

8. Красная книга Якутской АССР. Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды животных. – Новосибирск: Наука, 1987. – 100 с.

9. Исаев А.П. Азиатская дикуша в Якутии. – Якутск: СМАК–МАСТЕР, 2008. – 48 с.

10. *Threatened Birds of Asia* (2001). The BirdLife International Red Data Book. Parts A, B. Cambridge, UK: BirdLife International. – 2001. – 3027 p.

11. Серошевский В.Л. Якуты. Опыт этнографического исследования. 2-е изд. – М., 1993. – 736 с.

12. Берман Д.И., Лерих А.Н., Михайлова Е.И. О зимовке сибирского углозуба *Hynobius*

keyserlingi на Верхней Колыме // Журн. эвол. биохим. и физиол. – 1984. – №3. – С. 323–327.

13. Kelvin G.M. Brockbank, Lia H. Campbell, Elizabeth D. Greene, Matthew C.G. Brockbank, John G. Duman. Lessons from nature for preservation of mammalian cells, tissues and organs // *In Vitro Cellular & Developmental Biology. Animal.* – V. 47, №3 (March, 2011). – P. 210–217.

14. Щербак Н.Н., Ковалюх Н.Н. О возрасте живого земноводного *Hynobius keyserlingi* (Dub. et Gold, 1870) из ископаемого льда // Докл. АН СССР. 1973. – Т.211, №4. – С. 1003–1004.

Поступила в редакцию 11.07.2016

УДК 551.312:546(282.247.211)

Особенности распределения микроэлементов в поверхностном слое донных отложений Онежского озера

Н.А. Белкина, Д.А. Субетто, Н.А. Ефременко, Н.В. Кулик

Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Представлено распределение Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd в поверхностном слое донных отложений Онежского озера. Концентрация микроэлементов в донных отложениях увеличивается с ростом глубины водоема и степени дисперсности осадков. Закономерность распределения тяжелых металлов нарушается в заливах, подверженных антропогенному влиянию. Выявлены отличия процессов раннего диагенеза в осадках, залегающих на разных глубинах. В донных отложениях глубоководного района (~ 50 м) происходит диагенетическая дифференциация Fe и Mn с формированием обогащенных прослоев и корок на редокс-барьере с последующим их захоронением. Максимумы содержания Zn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd в поверхностных слоях донных отложений глубоководных районов Онежского озера указывают на увеличение скорости их поступления с мелкодисперсной фракцией взвешенного вещества за последние сто лет, что может быть следствием, как антропогенной деятельности, так и климатических изменений.

Ключевые слова: Онежское озеро, донные отложения, микроэлементы, ранний диагенез.

Peculiarities of Trace Elements Distribution in the Surface Layer of Sediments of Lake Onega

N.A. Belkina, D.A. Subetto, N.A. Efremenko, N.V. Kulik

Institute of Northern Water Problems of the Karelian Research Centre of the RAS, Petrozavodsk

The distribution of Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Pb, and Cd in the surface layer of sediments of Lake Onega is presented. The concentration of trace elements in sediments increases with depth of the lake and the dispersion degree of grains. The distribution pattern of heavy metals is broken in the bays, subjected to anthropogenic influence. Features of processes of early diagenesis of sediments, occurring at different depths have been identified. In sediments of the deep area (~ 50 m) diagenetic differentiation Fe and Mn takes place with

БЕЛКИНА Наталья Александровна – к.г.н., доцент, с.н.с.; СУБЕТТО Дмитрий Александрович – д.г.н., проф., директор; ЕФРЕМЕНКО Наталья Анатольевна – вед. химик; КУЛИК Наталья Владимировна – аспирант.

the formation of enriched layers and ore crusts on the redox barrier and further burial. The maximums of Zn, Cu, Co, Ni, Pb, and Cd content in the surface layers of the sediments of the deep-water areas of lake Onega indicate an increase in the speed of their receipt with the fine fraction of suspended solids in the last hundred years. Anthropogenic activities and climate change may be the cause of this process.

Key words: Lake Onega, sediments, trace elements, early diagenesis.

Введение

Онежское озеро – второе по величине в Европе является не только уникальной водной экосистемой, но и объектом социального и стратегического значения. Это озеро служит источником питьевого, хозяйственно-бытового и промышленного водоснабжения территорий, на которых проживает более 50% населения Республики Карелия. Высокий уровень техногенного воздействия на водоем характерен для крупных городов Петрозаводск и Кондопога, расположенных на берегах Петрозаводской и Кондопожской губ.

Химические элементы железомарганцевой группы, изучению которых посвящена данная работа, являются биогенными микроэлементами [1]. Жизненная потребность микроэлементов, с одной стороны, и их токсическое действие на организмы при высоких концентрациях, с другой, а также их активное использование в хозяйственной деятельности диктуют необходимость изучения геохимического поведения металлов в объектах гидросферы. Процесс седиментогенеза, включающий в себя три этапа: мобилизацию вещества в коре выветривания, перенос и осадконакопление в водоеме, является определяющим фактором в поддержании стабильной концентрации этих элементов в озерной экосистеме.

Основным источником микроэлементов в Онежском озере являются речные воды, вносят свой вклад атмосферные осадки, подземные воды и склоновый сток, а также промышленные и бытовые сточные воды. Формирование химического состава речных вод в бассейне озера, в основном, осуществляется в условиях Балтийского кристаллического щита (95% речного стока), где мощность хорошо промытых четвертичных отложений не превышает 10 м, а коренные породы (граниты, базальты и др.) отличаются слабой растворимостью. Только реки юго-восточного побережья дренируют палеозойские отложения Русской платформы [2]. Медианные значения концентраций Fe и Mn в реках региона соответствуют 0,68 и 0,03 мг/л, концентрации остальных элементов определяются в мкг/л (Pb – 0,2; Zn – 3,6; Cu – 0,6; Co – 0,2; Ni – 0,5; Cd – 0,02). Концентрация металлов в озерной воде за исключением заливов, подверженных антропогенному влиянию, редко превышает ПДК [3].

Содержание Fe и Mn в почвах Карелии достигает высоких значений (до 12 и 0,2%, соответственно). Концентрации остальных элементов в почвах невелики: медианные значения общего содержания изменяются от 0,024 мг/кг для Co до 66 мг/кг для Zn [3]. Аномально высокие концентрации Cu, Zn, Pb (до 250 мг/кг), Ni (до 100 мг/кг), Co (30 мг/кг) на территории водосбора Онежского озера обнаружены в почвах Заонежского полуострова [4].

Процессы накопления микроэлементов в донных отложениях (ДО) Онежского озера до настоящего времени остаются малоизученными. Основным объемом данных получен рентгеноспектральным методом в работах [5–7]. Особого внимания глубоководным районам не уделялось. Целью настоящей работы является изучение распределения Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Pb, Cd в поверхностном слое ДО Онежского озера.

Объект и методы исследования

Онежское озеро (площадь зеркала которого составляет 9720 км², объем водной массы – 295 км³) расположено на стыке двух геологических структур – Балтийского кристаллического щита и Русской платформы. Площадь водосборного бассейна составляет 48 548 км². Заболоченность водосборной территории – 13%. Средний показатель лесистости в северной и средней частях водосбора составляет 50%, в южной – 40%. Экосистема Онежского озера сохранила свой олиготрофный статус. Трофический уровень Петрозаводской и Кондопожской губ, подверженных антропогенному влиянию, характеризуется как мезотрофный. Воды озера высокого качества, отличаются низкой минерализацией. Онежское озеро характеризуется хорошо выраженной лимнической гетерогенностью, обусловленной его большими размерами, особым геологическим строением котловины, а также неравномерным распределением приточности и различной степенью антропогенной нагрузки. При районировании на основе морфологии озерной котловины Н.П. Предтеченским выделены 21 седиментационный район. Площадное распределение различных типов ДО по дну озерной котловины носит пестрый характер. Пески расположены по всей береговой линии, наибольшее распространение имеют в центральной и южной частях озера. Валунно-

галечные отложения наиболее развиты в северной части озера. Обширная глубоководная область центральных районов озера и северо-западных заливов (49% от площади дна озера) покрыта тонкими глинистыми илами, в которых содержание пелитовой фракции составляет более 70%. На отдельных участках имеются выходы глин, подстилающих современные осадки. В заливах широко распространены тонкодиспергированные осадки. В Кондопожской и Петрозаводской губах встречаются ДО антропогенного происхождения. В осадках Онежского озера наблюдаются гранулометрические структуры, которые характеризуются одновершинными (Южное Онего), двухвершинными (Центральное и Большое Онего) и многовершинными профилями [8].

Общая характеристика распределения микроэлементов в ДО Онежского озера дана на основе данных коллекции ИВПС КарНЦ РАН за 1975–2000 гг. Исследование вертикального распределения микроэлементов в иловых отложениях центральных районов озера проводилось в 2003–2005 гг. Метод определения концентрации элементов в ДО – атомная абсорбция, после сжигания сухого грунта в азотной кислоте.

Результаты и обсуждение

Анализ данных, накопленных в прежние годы, показал, что содержание Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb в поверхностном слое ДО Онежского озера увеличивается с глубиной водоема, что свидетельствует о миграции микроэлементов с мелкодисперсной фракцией взвешенного вещества. Нарушение закономерности распределения металлов наблюдается только в заливах, подверженных антропогенному влиянию. Так, высокие концентрации Ni, Cu, Cd, Zn (в 1,5–2 раза выше кларковых значений) отмечены в донных осадках городского побережья Петрозаводской и Кондопожской губ [9, 10]. В распределении компонентов химического состава современных осадков разного типа наблюдается тесная связь с гранулометрическим составом донных отложений, что характерно для больших водоемов. Средние значения содержания элементов, как правило, возрастают от грубозернистых осадков к тонким. В целом содержание тяжелых металлов в поверхностном слое ДО Онежского озера не превышает кларковых значений, за исключением Mn, а также Fe в иловых ДО глубоководных районов. В мелкодисперсных осадках центральных районов немного превышают кларковые значения концентрации халькофильных элементов (Pb, Zn, Cu) (рис.1).

Постоянное присутствие кислорода в придонных водах и высокие содержания железа и

марганца (до 7% Fe, 1% Mn) во взвешенном веществе, поступающем в ДО Онежского озера, определяют их накопление в окисленном слое осадка. В зависимости от глубины проникновения кислорода в ДО, темпа осадконакопления и качественного состава поступающих взвесей в поверхностном слое ДО происходит процесс диагенетической дифференциации элементов: по вертикали осадка на окислительно-восстановительном барьере образуются разделенные рудные прослойки Mn и Fe, отличающиеся не только физическими и химическими характеристиками, но и визуально. Окисленные соединения Mn имеют черную окраску, а Fe – оранжевую. По мере поступления седиментационного материала, содержащего органическое вещество, на поверхность ДО изменяется положение редокс-границы. Изменение окислительно-восстановительной обстановки инициирует процесс растворения захороненных прослоек. Соотношение между скоростью накопления элемента (v) и скоростью растворения окисленного рудного слоя (w) определяет внутриосадочный цикл Fe и Mn.

Считается, что при $v=w$ имеет место динамическое равновесие между накоплением и растворением оксидов этих элементов и в области редокс-барьера будет образовываться рудный прослой, что мы и наблюдаем в ДО озера, залегающих в ультрапрофундальной зоне, где керн ДО имеет четкую границу, ниже которой располагается серый глинистый ил. При резком увеличении скорости накопления элемента ($v \gg w$) рудные образования могут быть захоронены в толще осадков, что наблюдается в центральном районе Онежского озера на глубинах 50–60 м. При низких скоростях поступления железа и марганца в ДО ($v < w$) образования рудных корочек не происходит. Для выяснения факторов, контролирующих интенсивность аккумуляции Fe и Mn в донных отложениях центральных районов Онежского озера, были исследованы колонки донных отложений, залегающих на разной глубине: ст. 1 – глубина залегания 42 м, ст. 2 – 48 м, ст. 3 – 81 м и ст. 4 – 85 м. Примеры распределения металлов по вертикали осадков представлены на рис.2. Полученные профили

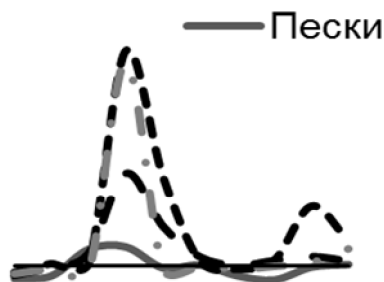


Рис. 1. Характеристика осадков различного гранулометрического состава в центральных районах Онежского озера в сравнении с кларками этих элементов в осадочных породах Земли

позволяют выделить 2 типа диагенеза Fe и Mn в поверхностных окисленных отложениях Онежского озера. В первом случае аккумуляция железа и марганца незначительна, в колонке не образуется рудных прослоев (ст.1). Во втором случае на редокс-границе (падение Eh ~ 600 мВ) внутри осадка образуются прослойки, обогащенные этими элементами (ст. 2, 3, 4). Ширина пиков Fe (2–6 см) и Mn (0,1–1 см) легко определяется визуально, марганцевая прослойка черного цвета расположена над рыжей прослойкой железа. Пики заполняют пространство между прежней и новой редокс-границами, указывая на низкую скорость восстановления металлов по сравнению со скоростью осадконакопления, которое может быть вызвано как недостатком восстановителя (активного $C_{орг}$), так и увеличением скорости поступления железа и марганца с мелко-дисперсной фракцией в ДО. Различия концентрационных профилей осадков ст. 2–4, заключающиеся в разном содержании металлов в прослоях и различном положении этих прослоев в колонке осадка, по-видимому, определяются разными скоростями осадконакопления, а также качественным составом седиментационного материала (табл.1). Максимальное содержание железа обнаружено в поверхностном слое в колонке ст.3 (18,2%), максимум концентрации марганца зафиксирован на поверхности осадка ст. 4 (3,4%), что в 4–30 раз превышает их кларковые значения.

Изучение концентрационных профилей микроэлементов в колонках донных отложений этих станций показало, что во всех осадках (исключая ст. 1) в поверхностном окисленном слое происходит накопление халькофильных элементов: Cd (супертотоксичный), Pb (I класс токсичности), Zn (II класс токсичности), наибольшее содержание обнаружено в донных отложениях ст. 4. Накопление халькосидерофильных элементов: Co и Ni (I класс токсичности) обнару-

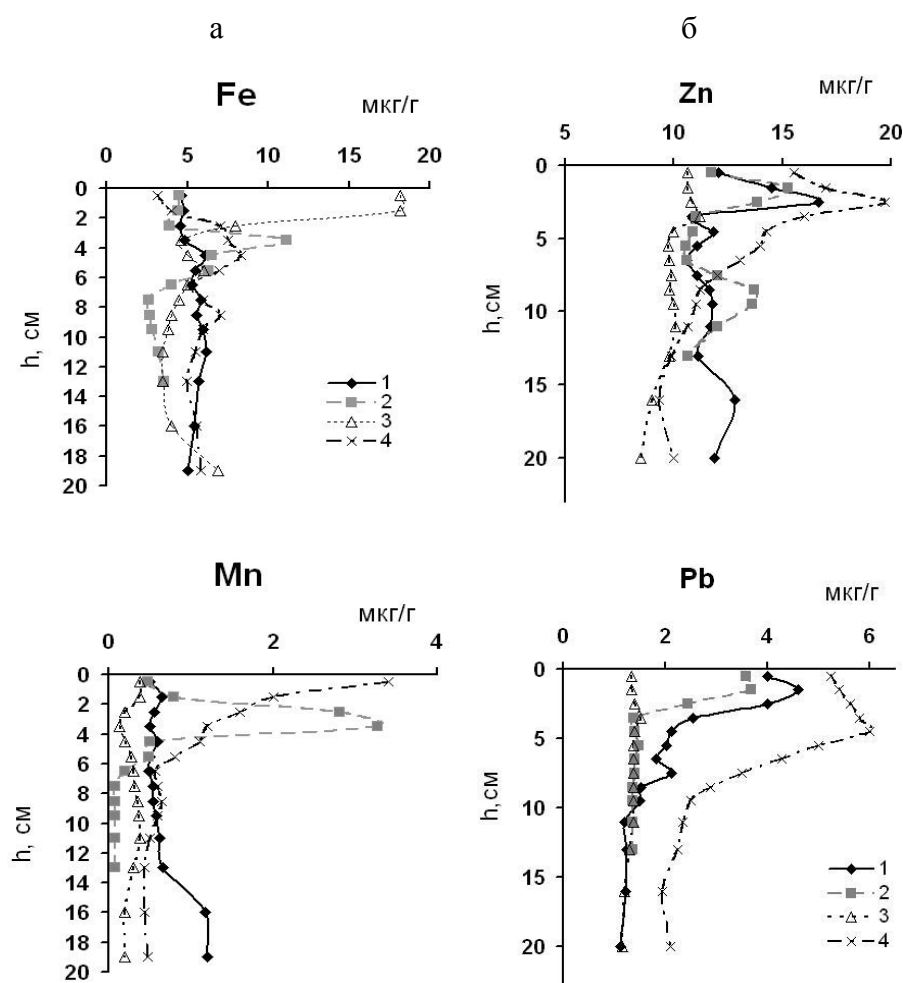


Рис. 2. Распределение Fe и Mn (а) и Zn и Pb (б) в поверхностном слое ДО центрального района Онежского озера: 1–4 – глубина залегания: 1 – 42 м, 2 – 48 м, 3 – 81 м, 4 – 85 м

жено на редокс-границе ст. 2 (табл. 2). Высокие содержания Ni по сравнению с поверхностным слоем обнаружены в слое (18–20 см) в донных отложениях ст. 1. Отсутствие мощных антропогенных источников тяжелых металлов в Онежском озере и максимумы их концентраций (близкие по значениям к их содержанию в почвах водосборной территории) в поверхностном слое ДО, залегающих на глубоководных стан-

Таблица 1

Коэффициенты обогащения (K) Fe/Mn прослоев (отношение к среднему по колонке), глубина залегания прослоя (h, см) и содержание $C_{орг}$ в слое 0–1 см

№ ст.	H, м	Fe		Mn		$C_{орг}$, %
		h	K_{Fe}	h	K_{Mn}	
1	42	-	1	14–17	2	5,4
2	48	3–5	3	3–5	6	5,0
3	81	0–4	4	-*	1	2,6
4	85	4–6	2	0–1	8	5,1

* Накопление не наблюдается.

Таблица 2

Коэффициенты обогащения (К) некоторых металлов
(отношение к содержанию в нижнем слое),
глубина залегания прослоя (h, см)

№ ст.	Zn		Pb		Ni		Co		Cu		Cd	
	h	K _{Zn}	h	K _{Pb}	h	K _{Ni}	h	K _{Co}	h	K _{Cu}	h	K _{Cd}
1	2–3	1,5	0–2	4	14–17	2	–*	1	–	1	1–2	2
2	1–3	1,5	1–3	2	3–5	1,5	3–5	3	–	1	1–2	3
3	–	1	–	1	–	1	–	1	–	1	–	1
4	2–4	2	4–6	2	–	1	–	1	–	1	0–2	4

* Накопление не наблюдается.

циях, указывают на то, что вынос микроэлементов с мелкодисперсной фракцией с водосборной территории Онежского озера увеличился. Этот процесс вероятно может быть связан и с изменениями климата, и с глобальным атмосферным переносом металлов.

Выводы

В распределении микроэлементов в ДО Онежского озера наблюдается тесная связь с гранулометрическим составом осадков и глубиной водоема. Высокие концентрации железа и марганца в ДО отражают особенности местной геохимической провинции. Отмечено превышение кларковых значений Ni, Cu, Cd, Zn в районах, подверженных антропогенному влиянию.

Изучение вертикального распределения микроэлементов позволило выделить два типа диагенеза донных отложений Онежского озера. На глубинах до 45 м аккумуляция железа и марганца незначительна, в колонке не образуется рудных прослоев. На глубинах более 45 м накопление Fe и Mn в осадках сопровождается их диагенетической дифференциацией, формированием обогащенных прослоев и корок на редокс-барьерах с последующим их захоронением.

Максимумы содержания микроэлементов в поверхностных слоях ДО глубоководных районов Онежского озера указывают на увеличение скорости их поступления с мелкодисперсной фракцией взвешенного вещества за последние сто лет, что может быть следствием, как антропогенной деятельности, так и климатических изменений.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 14–17–00766 «Онежское озеро и его водосбор: история геологического развития, освоение человеком и современное состояние».

Литература

1. Еришов Ю.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Попков В.А. Общая химия, Биофизическая химия, Химия биогенных элементов. – М.: Высшая школа, 2005. – 560 с.
2. Васильева Е.П., Давыдова Н.Н., Белкина Н.А. Особенности формирования донных отложений // Онежское озеро, экологические проблемы. – Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 1999. – С. 109–145.
3. Reimann C., Åyräs M., Chekushin V.A. Environmental Geochemical atlas of the Barents Region // NGU-GTK-CKE special publication. – 1998. – 745 p.
4. Федорец Н.Г., Морозова Р.М., Бахмет О.Н., Ткаченко Ю.Н. Почвы и почвенный покров Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. – Петрозаводск, 2005. – С. 20–35.
5. Семенович Н.И. Донные отложения Онежского озера. – Л.: Наука, 1973. – 102 с.
6. Белкина Н.А. Химический состав донных отложений Онежского озера // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. / Ред. П.А. Лозовик. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 40–48.
7. Васильева Е.П. Донные отложения // Экосистема Онежского озера и тенденции ее изменения. – Л.: Наука, 1990. – С. 147–175.
8. Онежское озеро: Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филю.
9. Белкина Н.А. Загрязнение нефтепродуктами донных отложений Петрозаводской губы Онежского озера // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33, №2. – С. 181–187.
10. Белкина Н.А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, №6. – С. 689–699.

Поступила в редакцию 20.12.2014