

ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, В ТОМ ЧИСЛЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ВО МХАХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО И ЦЕНТРАЛЬНОГО РЕГИОНОВ РОССИИ

Гапеева М.В.¹, Филиппов Д.А.^{1,2}, Ложкина Р.А.¹

¹Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, Борок, Ярославская область, e-mail: gmv@ibiw.yaroslavl.ru

²Тюменский государственный университет, Тюмень, e-mail: philippov_d@mail.ru

Определены уровни содержания Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Hg, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, W, Tl, Pb, Bi, U в 19 образцах мхов *Pleurozium schreberi* и в 23 образцах *Sphagnum magellanicum*, отобранных в Архангельской, Вологодской, Владимирской, Нижегородской и Ярославской областях. Уровни содержания тяжёлых металлов соответствовали диапазонам значений соответствующих элементов во мхах ряда стран Европы. Концентрации большинства металлов были достоверно выше в *Pleurozium schreberi*, чем в *Sphagnum magellanicum*. Разграничение природных и антропогенных источников поступления тяжёлых металлов проводили с помощью нормирования концентраций металлов во мхах по концентрациям консервативных элементов Ti и Th, расчёта коэффициентов обогащения мхов относительно среднего состава земной коры, а также по соотношениям лёгких редкоземельных элементов к тяжёлым. Установлено, что в исследуемом регионе металлы поступают в основном из природных источников, но на некоторых точках отбора проб имело место антропогенное поступление.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, анализ мхов, *Pleurozium schreberi*, *Sphagnum magellanicum*, аномалии Eu, Северо-Западная Россия, Центральная Россия.

HEAVY METALS INCLUDING RARE EARTH ONES IN MOSSES OF NORTHWESTERN AND CENTRAL RUSSIA

Gapeeva M.V.¹, Philippov D.A.^{1,2}, Lozhkina R.A.²

¹ Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences, Borok, Nekouzskii raion, Yaroslavl oblast, 152742 Russia, ² Tyumen State University, Tyumen, Russia
e-mail: gmv@ibiw.yaroslavl.ru, e-mail: philipov_d@mail.ru

The concentrations of Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, W, Tl, Pb, Bi, U were determined in 19 samples of *Pleurozium schreberi* and 25 samples of *Sphagnum magellanicum* collected in Arkhangelsk, Vologda, Vladimir, Nizhni Novgorod, and Yaroslavl oblasts. The content of heavy metals was detected to be within the range of the content of corresponding elements in mosses in some European countries. The concentrations of most metals were significantly higher in *Pleurozium schreberi* than in *Sphagnum magellanicum*. The distinctions between natural and anthropogenic sources of heavy metal input into mosses were made by means of normalization of heavy metal concentrations in mosses according to concentrations of conservative elements Ti and Th, calculation of coefficients of enrichment of mosses in respect to the average composition of the Earth's crust, and the ratio of light rare-earth metals to heavy metals. It is established that in the region under study the metals input was mainly from natural sources but in some sampling sites the input of heavy metals was of anthropogenic origin.

Keywords: heavy metals, analysis of mosses, *Pleurozium schreberi*, *Sphagnum magellanicum*, Northwestern Russia, Central Russia.

Многочисленными исследованиями [7] показано, что существует корреляция между атмосферными выпадениями тяжёлых металлов (ТМ) и их концентрациями во мхах. Начиная с 1980-х гг. в Европейских странах, а в настоящее время и в России, проводятся экстенсивные исследования содержания загрязняющих веществ во мхах. В Европе создана программа наблюдений и оценки переноса загрязняющих воздух веществ (в том числе ТМ) – ЕМЕР. В России единая сеть мониторинга наблюдений концентраций ТМ во мхах

отсутствует, поэтому в литературе имеются отдельные результаты по некоторым регионам [2]. Ранее [3] было показано, что высокое обогащение мхов Вологодской области Pb, Zn, Sb, Cd связано в основном с осаждением аэрозольных частиц. Цель настоящего исследования – дать оценку концентраций расширенного круга ТМ во мхах, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ) на некоторых станциях наблюдений в Архангельской, Вологодской, Владимирской, Нижегородской и Ярославской областях. Актуальность определения РЗЭ во мхах состоит в том, что в настоящее время во всём мире наблюдается устойчивый рост производства и потребления редкоземельных элементов.

Материалы и методы. В качестве модельных растений были выбраны сфагнум магелланский (*Sphagnum magellanicum* Brid.) и плеврозиум Шребера (*Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.). Отбор проб листостебельных мхов производился с мая по октябрь 2014 г. в пяти регионах европейской части России (табл. 1). Всего было отобрано 23 пробы сфагновых мхов (собранных преимущественно на кочках и грядах облесённых или открытых верховых болот) и 19 проб зелёных мхов (собранных в основном на кочках верховых болот, в сосновых зеленомошных или лишайниково-зеленомошных незаболоченных лесах).

Таблица 1

Координаты станций отбора проб зелёных и сфагновых мхов

<i>№ станции</i>	<i>координаты</i>	<i>№ станции</i>	<i>координаты</i>
	<i>Pleurozium schreberi</i>		<i>Sphagnum magellanicum</i>
24	61°11'49" с.ш., 36°39'20" в.д.	1	55°13'22" с.ш., 41°23'30" в.д.
25	59°23'13" с.ш., 39°58'15" в.д.	2	56°38'27" с.ш., 38°36'44" в.д.
26	64°30'27" с.ш., 43°13'09" в.д.	3	64°34'55" с.ш., 43°18'15" в.д.
27	64°34'58" с.ш., 43°18'56" в.д.	4	55°27'24" с.ш., 42°36'58" в.д.
28	64°31'37" с.ш., 43°09'12" в.д.	5	58°08'44" с.ш., 38°11'35" в.д.
29	58°08'42" с.ш., 38°11'39" в.д.	6	56°21'04" с.ш., 42°44'31" в.д.
30	59°57'20" с.ш., 40°14'38" в.д.	7	59°56'30" с.ш., 41°16'57" в.д.
31	61°03'57" с.ш., 36°11'02" в.д.	8	59°27'11" с.ш., 40°30'59" в.д.
32	59°48'03" с.ш., 40°48'32" в.д.	9	64°30'27" с.ш., 43°13'09" в.д.
33	61°16'54" с.ш., 36°25'07" в.д.	10	55°29'38" с.ш., 42°38'32" в.д.
34	61°18'05" с.ш., 37°01'50" в.д.	11	59°58'33" с.ш., 37°44'09" в.д.
35	60°17'05" с.ш., 37°57'40" в.д.	12	60°07'09" с.ш., 38°02'49" в.д.
36	61°06'41" с.ш., 36°31'04" в.д.	13	61°16'53" с.ш., 37°00'18" в.д.
37	59°27'11" с.ш., 40°30'59" в.д.	14	61°00'34" с.ш., 36°02'26" в.д.

38	61°00'26" с.ш., 36°02'06" в.д.	15	59°30'48" с.ш., 37°39'23" в.д.
39	59°55'52" с.ш., 41°16'24" в.д.	16	61°16'54" с.ш., 36°25'07" в.д.
40	59°58'33" с.ш., 37°44'09" в.д.	17	59°58'18" с.ш., 39°11'42" в.д.
41	60°09'09" с.ш., 38°58'50" в.д.	18	60°49'43" с.ш., 36°25'08" в.д.
42	60°07'09" с.ш., 38°02'49" в.д.	19	61°04'02" с.ш., 36°11'07" в.д.
		20	59°48'01" с.ш., 40°48'25" в.д.
		21	59°22'59" с.ш., 39°58'11" в.д.
		22	60°17'06" с.ш., 37°57'45" в.д.
		23	61°11'57" с.ш., 36°39'08" в.д.
		43	64°31'27" с.ш., 43°09'14" в.д.

Пробы отбирали вдали от источников локального загрязнения, в частности, на удалении не менее 1 км от населённых пунктов и не менее 150–200 м от дорог. Для анализа ТМ во мхах их предварительно сушили при 40 °С в течение 4 ч и растирали в фарфоровой ступке пестиком. Навески мхов (0,1–0,3 г) подвергали мокрому озолению смесью азотной кислоты и пергидроля в СВЧ печи. Далее пробы фильтровали и переносили в 25 мл пробирки Фальконе. Анализ общих форм ТМ проводили на приборе ICP-MS DRC-e, используя внешние стандарты и внутренний In. Коэффициенты обогащения (КО) металлов относительно их содержания в земной коре вычисляли по формуле:

$$КО = \left(\frac{\text{Элемент}_{\text{мох}}}{\text{Ti}_{\text{мох}}} \right) \left(\frac{\text{Элемент}_{\text{земн. кора}}}{\text{Ti}_{\text{земн. кора}}} \right)$$

РЗЭ согласно [1] разделяли на лёгкие ЛРЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и тяжёлые ТРЗЭ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Концентрации РЗЭ нормировали по их содержанию в хондритах [8]. Аномалии Eu рассчитывали по формуле: $Eu/Eu^* = Eu_{\text{хондр}} / (Sm_{\text{хондр}} \times Cd_{\text{хондр}})^{0.5}$ [9]. Результаты выражали в мкг/г сухой массы и представляли в виде средних значений и стандартных отклонений ($\bar{x} \pm SD$). Достоверность различий между выборками каждого ТМ у двух видов мхов оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA и процедура LSD-теста на уровне значимости $p=0.05$).

Результаты и их обсуждение. Статистики уровней содержания ТМ во мхах приведены в таблице 2. Курсивом выделены элементы, уровни которых достоверно различались между *Sphagnum magellanicum* и *Pleurozium schreberi*.

Таблица 2

Среднее содержание химических элементов и ошибки среднего во мхах, мкг/г

Металл	<i>Pleurozium schreberi</i> (23)	<i>Sphagnum magellanicum</i> (19)	Металл	<i>Pleurozium schreberi</i> (23)	<i>Sphagnum magellanicum</i> (19)
Li	0.11±0.01	0.104±0.01	Ag	0.016±0.001	0.024±0.002*

Be	0.007±0.001	0.005±0.001	Cd	0.08±0.009	0.15±0.01*
B	2.82±0.48	0.87±0.1*	Sn	0.30±0.02	0.29±0.02
Na	64.35±7.13	167.0±16.4*	Sb	0.05±0.005	0.06±0.008
Mg	444.40±37.6	318.68±35.1*	Cs	0.12±0.01	0.18±0.01
Al	60.2±7.5	83.6±16.8	Ba	11.2±1.4	24.2±3.0*
K	2185.8±195.4	2021.1±134.1	La	0.18±0.04	0.19±0.02
Ca	2761.2±198.2	1604.0±195.7*	Ce	0.37±0.09	0.38±0.05
Sc	0.13±0.01	0.09±0.01*	Pr	0.04±0.01	0.04±0.006
Ti	14.6±2.1	11.9±1.1	Nd	0.157±0.04	0.164±0.02
V	2.2±0.22	2.4±0.22	Sm	0.029±0.006	0.031±0.004
Cr	2.2±0.2	2.4±0.22	Eu	0.006±0.0005	0.010±0.001*
Mn	227.8±24.6	102.6±±13.9*	Gd	0.030±0.005	0.034±0.005
Fe	298.8±45.8	305.7±42.7	Tb	0.0036±0.0006	0.0044±0.0006
Co	0.16±0.02	0.12±0.02	Dy	0.018±0.003	0.023±0.003
Ni	0.52±0.07	0.63±0.10	Ho	0.003±0.0003	0.004±0.0006
Cu	3.17±0.22	2.02±0.13*	Er	0.008±0.0007	0.01±0.002
Zn	23.4±1.8	14.2±1.1*	Tm	0.001±0.0001	0.0015±0.0002
Ga	0.10±0.01	0.08±0.007	Yb	0.007±0.0006	0.009±0.001
As	0.16±0.05	0.14±0.02	W	0.04±0.007	0.05±0.008
Rb	12.1±1.7	9.7±0.8	Hg	0.016±0.0009	0.029±0.002*
Sr	6.8±0.9	4.3±0.7*	Tl	0.012±0.002	0.04±0.005*
Y	0.10±0.01	0.08±0.008	Pb	2.1±0.3	4.1±0.8*
Zr	0.28±0.04	0.23±0.02	Bi	0.010±0.0008	0.013±0.001*
Nb	0.048±0.01	0.033±0.005	Th	0.048±0.02	0.04±0.005
Mo	0.13±0.01	0.12±0.01	U	0.010±0.001	0.018±0.005

Концентрации исследуемых элементов были минимальными во мхах из болота на ст. 5 (Ярославская обл.), максимальные – на ст. 30 (Вологодская обл., окрестности г. Харовск) и попадали в интервал концентраций соответствующих элементов во мхах Европейских стран [7]. Одной из проблем в исследованиях геохимии окружающей среды является разграничение природных и антропогенных источников поступления ТМ. Для этой цели обычно используют процедуру нормирования ТМ по консервативному элементу: Ti, Sc, Zr, Al, Th [10]. Ранее [3] в качестве консервативного элемента был выбран алюминий. Однако Al является объектом биогеохимического круговорота в торфяниках, образованных сосудистыми растениями, и не может представлять фоновую геохимию [11]. В настоящей

работе в качестве консервативных были выбраны Ti и Th. В результате нормирования Pb/Ti максимальные КО наблюдались на 1 и 21 станциях, КО Cd/Ti максимальны на ст. 1, что может указывать на антропогенное происхождение этих ТМ во мхах (рис. 1). РЗЭ используются в качестве индикатора происхождения осадочных пород. В основном РЗЭ переносятся в атмосфере во взвешенном виде, и распределение РЗЭ во мхах, как правило, связано с литологией. Отношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ отражают природный геохимический фон, ЛРЗЭ намного больше ТРЗЭ [5]. Наличие либо отсутствие аномалий РЗЭ (чаще всего Ce и Eu) также может указывать на природные источники поступления металлов в атмосферу [6]. В таблице 3 приведены КО Pb, Tl, Cd к Ti, La к Th, LREE к HREE, а также величины европиевой аномалии. На рис. 1 наглядно показано, что свинец на станциях 1, 5, 17, а La – на станциях 1 и 22 имеют, по-видимому, антропогенное происхождение. Максимальные значения отношений ЛРЗЭ/ТРЗЭ были на станциях 3 и 12, и пыль на мхах имела, вероятно, природное происхождение (рис.1). Для сравнения, в канадских мхах отношение ЛРЗЭ/ТРЗЭ равно 12,61 [5], в польских – 8,33 [6], в удалённых промышленных районах отсутствует обогащение ЛРЗЭ [4].

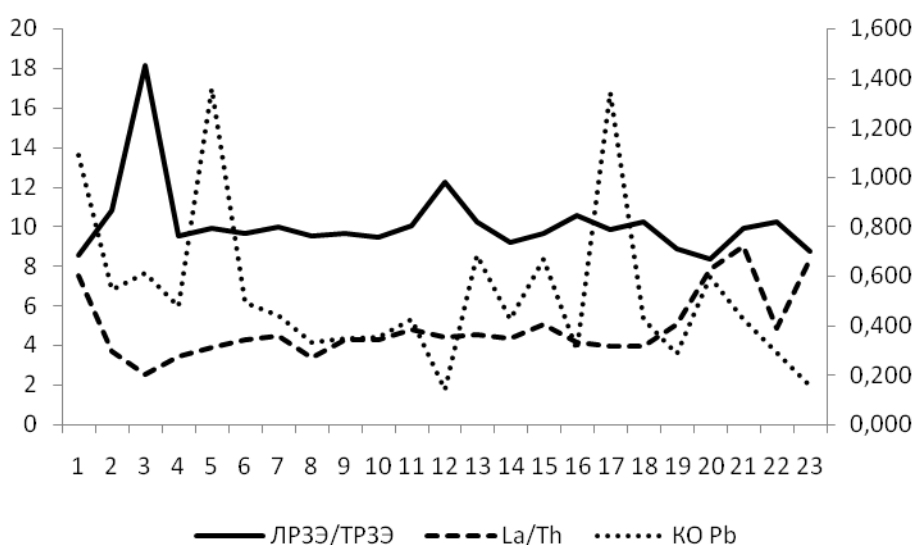


Рис. 1. Индикаторы природного происхождения металлов в *Sphagnum magellanicum* исследованного региона. Ось X – номера станций наблюдений, ось Y: справа – КО Pb, слева – ЛРЗЭ/ТРЗЭ и La/Th.

Таблица 3

Статистики индикаторов природного происхождения металлов, обнаруженных во мхах исследованного региона

Соотношения металлов	<i>Sphagnum magellanicum</i>			<i>Pleurozium schreberi</i>		
	медиана	минимум	максимум	медиана	минимум	максимум
Pb/Ti	0,16	0,05	0,72	0,26	0,08	0,90
Tl/Ti	0,001	0,0003	0,003	0,002	0,0004	0,015

Cd/Ti	0,007	0,003	0,039	0,011	0,002	0,04
La/Th	4,37	2,56	8,99	4,68	3,38	7,87
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	9,85	8,38	18,11	9,59	7,51	10,98
ЛРЗЭ _N /ТРЗЭ _N	1,4	0,97	1,34	1,01	0,86	1,39
Eu*	1,11	0,31	1,55	1,22	0,90	2,18

Основные различия в профилях нормализованных по хондриту распределений РЗЭ в разных видах мхов были в положительной, либо отрицательной аномалии европия. В сфагновых мхах довольно сильная отрицательная Eu аномалия наблюдается на станции 12, положительная – на станции 43, для *Pleurozium schreberi* слабые отрицательные аномалии европия отмечены на станциях 35 и 40, на остальных станциях аномалии были положительными, особенно на станциях 26, 34, 37. Средние величины аномалии Eu у *Pleurozium schreberi* достоверно выше, чем у сфагнума.

Обычно отрицательную аномалию Eu во мхах приписывают наличию взвешенных веществ, образующихся в процессах выветривания коренных пород. Однако это характерно в большей степени для аридной зоны. Отбор проб мхов в настоящей работе проводился в гумидной зоне, поэтому положительные и отрицательные аномалии европия во мхах объясняются, скорее всего, морфологией видов мхов и изменениями окислительно-восстановительных условий произрастаний мхов [6].

Выводы

1. Уровни содержания общих форм ТМ во мхах *Sphagnum magellanicum* и *Pleurozium schreberi* попадают в интервал содержаний соответствующих металлов во мхах Европейских стран, причём некоторые из них у *Pleurozium schreberi* выше, чем у *Sphagnum magellanicum*.
2. Нормирование концентраций ТМ по консервативным элементам Ti и Th позволяет сделать заключение о наличии их природного и антропогенного происхождения во мхах.
3. Концентрации РЗЭ во мхах исследуемого региона значительно ниже таковых в Польше, однако соотношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ и ЛРЗЭ_N/ТРЗЭ_N довольно близкое.
4. Наличие положительных и отрицательных аномалий европия во мхах объясняется, скорее всего, морфологией видов мхов и изменениями окислительно-восстановительных условий произрастаний мхов.

Работа частично выполнена при поддержке грантов РФФИ (№14-04-32258 мол_а) и РНФ (№14-14-01134).

Список литературы

1. Водяницкий Ю.Н. Геохимическое фракционирование лантанидов в почвах и горных породах (обзор литературы) // Почвоведение. – 2012. – № 1. – С. 1–13.

2. Королева Ю.В., Пухлова И.А. Новые данные о биоконцентрировании тяжёлых металлов на территории Балтийского региона // Вестник Балтийского федерального ун-та им. Канта. – 2012. – Вып. 1. – С. 99–106.
3. Шевченко В.П., Филиппов Д.А., Гордеев В.В., Демина Л.Л. Содержание тяжёлых металлов в сфагновых мхах Вологодской области // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 4. URL: www.science-education.ru/98-47174 (дата обращения: 27.07.2015).
4. Agnan Y., Sejalon-Delmas N., Probst A. Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France // Science of the Total Environment. – 2014. – Vol. 487. – P. 1–12.
5. Chiarenzelli J., Aspler L., Dunn C., Cousens B., Ozarko D., Powis K. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada // Applied Geochemistry. – 2001. – Vol. 16. – P. 245–270.
6. Dołęgowska S., Migaszewski Z.M. Anomalous concentrations of rare elements in the moss-soil system from south-central Poland // Environmental Pollution. – 2013. – Vol. 178. – P. 33–40.
7. Harmens H., Norris D., Mills G., et al. Heavy metals and nitrogen in mosses: spatial patterns in 2010/2011 and long-term temporal trends in Europe // ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Bangor, UK. – 2013. – 63 p.
8. Masuda A. Abundances of monoisotopic REE, consistent with the Leedeey chondrite values // Geochemical Journal. – 1975. – Vol. 9. – P. 183–184.
9. Nyakairu G.W.A., Koeberl Ch. Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda // Geochemical Journal. – 2001. – Vol. 35. – P. 13–28.
10. Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers J.D.. Lead in three peat bog profiles Jura Mountains, Switzerland: Enrichment factors, isotopic composition and chronology of atmospheric deposition // Water, Air and Soil Pollution. – 1997. – Vol. 100. – P. 297–310.
11. Wüst R.A.J., Ward C.R., Bustin R.M., Hawke M.J. Characterization and quantification of inorganic constituents of tropical and organic-rich deposits from Tasek Bera (Peninsular Malaysia): implications for coals // International Journal of Coal Geology. – 2002. – Vol. 49. – P. 215–249.

Рецензенты:

Комов В.Т., д.б.н., зам. директора ИБВВ РАН, Ярославская обл., пос. Борок;

Чуйко Г.М., д.б.н., зав. лабораторией физиологии и токсикологии водных животных, ИБВВ РАН, Ярославская обл., пос. Борок.