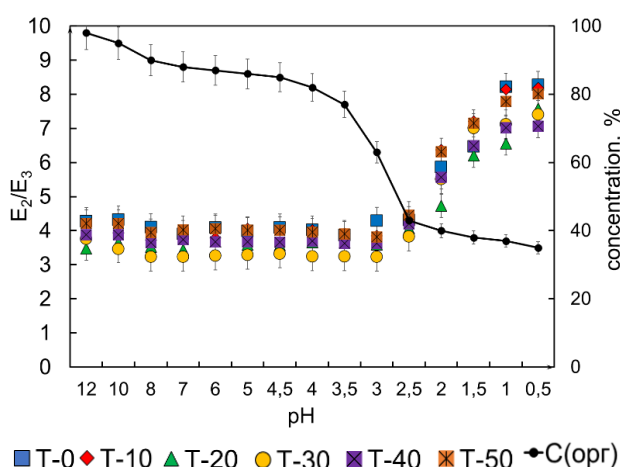


Рис. 6. Значения оптического дескриптора E_2/E_3 гуминовых веществ при кислотном фракционировании
Fig. 6. Values of optical descriptor E_2/E_3 of humic substances at acid fractionation

Существенные различия наблюдаются для дескриптора E_4/E_6 , согласно литературным данным, он тесно взаимосвязан с содержанием углерода в ГВ и их молекулярной массой (рис. 7): данный дескриптор отражает отношение ароматических фрагментов РОВ к алифатическим. При понижении pH в целом снижаются значения дескриптора E_4/E_6 , что говорит об уменьшении содержания карбоксильных групп. Также E_4/E_6 четко отражает степень ароматичности хромофорного органического вещества. В щелочной области исследуемые образцы можно охарактеризовать как высокоароматичные, а при увеличении кислотности среды ароматичность снижается за счет осаждения более ароматичных компонентов и эффекта усиления поглощения излучения из-за повышения ионной силы раствора при градиентном повышении концентрации кислоты в системе. Значения дескриптора E_4/E_6 имеют несистематические выбросы по причине шумности данного индикатора, значения оптической плотности на 665 нм низки и вносят существенный разброс в значения дескриптора. Например, в слое T-0 наблюдается скачок при

pH 1,5, а также в слое T-20 при pH 5. В более зрелых слоях торфа (от 30 см) параметр E_4/E_6 в меньшей степени подвержен изменениям при снижении pH щелочного экстракта, что говорит о более регулярной структуре гуминовых соединений в таких слоях.

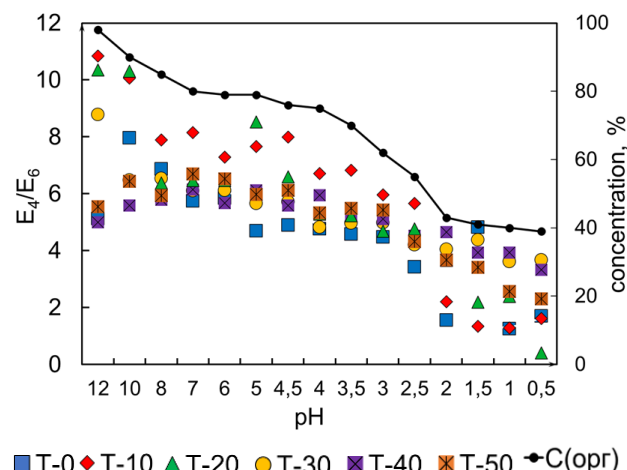


Рис. 7. Значения оптического дескриптора E_4/E_6 гуминовых веществ при кислотном фракционировании
Fig. 7. Values of optical descriptor E_4/E_6 of humic substances at acid fractionation

По значениям оптического дескриптора E_{ET}/E_{Bz} можно предположить строение функциональных групп органических веществ. Значения отношения E_{ET}/E_{Bz} для всех рассмотренных слоёв торфа схожи (рис. 8): для слабокислых, нейтральных и щелочных pH – от 0,66 до 0,72; для pH < 2,5 значения дескриптора чуть ниже и достигают 0,56.

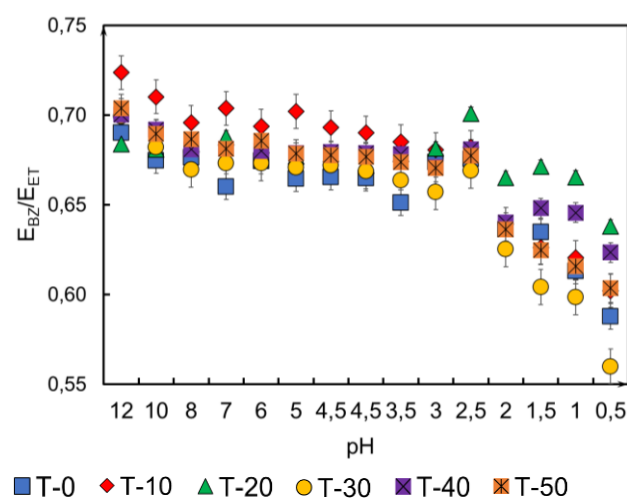


Рис. 8. Значения оптического дескриптора гуминовых веществ торфа E_{ET}/E_{Bz} , рассчитанного из спектров поглощения для различных pH
Fig. 8. Values of the optical descriptor of peat humic substances E_{ET}/E_{Bz} , calculated from absorption spectra for different pH

Как известно из литературы, низкие значения данного дескриптора указывают на невысокую степень замещённости в ароматических кольцах или присутствие заместителей в виде алифатических функциональных групп.

Таблица 2. Значения спектрального наклона S_R торфа, рассчитанного из спектров поглощения для различного pH

Table 2. Values of S_R peat spectral slope calculated from absorption spectra for different pH

pH	T10	T20	T30	T40	T50
12	1,61	1,45	1,37	1,40	1,51
10	1,67	1,51	1,28	1,42	1,51
8	1,59	1,42	1,19	1,36	1,45
7	1,51	1,44	1,19	1,36	1,44
6	1,58	1,42	1,20	1,33	1,45
5	1,53	1,45	1,21	1,33	1,42
4,5	1,54	1,42	1,21	1,32	1,42
4	1,53	1,42	1,18	1,33	1,40
3,5	1,45	1,36	1,19	1,30	1,37
3	1,64	1,35	1,18	1,30	1,35
2,5	1,62	1,43	1,37	1,49	1,55
2	2,19	2,09	1,97	1,97	2,15
1,5	2,06	2,39	2,65	2,23	2,40
1	2,94	2,64	2,47	2,38	2,56
0,5	2,79	2,84	2,74	2,44	2,70

Коэффициент наклона S_R ($S_{275-295}/S_{350-400}$) является чувствительным параметром и связан со сдвигами в молекулярной массе РОВ и фотообесцвечиванием [31]. Как правило, более крутое значение

наклона S_R связано с уменьшением молекулярной массы и ароматичности РОВ [31, 32]. Предыдущее предложение подтверждается табл. 2, из которой видно, что значения S_R начинают возрастать от 1,2–1,6 до 2,8 ниже pH 2,5, что указывает на уменьшение молекулярных масс молекул гуминовой природы из-за снижения ароматичности [33].

Флуоресцентная спектроскопия

В отличие от оптических спектров поглощения, флуоресцентная спектроскопия может предоставить богатую информацию её трёхмерными данными (возбуждением, излучением и интенсивностью), и она приобрела высокую популярность для приложений в исследованиях РОВ.

С помощью модели параллельно-факторного анализа PARAFAC были идентифицированы отдельные флуоресцентные компоненты для органического вещества торфа. По результатам обработки и полученным эмиссионным и возбуждающим нагрузкам была определена наиболее подходящая модель и по ней установлены два компонента – ФК и ГК (рис. 9).

Для удобства представления приведены флуоресцентные матрицы для pH 1; 2,5 и 7, что помогает увидеть изменения в зависимости от подкисления растворов и увеличения глубины торфа. Оба компонента имели отчётливые пики, однако флуоресценция фульвокислот обычно менее интенсивна, чем у гуминовых. Четко заметно снижение квантового выхода флуоресценции в кислой среде.

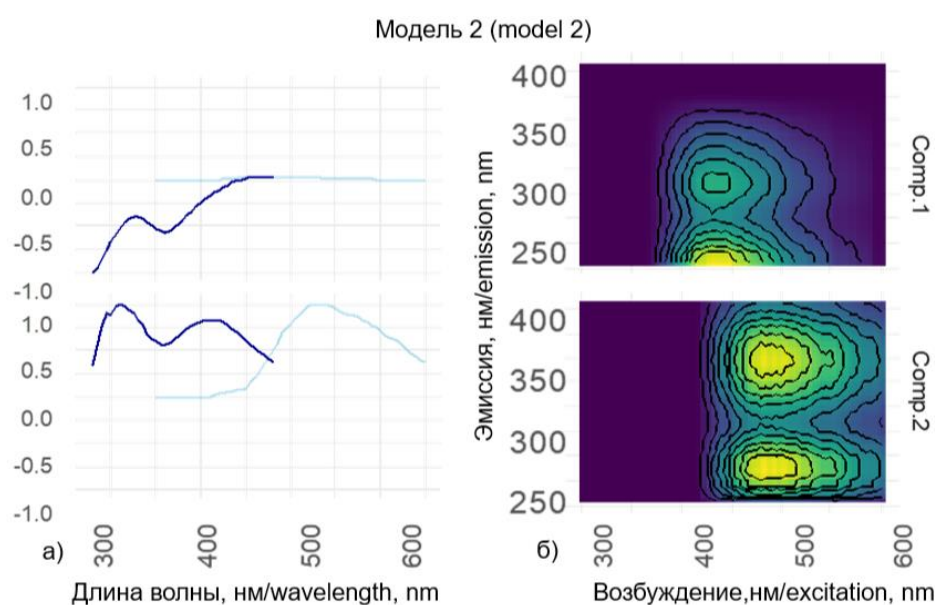


Рис. 9. Результаты обработки PARAFAC: а) эмиссионные и возбуждающие нагрузки для второй модели; б) трёхмерные матрицы установленных компонентов

Fig. 9. PARAFAC analysis results: a) emission and excitation loads for the second model; b) three-dimensional matrices of fitted components

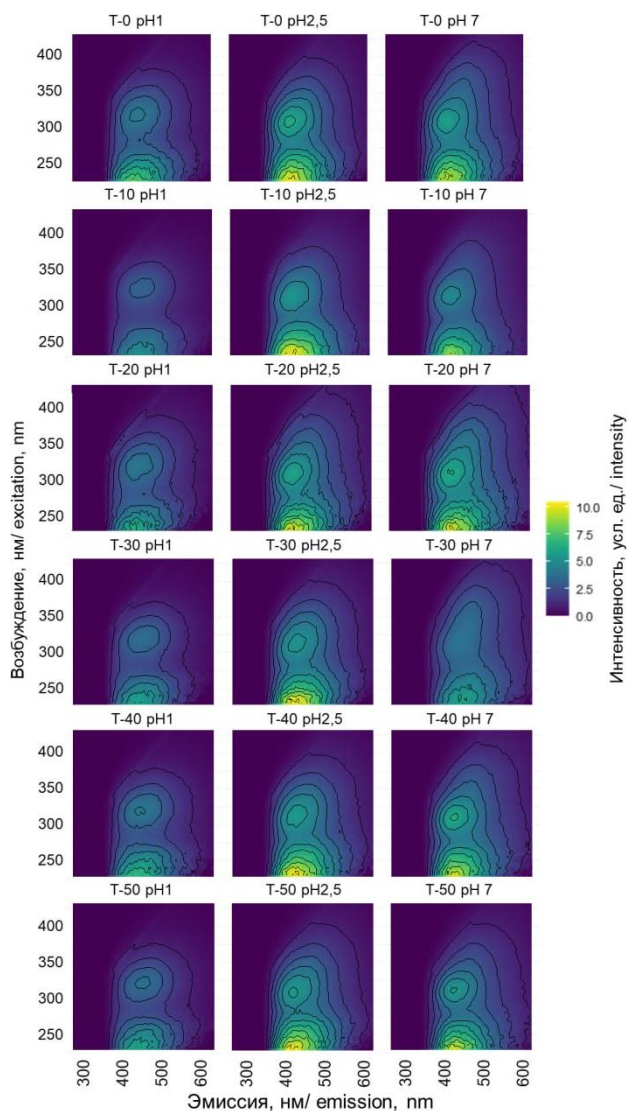


Рис. 10. Компоненты трёхмерной модели PARAFAC после обработки данных, соответствующие слоям торфа T-0,10,20,30,40,50 при pH 1; 2,5; 7

Fig. 10. Components of the three-dimensional PARAFAC model after data processing corresponding to peat layers T-0,10,20,30,40,50 at pH 1; 2,5; 7

Также следует обратить внимание на трёхмерные модели PARAFAC после первого шага обработки данных (рис. 10). При pH 2–2,5 флуоресценция максимальна, возможна из-за перехода в нерастворимую часть более крупных молекул гуминоподобных соединений, которые экранируют флуорофоры и снижают квантовый выход. Пик гуминоподобных соединений с увеличением возраста торфа сужается, что говорит об увеличении гомогенности молекулярного ансамбля органического вещества по мере созревания торфа. Во всех рассмотренных слоях и pH растворов обнаруженные компоненты преобладали при максимумах пиков в матрицах при EX=430 нм, EM=230 и 310 нм. Смещение пиков по эмиссии по двум флуорофорам не обнару-

жено, однако выявлена закономерность у гуминоподобного компонента – чем ниже pH и слой торфа, тем выше смещение пика по возбуждению на 5–10 нм. Наличие пиков в области длин волн 350–400 нм указывает на ароматические структуры, которые являются частью ГК и ФК. Также установлено соотношение интенсивности пиков ГК к ФК: для области pH 3–12 соотношение составило 1,4–1,6; для диапазона pH от 0,5 до 2,5 – 1,7–1,8, что подтверждает уменьшение интенсивности пиков фульвокислот.

Также следует обратить внимание на изменение интенсивности флуоресценции пиков по слоям (рис. 10) – более интенсивными выявлены слои T-0, 20, 40 и 50, в остальных слоях наблюдается незначительное уменьшение в интенсивности. По изменениям интенсивности в зависимости от pH среднее свечение относится к области pH 4–12, максимальное свечение пиков замечено при pH 2,5–3,5, что говорит о разрыве связи металл – гуминовые кислоты, далее – ниже pH 2 интенсивность снижается, что обуславливается кислыми условиями, которые могут увеличивать степень протонирования функциональных групп гуминовых веществ, из-за чего происходит гашение пиков флуоресценции, а также изменение свойств флуоресценции.

Анализ прочности связывания РЗЭ, Th и U с ГК при кислотном фракционировании

Изменение концентрации РЗЭ и Th, U при градиентном кислотном фракционировании в слоях торфа T-0,20,40,50 см было определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для более удобной визуализации на графиках (рис. 11) были просуммированы лёгкие и тяжёлые РЗЭ, так как обладали похожими трендами. На графиках представлена область pH 0,5–5, поскольку при более высоких значениях водородного показателя изменений в содержании металлов и выпадения ГК в осадок не наблюдалось.

Представленные на графиках распределение элементов при кислотном фракционировании в вертикальном профиле торфа имеют похожую тенденцию изменения концентрации при изменении pH раствора. Выпадение в осадок ГК со связанными РЗЭ, Th и U заметно при pH 2–2,5, только в слое T-0 осаждение гуминов начиналось при pH 3, в случае дальнейшего подкисления раствора от pH 1,5 до 0,5 наблюдалось высвобождение РЗЭ из комплексов с органическим веществом. Четко прослеживается тенденция снижения прочности связи в более зрелых слоях торфа.

Во всех изученных слоях торфа 20–25 % лёгких и тяжёлых РЗЭ осаждается с комплексными соединениями, и только в слое T-10 – 36,2 % LREE перешли в нерастворимую часть.

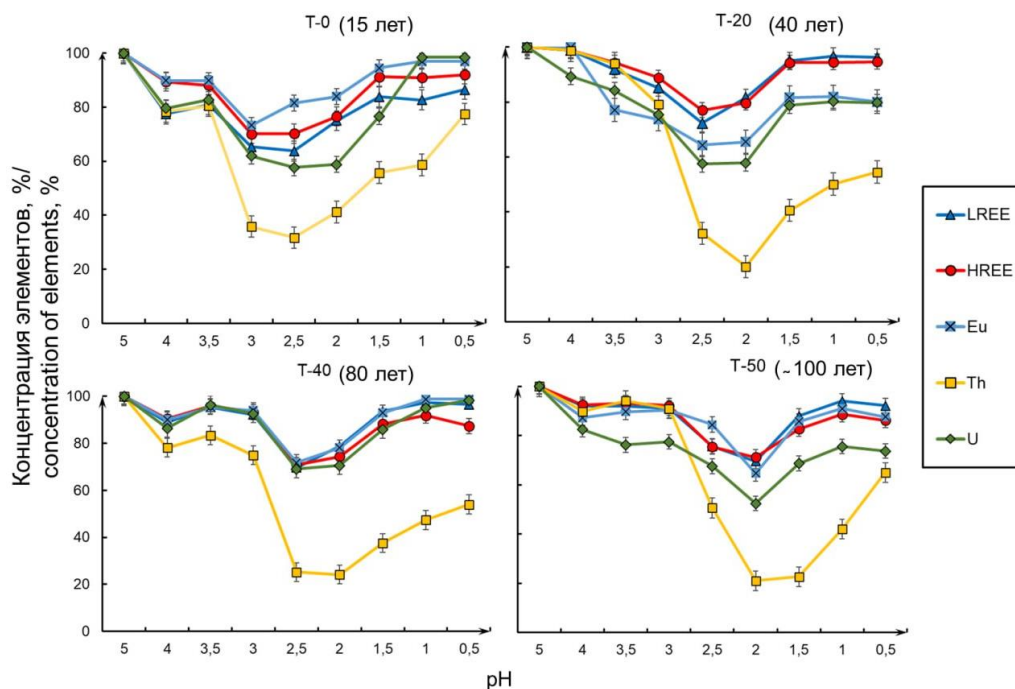


Рис. 11. Изменение концентрации редкоземельных элементов, Th и U в слоях торфа T-0,20,40,50 в области pH 0,5–5, при кислотном фракционировании, где легкие ПЗЭ – LREE – от La до Pr, тяжелые ПЗЭ – HREE – от Tb до Lu (усредненные данные)

Fig. 11. Changes in the concentration of rare earth elements, Th and U in peat layers T-0,20,40,50 in the pH region 0,5–5, under acid fractionation, where: LREE – La–Pr, HREE – Tb–Lu (average data)

Поведение европия с изменением глубины торфа неоднозначно: максимальное количество связанного европия с ГК в зависимости от слоя торфа приходится на pH 2–3, а доля связанного европия составила 26–37 %.

Уран связывался с ГК на 30–40 %, в слое T-50 количество связанного урана с ГК достигло 50 %. Самые прочные комплексы с ГК образует торий, его связывание с ГК в слоях T-0–20 составило 70–75 %, а в слоях T-40–50 – 80 % с минимальным разрушением комплексов в кислых средах среди всех рассмотренных элементов.

Вертикальное распределение элементов по профилю глубины торфа

Содержание элементов в торфе зависит от множества факторов: интенсивности аэрозольного поступления, контрастности окислительно-восстановительных условий, режима питания, катастрофических событий (лесные пожары и другие природные явления) и близости техногенных источников.

Рудные элементы. При рассмотрении вертикального распределения рудных элементов прослеживается весьма неравномерное распределение этих металлов. Кобальт имеет свойство накапливаться в растениях, его максимум концентрации находится в слое T-30. У никеля пик концентрации в слое T-40. У меди и цинка два пика концентрации

в верховом слое торфа – у Cu – слой T-0 и T-40, у Zn – T-10–15 и T-20. Содержание свинца и ванадия монотонно увеличивается по всему профилю распределения, их концентрация пропорциональна количеству растворённого органического вещества. Также известно, что свинец образует устойчивые комплексы с гумусовыми веществами [34]. Висмута в торфе крайне мало, но его содержание также монотонно увеличивается с глубиной.

Торф является хорошим сорбентом тяжёлых металлов, поэтому хром, вместе с другими тяжёлыми металлами, хорошо удерживается торфом. Его распределение имеет несколько пиков на глубине T-30 и T-50.

Рассеянные элементы. Ртуть может поступать из естественных и антропогенных источников, из-за своей токсичности ртуть может представлять угрозу для живых организмов. Распределение ртути в верховом торфе представлено довольно низким содержанием и достигает максимума в слое T-40 – 0,08 мг/кг, что хорошо коррелирует с зольностью.

Редкоземельные элементы. Ранее уже изучалось распределение лантаноидов по профилю глубины и было отмечено их повышенное содержание в верховых торфяниках Томской области. Лантаноиды обладают схожими свойствами, но их распределение не имеет какой-либо специфической изменчивости.

Таблица 3. Содержание элементов по профилю глубины в торфе месторождения Петропавловский Рям

Table 3. Concentration of elements according to the depth profile in the peat of the Petropavlovsk Ryam deposit

Группы элементов Element groups	Элементы Elements	Содержание, мг/кг/Concentration, mg/kg						
		T-0	T-10-15	T-15-20	T-20	T-30	T-40	T-50
Рудные/Ore	Co	0,51	1,42	1,35	1,35	1,61	1,27	0,97
	Ni	4,25	6,12	5,51	5,94	9,37	12,99	4,92
	Cu	18,74	11,47	7,54	11,29	11,09	25,28	15,78
	Zn	48,79	62,27	31,09	69,56	51,01	43,12	44,96
	Pb	7,14	15,24	16,00	13,40	14,48	19,21	22,12
	Cr	10,13	8,32	7,06	16,58	29,57	8,44	50,11
	V	6,45	5,69	6,4	10,00	13,72	12,11	49,91
	Bi	0,04	0,06	0,06	0,05	0,10	0,24	0,30
Рассеянные/Trace	Hg	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,08	0,05
Редкоземельные/Rare earth	La	1,58	2,32	2,02	2,08	3,43	4,58	3,14
	Ce	2,40	4,00	3,75	3,53	6,20	6,35	5,52
	Pr	0,25	0,42	0,39	0,37	0,71	0,85	0,57
	Nd	0,83	1,59	1,59	1,71	2,59	3,10	2,08
	Sm	0,15	0,29	0,29	0,28	0,48	0,58	0,40
	Eu	0,06	0,08	0,08	0,08	0,12	0,15	0,11
	Gd	0,18	0,33	0,31	0,29	0,53	0,63	0,44
	Tb	0,02	0,04	0,04	0,04	0,07	0,08	0,06
	Dy	0,12	0,21	0,20	0,18	0,35	0,41	0,30
	Ho	0,02	0,04	0,04	0,04	0,07	0,08	0,06
	Er	0,07	0,12	0,11	0,11	0,20	0,24	0,17
	Tm	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
	Yb	0,06	0,11	0,10	0,09	0,17	0,20	0,14
	Lu	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02
Радиоактивные/Radioactive	Th	0,25	0,49	0,44	0,38	0,90	1,17	0,74
	U	0,31	0,31	0,29	0,45	0,58	1,27	0,65

Изученные лантаноиды можно распределить на три группы по содержанию их в торфе Петропавловского Ряма. К первой относятся элементы с весьма небольшим содержанием – Tb, Ho, Tm и Lu. Во вторую группу можно отнести элементы с содержанием до 1 мг/кг – Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb. Графики распределения данных элементов схожи, максимальные значения приходятся на слой T-40, что превышает содержание в T-0 слое в 2,5–3,5 раз. И к третьей группе относятся элементы, характеризующиеся максимальным содержанием в торфе – La, Ce и Nd. Максимальное содержание также наблюдается в слое T-40 и превышает слой T-0 в 2,6–3,7 раз. Повышенные значения хорошо коррелируют с зольностью торфа, что подтверждает ранее полученные данные о поступлении РЗЭ с аэрозольными частицами [15].

Радиоактивные элементы. Торфяная залежь Петропавловский Рям характеризуется наибольшими содержаниями Th и U в верхнем слое. Распределение тория и урана по профилю глубины торфа демонстрирует общий тренд, максимальные значения приходятся на слой T-40.

Наблюдаются повышенные концентрации отдельных металлов в профиле верхового слоя торфа, что, возможно, связано с тем, что этот слой достаточно молодой и содержит большую часть неразложившейся биомассы растений, которая накапливает во время жизни различные загрязняющие вещества и металлы [35].

Наблюдались два тренда изменения содержания элементов с глубиной. В первом случае Co, Ni, Cu, редкоземельные и радиоактивные элементы накапливаются в верхних слоях. Основные пики концентраций элементов приходятся на слои T-20,30,40, когда наблюдалась и более высокая техногенная нагрузка, накопление элементов коррелирует с повышенной зольностью. Вторая группа: Pb, Cr, V, Bi, для которой отмечено повышение содержания с глубиной. Это объясняется повышенными содержаниями этих элементов в подстилающих породах (геологический фактор), а также частичным разложением и уплотнением торфа, где торфяная масса прошла редокс-барьер и переменновалентные элементы могли перераспределиться. Остался открытым вопрос, могли ли некоторые элементы мигрировать внутри деятельного слоя торфа под влиянием кислой среды обводненной части торфяника с pH около 4, для этого нужны другие исследования.

Закключение

Обобщены комплексные исследования органического вещества торфа с залежи Петропавловский Рям и оценена устойчивость комплексов радиоактивных и редкоземельных элементов с гуминовыми веществами при кислотном фракционировании. Анализ группового состава торфа показал слабые изменения с глубиной. Наиболее контрастно менялась зольность, демонстрируя степень техногенной нагрузки. Несмотря на короткий интервал времени,

недостаточный для серьёзных трансформаций органических компонентов торфа, фиксируются достоверные изменения в химической структуре и доле подвижных компонентов.

В целом удалось предположить особенности строения и структуры функциональных групп гуминовой части торфа. Анализ изменений оптических дескрипторов, в частности параметра E_2/E_3 показал, что при уменьшении pH снижалась средняя молекулярная масса молекул растворённого органического вещества торфа. Низкие значения E_{ET}/E_{VZ} указали на невысокую степень замещённости в ароматических кольцах или присутствие заместителей в виде алифатических функциональных групп, а индекс гумификации хорошо коррелировал с фракционным составом. Коэффициент наклона S_R также указывает на уменьшение молекулярной массы и осаждение ГК при подкислении раствора. Изученные дескрипторы рассматривались в зависимости от pH раствора, но с глубиной рассмотренные параметры практически не менялись.

Трёхмерная флуоресценция позволила установить основные компоненты и их соотношение растворённого органического вещества торфа: фульвоподобный и гуминоподобный, причём фульвоподобный преобладал над гуминоподобным компонентом в 1,5 раза при pH 3–12, и в 1,7–2 раза при pH 0,5–2,5.

Изменение содержания редкоземельных элементов при снижении pH 12–0,5 показало, что выпадение в осадок гуминовых веществ со связанными РЗЭ, Th и U происходит при pH 2,5–2. Установлено, что химические элементы по-разному распределяются между торфом и его гуминовой фракцией. Из всех элементов, накапливающихся в тор-

фе, легкие и тяжелые редкоземельные элементы слабо связываются с органическим веществом – всего на 20–25 %, европий как представитель средних РЗЭ перешёл в нерастворимую часть на 26–37 %, уран связался с фракцией ГК на 30–40 %, но самые прочные комплексы с ГК образовывал торий, его связывание составило 70–80 %.

Даже столь непродолжительный диагенез органического вещества деятельного слоя торфа в пределах сотни лет показывает закономерное снижение прочности связи редкоземельных и радиоактивных элементов с гуминоподобными компонентами. В молодом, созревающем торфе активно происходят процессы доразложения растительных остатков. Это подтверждается изменениями и оптических, и флуоресцентных параметров, и даже едва заметное изменение в групповом составе. Такой эффект необходимо принимать во внимание при прогнозе изменения радиоэкологической ситуации для радионуклидов, имеющих высокое сродство к органическому веществу, поскольку формы их нахождения демонстрируют изменчивость во времени.

Подводя итог, можно сказать, что сочетание оптических и флуоресцентных методов обладает большим потенциалом в исследовании взаимодействий растворенного органического вещества и металлов и, следовательно, их мобильности в окружающей среде. С развитием флуоресцентной спектроскопии её применение будет расширяться, например, можно будет изучать влияние конкретных органических веществ на перенос металлов, а также влияние различных загрязнителей на миграцию тяжёлых металлов, редких и редкоземельных элементов, а также и радионуклидов в природных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Среднее содержание некоторых элементов-примесей в торфах Юго-Восточной части Западно-Сибирской плиты / С.И. Арбузов, В.С. Архипов, В.К. Бернатонис, В.А. Бобров, С.Г. Маслов, А.М. Межибор, Ю.И. Прейс, Л.П. Рихванов, А.Ф. Судыко, А.И. Сысо // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 1. – С. 44–48.
2. Mezhibor A.M., Bonn B. Detection of volatile organic compounds in upland peat by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P. 203–208. DOI: 10.1016/j.proche.2014.10.035.
3. Ma L.-G, Xiao Baohua. Review on extraction and fractionation of humic substances from soils // *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*. – 2011. – Vol. 30. – P. 465–471.
4. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. – 359 с.
5. Тихова В.Д. Анализ элементарного и фрагментарного состава гуминовых кислот почв Сибири комплексом инструментальных методов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2003. – 139 с.
6. Stevenson F.J. Humus chemistry, genesis, composition, reactions. 2nd ed. – New York: Wiley & Sons, 1994. – 512 p.
7. Metal ion complexation by soil humic substances / M.A. Tabatabai, D.L. Sparks, N. Senesi, E. Loffredo // *Chemical Processes in Soils*. – Wisconsin, Madison: Soil Science Society of America, 2005. – P. 564–617. DOI: 10.2136/sssabookser8.c12.
8. Enrichment and depletion of major and trace elements, and radionuclides in ombrotrophic raw peat and corresponding humic acids / C. Zacccone, C. Cocozza, A.K. Cheburkin, W. Shotyk, T.M. Miano // *Geoderma*. – 2007. – Vol. 141. – № 3–4. – P. 235–236. DOI: 10.1016/j.geoderma.2007.06.007.
9. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, R.B. Finkelman, A.M. Mezhibor, S.S. Plenok, M.G. Blokhin, E.V. Peregudina // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – Vol. 184. – P. 40–48. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012.
10. Impact of the decarboxylation reaction on rare earth elements binding to organic matter: From humic substances to crude oil / R. Nakada, A. Waseda, F. Okumura, Y. Takahashi // *Chemical Geology*. – 2016. – Vol. 420. – P. 231–239. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.11.021.
11. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия углей Сибири. – Томск: ИД «Д-Принт», 2007. – 466 с.

12. Микроэлементы в торфе месторождений Обь-Иртышского междуречья / В.С. Архипов, В.И. Резчиков, С.И. Смольянинов, Т.С. Мышова // Торфяная промышленность. – 1988. – № 9. – С. 25–27.
13. Бернатонис В.К., Архипов В.С., Резчиков В.И. Токсичные элементы в торфах Томской области // Природокомплекс Томской области: сборник статей / под ред. А.И. Гончаренко. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – С. 39–43.
14. Mezhibor A.M., Arbuzov S.I., Arkhipov V.S. Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia) // Energy exploration & exploitation. – 2013. – Vol. 31. – № 2. – P. 629–644.
15. Межибор А.М. Экогеохимия элементов-примесей в верховых торфах Томской области: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2009. – 153 с.
16. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy // Marine Chemistry. – 1996. – Vol. 51. – P. 325–346. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00062-3.
17. Weijun L., Lu L., Huihui D. Deciphering DOM-metal binding using EEM-PARAFAC: Mechanisms, challenges, and perspectives // Environmental Science and Pollution research. – 2024. – Vol. 31. – P. 14388–14405. DOI: 10.1007/s11356-024-32072-z.
18. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC / K.R. Murphy, C.A. Stedmon, D. Graeber, R. Bro // Analytical Methods. – 2013. – Vol. 5. – P. 6557–6566. DOI: 10.1039/c3ay41160e.
19. Stedmon C.A., Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial // Limnol Oceanogr Methods. – 2008. – Vol. 6. – № 11. – P. 572–579. DOI: 10.4319/lom.2008.6.572b.
20. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: an interlaboratory comparison / K.R. Murphy, K.D. Butler, R.G.M. Spencer, C.A. Stedmon, J.R. Doehme, G.R. Aiken // Environmental Science & Technology. – 2010. – Vol. 44. – № 24. – P. 9405–9412. DOI: 10.1021/es102362t.
21. Bro R. PARAFAC. Tutorial and applications // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 1997. – Vol. 38. – P. 149–171. DOI: 10.1016/s0169-7439(97)00032-4.
22. Radioisotope contaminations from releases of the Tomsk-Seversk nuclear facility / L. Pourcelot, J. Eikenberg, H. Beer, G. LeRoux, L.P. Rikhvanov, P. Stille, Ph. Renaud, A. Mezhibor // Journal of Environmental Radioactivity. – 2008. – Vol. 99. – № 4. – P. 680–693. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2007.09.008.
23. Development of a fluorescence EEM-PARAFAC model for potable water reuse monitoring: Implications for inter-component protein–fulvic–humic interactions / M.J.M. Wells, J. Hooper, G.A. Mullins, K.Y. Bell // Science of the Total Environment. – 2022. – Vol. 820. – P. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153070.
24. Forms of contamination of the environment by radionuclides after the Tomsk accident / V. Tcherkezian, B. Galushkin, T. Goryachenkova, L. Kashkarov, A. Liul, I. Roschina, O. Rumiantsev // J. Environmental Radioactivity. – 1995. – Vol. 27. – № 2. – P. 133–139. DOI: 10.1016/0265-931X(95)00014-2.
25. Gromov A.V., Nikolaev V.A., Andreev G.S. An assessment by the track method of soil alpha-activity near the city Tomsk // Environmental Science, Radiation Measurements. – 1995. – Vol. 25. – № 1–4. – P. 395–396. DOI: 10.1016/1350-4487(95)00125-X.
26. Insights on the optical properties of estuarine DOM – hydrological and biological influences / L. Santos, A. Pinto, O. Filipe, Â. Cunha, E.B.H. Santos, A. Almeida // PLoS ONE. – 2016. – Vol. 11. – № 5. – e0154519. DOI: 10.1371/journal.pone.0154519.
27. Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs / G.V. Korshin, W.W. Wu, M.M. Benjamin, O. Hemingway // Water Research. – 2002. – Vol. 36 – P. 3273–3282. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00042-8.
28. Marine humic and fulvic acids: their effects on remote sensing of ocean chlorophyll / K.L. Carder, R.G. Steward, G.R. Harvey, P.B. Ortner // Limnology and oceanography. – 1989. – Vol. 34. – № 1. – P. 68–81.
29. Торопов А.С. Проявленность ядерного техногенеза по данным вертикального распределения радионуклидов в верховом торфе // Радиохимия-2022: X Российская конференция с международным участием. – СПб, 26–30 сентября 2022. – М.: ООО «Месол», 2022. – С. 239.
30. Анализ динамики взаимодействия гуминовых веществ угля с металлическим железом / Д.А. Панкратов, М.М. Анучина, А.И. Константинов, И.В. Перминова // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 7. – С. 992–1001. DOI: 10.1134/S0044453719070203.
31. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter / J.R. Helms, A. Stubbins, J.D. Ritchie, E.C. Minor, D. J. Kieber, K. Mopper. // Limnology and Oceanography. – 2008. – V. 53. – № 3. – P. 955–969. DOI: 10.4319/lo.2008.53.3.0955.
32. Blough N.V., Green S.A. Spectroscopic characterization and remote sensing of nonliving organic matter // The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle. – Chichester: Wiley, 1995. – P. 23–45.
33. Identifying sources and distribution of organic pollutants in a Moroccan river: characterization of dissolved organic matter by absorption, excitation–emission fluorescence and chemometric analyses / B. Hassan, O. Taoussi, S.A. Lyazidi, M. Coquery, M. Masson, M. Haddad, A.E. Bakkali, C. Margoum // Journal of Hazardous Materials. – 2024. – Vol. 480. – 135899. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135899.
34. Sidkina E.S., Toropov A.S., Konyshchev A.A. Speciation of chemical elements in the waters of the Herberz Historical Mine, Karelia, Russia: thermodynamic calculations and fractionation // Geochemistry International. – 2024. – Vol. 62. – P. 1200–1218.
35. Оценка загрязнения торфа некоторыми тяжёлыми металлами в зависимости от глубины залегания / С.А. Сыпалов, А.Ю. Кожевников, Н.Л. Иванченко, Ю.А. Попова, Н.А. Соболев // Химия твёрдого топлива. – 2020. – № 1. – С. 38–42. DOI: 10.31857/S0023117720010107.

Информация об авторах

Андрей Сергеевич Торопов, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1; torop990@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7759-2831>

Мария Романовна Хабарова, инженер кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1; masha.khabarova2017@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-3548-0223>

Анастасия Андреевна Родионова, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Россия, 119234, г. Москва, ул. Ленинские горы, 1; научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19; rodionova@geokhi.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0455-2796>

Поступила в редакцию: 29.11.2024

Поступила после рецензирования: 09.12.2024

Принята к публикации: 04.08.2025

REFERENCES

1. Arbuzov S.I., Arkhipov V.S., Bernatonis V.K., Bobrov V.A., Maslov S.G., Mezhibor A.M., Preis Y.I., Rikhvanov L.P., Sudyko A.F., Syso A.I. Average content of some element-impurities in peats of the South-Eastern part of the West Siberian plate. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 1, pp. 44–48. (In Russ.)
2. Mezhibor A.M., Bonn B. Detection of volatile organic compounds in upland peat by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Procedia Chemistry*, 2014, vol. 10, pp. 203–208. DOI: 10.1016/j.proche.2014.10.035.
3. Ma L.-G., Xiao Baohua. Review on extraction and fractionation of humic substances from soils. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2011, vol. 30, pp. 465–471.
4. Perminova I.V. *Analysis, classification and prediction of the properties of humic acids*. Dr. Diss. Moscow, 2000. 359 p. (In Russ.)
5. Tikhova V.D. *Analysis of the elementary and fragmentary composition of humic acids of Siberian soils by a set of instrumental methods*. Cand. Diss. Novosibirsk, 2003. 139 p. (In Russ.)
6. Stevenson F.J. *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*. 2nd ed. New York, Wiley & Sons, 1994. 512 p.
7. Tabatabai M.A., Sparks D.L., Senesi N., Loffredo E. Metal ion complexation by soil humic substances. *Chemical Processes in Soils*. Wisconsin, Madison, Soil Science Society of America, Inc, 2005. pp. 564–617. DOI: 10.2136/sssabookser8.c12.
8. Zaccone C., Cocozza C., Cheburkin A.K., Shotyk W., Miano T.M. Enrichment and depletion of major and trace elements, and radionuclides in ombrotrophic raw peat and corresponding humic acids. *Geoderma*, 2007, vol. 141, no. 3–4, pp. 235–236. DOI: 10.1016/j.geoderma.2007.06.007.
9. Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 184, pp. 40–48. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.012.
10. Nakada R., Waseda A., Okumura F., Takahashi Y. Impact of the decarboxylation reaction on rare earth elements binding to organic matter: from humic substances to crude oil. *Chemical Geology*, 2016, vol. 420, pp. 231–239. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.11.021.
11. Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geochemistry of Siberian coals*. Tomsk, D-Print Publ. house, 2007. 466 p. (In Russ.)
12. Arkhipov V.S., Rezhnikov V.I., Smolyaninov S.I., Myshova T.S. Microelements in peat from deposits of the Ob-Irtysh interfluvium. *Peat Industry*, 1988, no. 9, pp. 25–27. (In Russ.)
13. Bernatonis V.K., Arkhipov V.S., Rezhnikov V.I. Toxic elements in peats of the Tomsk region. *Nature Complex of the Tomsk region: collection of articles*. Tomsk, Tomsk University Publ. House, 1990. pp. 39–43. (In Russ.)
14. Mezhibor A.M., Arbuzov S.I., Arkhipov V.S. Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia). *Energy exploration & exploitation*, 2013, vol. 31, no. 2, pp. 629–644.
15. Mezhibor A.M. *Ecogeochemistry of element-impurities in peat peats of the Tomsk region*. Cand. Diss. Tomsk, 2009. 153 p. (In Russ.)
16. Coble P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 1996, vol. 51, pp. 325–346. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00062-3.
17. Weijun L., Lu L., Huihui D. Deciphering DOM-metal binding using EEM-PARAFAC: mechanisms, challenges, and perspectives. *Environmental Science and Pollution research*, 2024, vol. 31, pp. 14388–14405. DOI: 10.1007/s11356-024-32072-z.
18. Murphy K.R., Stedmon C.A., Graeber D., Bro R. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods*, 2013, vol. 5, pp. 6557–6566. DOI: 10.1039/c3ay41160e.
19. Stedmon C.A., Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol Oceanogr Methods*, 2008, vol. 6, no. 11, pp. 572–579. DOI: 10.4319/lom.2008.6.572b.
20. Murphy K.R., Butler K.D., Spencer R.G.M., Stedmon C.A., Doehme J.R., Aiken G.R. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: an interlaboratory comparison. *Environmental Science & Technology*, 2010, vol. 44, no. 24, pp. 9405–9412. DOI: 10.1021/es102362t.
21. Bro R. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997, vol. 38, pp. 149–171. DOI: 10.1016/S0169-7439(97)00032-4.
22. Pourcelot L., Eikenberg J., Beer H., Le Roux G., Rikhvanov L.P., Stille P., Renaud Ph., Mezhibor A. Radioisotope contaminations from releases of the Tomsk–Seversk nuclear facility. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, vol. 99, no. 4, pp. 680–693. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2007.09.008.
23. Wells M.J.M., Hooper J., Mullins G.A., Bell K.Y. Development of a fluorescence EEM-PARAFAC model for potable water reuse monitoring: Implications for inter-component protein–fulvic–humic interactions. *Science of the Total Environment*, 2022, vol. 820. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153070.

24. Tcherkezian V., Galushkin B., Goryachenkova T., Kashkarov L., Liul A., Roschina I., Rumiantsev O. Forms of contamination of the environment by radionuclides after the Tomsk accident. *J. Environmental Radioactivity*, 1995, vol. 27, no. 2, pp. 133–139. DOI: 10.1016/0265-931X(95)00014-2.
25. Gromov A.V., Nikolaev V.A., Andreev G.S. An assessment by the track method of soil alpha-activity near the city Tomsk. *Environmental Science, Radiation Measurements*, 1995, vol. 25, no. 1–4, pp. 395–396. DOI: 10.1016/1350-4487(95)00125-X.
26. Santos L., Pinto A., Filipe O., Cunha Â., Santos E.B.H., Almeida A. Insights on the optical properties of estuarine DOM – hydrological and biological influences. *PLoS ONE*, 2016, vol. 11, no. 5, e0154519. DOI: 10.1371/journal.pone.0154519.
27. Korshin G.V., Wu W.W., Benjamin M.M., Hemingway O. Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs. *Water Research*, 2002, vol. 36, pp. 3273–3282. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00042-8.
28. Carder K.L., Steward R.G., Harvey G.R., Ortner P.B. Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and oceanography*, 1989, vol. 34, no. 1, pp. 68–81.
29. Toropov A.S. Manifestation of nuclear technogenesis according to the data of vertical distribution of radionuclides in the upper peat. *Radiochemistry-2022. X Russian conference with international participation*. St. Petersburg, September 26–30, 2022. Moscow, LLC Mesol Publ., 2022. 239 p. (In Russ.)
30. Pankratov D.A., Anuchina M.M., Konstantinov A.I., Perminova I.V. Analysis of the dynamics of interaction of humic substances of coal with metallic iron. *Journal of Physical Chemistry*, 2019, vol. 93, no. 7, pp. 992–1001. (In Russ.) DOI: 10.1134/S0044453719070203.
31. Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Minor E.C., Kieber D.J., Mopper K. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 2008, vol. 53, no. 3, pp. 955–969. DOI: 10.4319/lo.2008.53.3.0955.
32. Blough N.V., Green S.A. Spectroscopic characterization and remote sensing of nonliving organic matter. *The Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*. Chichester, Wiley, 1995. pp. 23–45.
33. Hassan B., Taoussi O., Lyazidi S.A., Coquery M., Masson M., Haddad M., Bakkali A.E., Margoum C. Identifying sources and distribution of organic pollutants in a Moroccan river: Characterization of dissolved organic matter by absorption, excitation–emission fluorescence and chemometric analyses. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, vol. 480, 135899. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135899.
34. Sidkina E.S., Toropov A.S., Konyshov A.A. Speciation of chemical elements in the waters of the Herberz Historical Mine, Karelia, Russia: thermodynamic Calculations and Fractionation. *Geochemistry International*, 2024, vol. 62, 1200–1218.
35. Sygalov S.A., Kozhevnikov A.Yu., Ivanchenko N.L., Popova Yu.A., Sobolev N.A. Assessment of peat contamination with some heavy metals depending on the depth of occurrence. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, no. 1, pp. 38–42. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0023117720010107.

Information about the authors

Andrey S. Toropov, Cand. Sc., Researcher, Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory street, Moscow, 119234, Russian Federation; torop990@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-7759-2831>

Mariia R. Khabarova, Engineer, Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory street, Moscow, 119234, Russian Federation; masha.khabarova2017@yandex.ru; <https://orcid.org/0009-0008-3548-0223>

Anastasiya A. Rodionova, Cand. Sc., Researcher, Lomonosov Moscow State University, 1, Leninskie Gory street, Moscow, 119234, Russian Federation; Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, 19, Kosygin street, Moscow, 119991, Russian Federation; rodionova@geokhi.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0455-2796>

Received: 29.11.2024

Revised: 09.12.2024

Accepted: 04.08.2025