

УДК 556.555.8 (470.22)

DOI????

Нормирование по литию концентрации тяжелых металлов в донных отложениях озер Ладожское и Четырехверстное (Республика Карелия)

З. И. СЛУКОВСКИЙ

Институт геологии Карельского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск 185910 (Россия)

E-mail: slukovsky87@gmail.com

(Поступила 09.12.14; после доработки 14.05.15)

Аннотация

Приведены данные по содержанию тяжелых металлов и лития в донных отложениях озер Ладожское (северный район) и Четырехверстное (г. Петрозаводск). Показана зависимость концентраций исследованных микроэлементов от глубины отбора проб и корреляция между литием и тяжелыми металлами в изученных образцах озерных осадков. Доказано, что литий может использоваться для гранулометрического нормирования концентраций тяжелых металлов в исследованных водных объектах и, тем самым, для оценки уровня техногенного загрязнения карельских озер. Отмечен более высокий уровень загрязнения донных отложений городского озера Четырехверстное свинцом, медью и никелем по сравнению с осадками Ладожского озера. При этом установлено, что ладожские донные отложения в большей мере загрязнены цинком.

Ключевые слова: тяжелые металлы, литий, донные отложения озер, нормирование, антропогенный фактор

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов накопления тяжелых металлов как наиболее опасных загрязнителей окружающей среды в донных отложениях водных объектов – неотъемлемая составляющая современных эколого-геохимических исследований. Попадая в водную среду и далее в донные осадки, поллютанты неизбежно влияют на развитие водной растительности и живых организмов, способствуя деградации видового состава гидробионтов, уменьшению их численности и биомассы, а также накоплению тяжелых металлов в их телах. Конечным звеном в миграции загрязнителей по цепям питания живых организмов может быть человек.

Одной из важных задач специалистов, занятых в области экологической геохимии

и/или экологической химии, является разделение общих (валовых) концентраций тяжелых металлов на природную и антропогенную составляющие, поскольку данные по абсолютному содержанию поллютантов, получаемые в аналитических лабораториях, не всегда удается адекватно интерпретировать с точки зрения экологии, охраны природы, рационального недропользования и других научных дисциплин. Крайне важен поиск качественных связей между тяжелыми металлами и другими макро- и микрокомпонентами изучаемой среды. Определенные геохимические индикаторы могут указывать на преимущественный природный или антропогенный генезис потенциальных загрязнителей, поэтому концентрации этих индикационных элементов можно использовать в процедуре нормирова-

ния тяжелых металлов для определения их техногенного статуса в донных отложениях, воде или почвенном покрове [1–3].

Предложенный канадскими исследователями [4, 5] подход к нормированию концентраций тяжелых металлов в морских донных отложениях заключается в использовании концентраций лития в изученных водных осадках. Канада и Карелия имеют схожие геологические условия, расположены на докембрийских кристаллических щитах, породы которых характеризуются высоким содержанием лития (“кислый” петрофонд) [6]. В этой связи интересно исследовать применимость данного подхода к изучению карельских водных объектов. Цель работы – оценить уровень загрязнения тяжелыми металлами донных отложений прибрежной зоны северной части крупного озера Ладожское и малого городского озера Четырехверстное (Петрозаводск) с применением нормирования концентраций металлов по содержанию лития. Различие в размерах и географическом расположении водоемов, выбран-

ных для исследования, позволит выявить широкие перспективы данной методики, учитывая большое количество озер на территории Карельского региона и интерес к их изучению [7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Озеро Ладожское

Ладожское озеро – крупнейший пресноводный водоем Европы площадью 17,7 тыс. км². 50 % акватории озера, в том числе и северный, шхерный район, который характеризуется наибольшими глубинами (до 230 м), находится на территории Карелии [7, 8] (рис. 1). Полевые исследования проводились в 2013 г. в ходе совместной экспедиции сотрудников Института геологии КарНЦ РАН (Петрозаводск) и Института озероведения РАН (С.-Петербург) в рамках договора о научном сотрудничестве. Работы включали изучение литорали двух заливов Ладожского озера – Кирья-

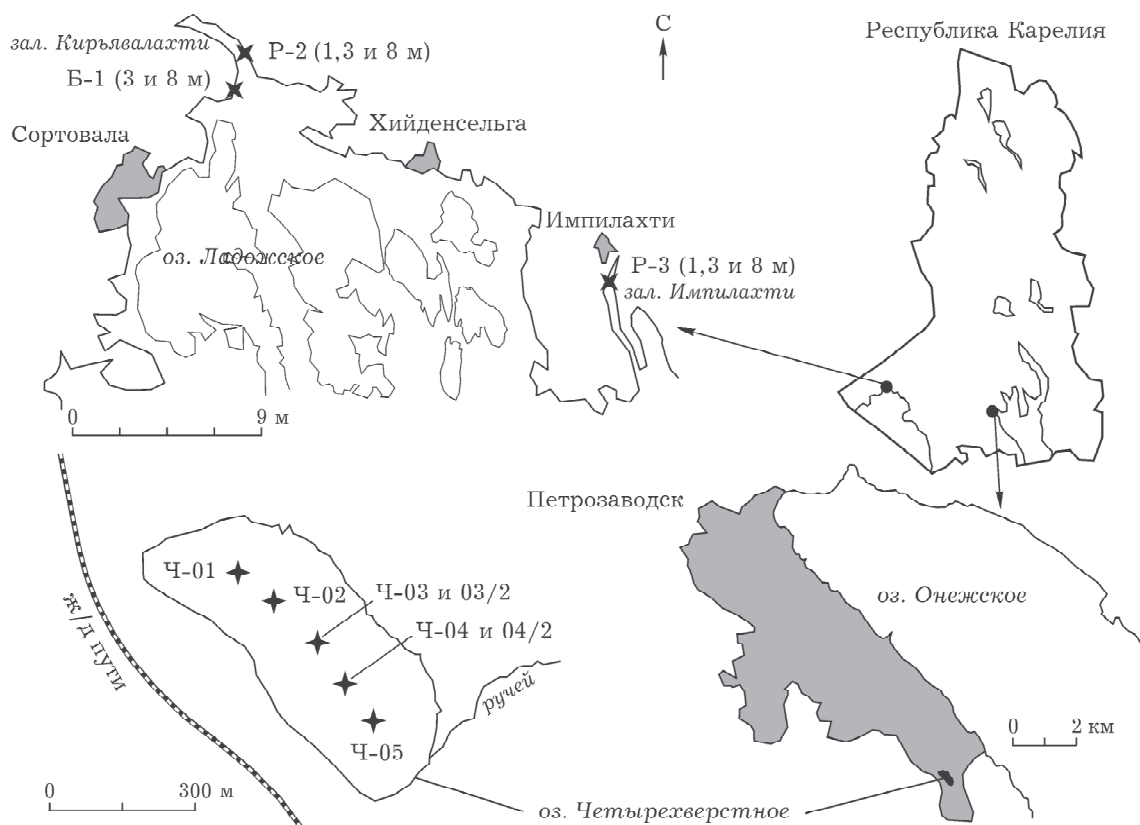


Рис. 1. Карта-схема расположения районов исследования. Звездочками отмечены места отбора проб донных отложений.

валахти и Импилахти, берега которых полностью сложены скальными выходами коренных докембрийских пород Фенноскандинавского кристаллического щита.

Коренные породы полигона Б1 представлены метаморфизованными протерозойскими базальтами сортавальской серии средней вулканической толщи (K13sr) [9]. Изотопный возраст вулканитов сортавальской серии, определенный U–Pb-методом по цирконам, равен 1.97 млрд лет. Геохимическая специализация пород – литохалькофильная с повышенным накоплением кобальта (3.5 кларков концентраций), висмута (2.9), бериллия (2.3), свинца (2.3), магния (2.1), кальция (1.8), хрома (1.6) и вольфрама (1.5) [10]. Литоральная зона района исследования Р2 сложена плагиогранитами досвекокарельского (архейского) фундамента мигматит-плагиогранитового комплекса (mcrS-L1) [11], в обнажениях отмечены многочисленные микроклин-кварцевые пигматитовые жилы. В целом весь указанный комплекс, изотопный возраст которого составляет 3.10–3.14 млрд лет, сложен мелко- и среднезернистыми гранитоидами. Геохимический тип специализации – литосидерофильный и характеризуется накоплением хрома (10 кларков концентраций), вольфрама (4.2), никеля (3.9), магния (1.7), кальция (1.6) [10]. Скальные выходы на полигоне Р3 представлены протерозойскими биотит-кварцевыми сланцами ладожской серии (K14Id), образовавшимися по граувакковым песчаникам. Геохимически подкомплекс характеризуется как сидеролитофильный тип с повышенным накоплением бериллия (18), рубидия (6.4), хрома (4.8), никеля (3.7), меди (1.7) и магния (1.5) [10]. Четвертичные отложения в данном районе исследования почти полностью отсутствуют.

Донные отложения отбирались с поверхностного нестратифицированного слоя осадков при помощи дночерпателя системы Экмана–Берджи в трех указанных районах с глубин водоема 1, 3 и 8 м. Глубина озера в местах отбора проб измерялась при помощи эхолота марки Lowrance X-4. В районе исследования Л-Б1 (залив Кирьявалахти) пробу донных отложений на глубине 1 м не удалось отобрать из-за значительного количества валунно-галечного материала ледникового происхождения на литорали озера. Отобранные донные отложе-

ния в целом представлены сапропелем черного цвета (глубина 8 м) и алевритовым сапропелем и алевритом от темно- до светло-коричневого цвета (глубины 1 и 3 м).

Озеро Четырехверстное

Четырехверстное – малое озеро площадью 0.12 км², расположено в пределах территории Петрозаводска, главного города Республики Карелии (см. рис. 1). Максимальная глубина озера равна 4.6 м [12]. Эколого-геохимические исследования донных отложений оз. Четырехверстное проводились в 2012 г. в соответствии с планом научно-исследовательской работы Института геологии КарНЦ РАН № 197 “Геоэкологическая модель развития территории Республики Карелия: геохимические и климатические аспекты формирования экологических рисков”.

Территория Петрозаводска расположена в пределах Онежско-Ладожского водораздела, который охватывает площадь от Онежского озера до Олонецкой равнины [13]. Коренные докембрийские породы в данном районе почти полностью перекрыты современными геологическими образованиями, представленными горизонтами морен различных оледенений и водными осадками, которые накапливались здесь в межледниковое время [14]. По данным буровых работ, наибольшую мощность (до 15–18 м) в районе Петрозаводска имеют средневалдайские отложения, сложенные толщами переслаивающихся песков, супесей, суглинков и глин темно-серого цвета. Однако на дневную поверхность эти осадки выходят лишь в местах размыва перекрывающих их верхневалдайских пород, которые занимают наибольшую площадь территории Республики Карелии (почти 60 %). В этих отложениях высока доля грубообломочного материала (гравия, гальки, валунов).

Выходы коренных пород на территории города отмечены лишь в районе выработанного и заброшенного карьера Каменный бор (жилой микрорайон “Ключевая”). Скальные обнажения представлены углеродсодержащими серыми метапесчаниками, полимиктовыми конгломератами, розовыми песчаниками и кварцито-песчаниками вепсийского надгоризонта (петрозаводская свита). Мощность этих

образований колеблется от 300 до 450 м [15]. Геохимический тип специализации петрозаводской свиты – литохалько-сидерофильный с группой элементов накопления (кларков концентраций): мышьяк (8.0), хром (7.4), медь (3.5), олово (2.7), молибден (2.5), ванадий (2.4), кобальт (1.7) и селен (1.6) [10].

Пробы донных отложений оз. Четырехверстное также отбирались при помощи дночерпателя аналогично отбору проб Ладожского озера из центральной части городского водоема (зоны аккумуляции). Исследованные образцы донных осадков представлены преимущественно сапропелем черного цвета, сформировавшимся в позднеледниковое время. Исключение составляют пробы Ч-03/2 и Ч-04/2, которые представлены преимущественно алевроитом темно-коричневого цвета; возраст их, согласно радиоуглеродной датировке, равен (9400 ± 130) лет [16].

Лабораторные исследования и методы обработки данных

Просушивание образцов проб донных отложений до воздушно-сухого состояния проводилось в лабораторных условиях. Для достижения максимальной сохранности глинистой фракции жидкая часть пробы просушивалась отдельно – в стеклянных чашках Петри, промытых предварительно дистиллированной водой. Просушенные образцы донных отложений просеивались через стандартное сито с размером ячеек 2 мм [17]. Лабораторные исследования проводились на базе Аналитического центра Института геологии КарНЦ РАН (Петрозаводск) (аналитики В. Л. Утицына и А. С.Парамонов). Содержание лития и тяжелых металлов (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, W, Pb, Cd) в пробах донных отложений определяли масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS (Thermo Fisher Scientific).

Разложение образцов донных отложений проводили путем кислотного вскрытия в открытой системе. Для анализа использовали аналитические навески образцов массой 0.1 г. Вместе с анализируемыми образцами проводили разложение холостых проб и одного стандартного (контрольного) образца (химический состав донного ила озера Байкал БИЛ-1 – ГСО 7126–94). Образцы помещали в тefлоно-

вые стаканы вместимостью 50 мл, добавляли 0.1 мл раствора, содержащего $8 \text{ млрд}^{-1} 161 \text{ Dy}$ (контроль химического выхода при проведении процедуры разложения образцов), смачивали несколькими каплями деионизированной воды. Затем добавляли 0.5 мл HClO_4 (Perchloric acid fuming 70 % Supratur, Merck), 3 мл HF (ОСЧ ТУ 6-09-3401-88), 0.5 мл HNO_3 (ОСЧ ГОСТ 11125-84) и выпаривали до появления интенсивных белых паров. Кислоты HF , HNO_3 , HCl дополнительно очищали в перегонном аппарате PTFE/PFA Subboil-ingEco IR. Стаканы охлаждали, их стенки обмывали водой, и раствор снова упаривали до влажных солей. Затем добавляли 2 мл HCl (ОСЧ ГОСТ 14261-77) и 0.2 мл раствора 0.1 М H_3BO_3 (квалификации “ч. д. а.”) и упаривали до объема 0.5–0.7 мл. Полученные растворы переносили в полиэтиленовые бюксы, разбавляли деионизированной водой до 20 мл. Для съёмки использовали разбавленные в 20 раз основные растворы. В качестве холостых проб описанные выше процедуры проводили в тefлоновых стаканах без использования образцов [18].

За погрешность измерений на масс-спектрометре (прибор XSeries-2 ICP-MS) принимается значение стандартного отклонения S при определении концентрации каждого элемента в изучаемой пробе донных отложений. Абсолютная погрешность измерения, выраженная в мг/кг (м. д.), равна величине стандартного отклонения, а относительная погреш-

ТАБЛИЦА 1

Погрешности измерений микроэлементов, определенные масс-спектральным методом

| Элементы | оз. Ладожское | | оз. Четырехверстное | |
|----------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| | $S_{\text{абс}}$, мг/кг | $S_{\text{отн}}$, % | $S_{\text{абс}}$, мг/кг | $S_{\text{отн}}$, % |
| Li | 0.22 | 1.74 | 0.29 | 1.86 |
| Cr | 0.68 | 0.87 | 0.72 | 0.96 |
| Co | 0.13 | 1.11 | 0.17 | 1.18 |
| Ni | 0.71 | 1.41 | 0.36 | 0.94 |
| Cu | 0.63 | 1.23 | 0.47 | 1.04 |
| Zn | 0.84 | 1.04 | 1.41 | 0.81 |
| W | 0.02 | 3.82 | 0.02 | 2.48 |
| Pb | 0.15 | 0.90 | 0.35 | 0.89 |
| Cd | 0.02 | 9.95 | 0.06 | 6.39 |

Примечание. $S_{\text{абс}}$ – абсолютная погрешность измерения, $S_{\text{отн}}$ – относительная погрешность измерения.

ность (в процентах) равна относительному стандартному отклонению RSD (табл. 1). Уровень относительной погрешности измерений не превысил допустимых значений для всех определенных в данном исследовании микроэлементов [19].

Статистическая обработка выполнена с использованием программы Microsoft Excel 2007. Для графической иллюстрации результатов использованы программы EasyCapture 1.2.0 и Inkscape 0.48.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание тяжелых металлов и лития в донных отложениях северной части оз. Ладожское во всех трех исследованных районах закономерно увеличивается в зависимости от глубины озера (табл. 2). Наибольшие концентрации исследованных микроэлементов отмечены в озерных осадках, отобранных вблизи северо-восточного берега залива Кирьяванлахти (участок P2), на глубине 8 м, наименьшие – на противоположной стороне этого залива (участок Б1), на глубине 1 м. Кроме того, в донных отложениях шхерного района Ладожского озера на глубине водоема 8 м

усредненные концентрации хрома, кобальта, никеля и меди выше по сравнению с таковыми в осадках западной части акватории исследуемого водоема [20]. По Zn, Pb, Cd для глубины озера 8 м и по тем элементам (кроме лития и вольфрама), которые в работе [20] не изучались, для глубин 1 и 3 м аналогичных превышений не установлено. Средние содержания изученных микроэлементов в донных отложениях шхерного района Ладожского озера (табл. 3) чуть выше или находятся на уровне региональных фоновых концентраций этих элементов в донных отложениях территории средней тайги Республики Карелии (рис. 2). Максимальные коэффициенты концентрации, рассчитанные как отношение концентрации химического элемента в изучаемом водном объекте к фоновому значению, установлены для хрома, кобальта и вольфрама, минимальные – для меди, никеля и кадмия. Скорее всего, это связано с геохимической спецификой коренных образований изученного района. Кроме того, данная территория характеризуется неблагоприятным состоянием геологической среды ввиду наличия в исследуемом районе ряда месторождений металлических и неметаллических полезных ископаемых, радиоактивного сырья и строи-

ТАБЛИЦА 2

Содержание лития и тяжелых металлов в донных отложениях озер Ладожское и Четырехверстное, мг/кг (м. д.)

| Пробы | Координаты мест отбора проб | Li | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | W | Pb | Cd |
|----------------------------|-----------------------------|------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| оз. Ладожское | | | | | | | | | | |
| Л-Б1-3м | N 61°44.921' E 30°47.910' | 20.3 | 82.0 | 14.4 | 34.9 | 23.0 | 84.7 | 0.58 | 16.3 | 0.36 |
| Л-Б1-8м | N 61°44.919' E 30°47.951' | 31.1 | 104.8 | 20.3 | 49.1 | 36.5 | 137.7 | 0.99 | 23.3 | 0.46 |
| Л-Р2-1м | N 61°44.960' E 30°48.836' | 6.6 | 31.5 | 6.5 | 11.1 | 6.3 | 38.8 | 0.24 | 11.8 | 0.19 |
| Л-Р2-3м | N 61°44.957' E 30°48.822' | 16.2 | 57.3 | 11.2 | 24.3 | 18.7 | 71.7 | 0.45 | 15.4 | 0.28 |
| Л-Р2-8м | N 61°44.951' E 30°48.807' | 22.6 | 76.0 | 15.4 | 33.7 | 24.9 | 98.9 | 0.56 | 17.8 | 0.35 |
| Л-Р3-1м | N 61°39.126' E 31°9.288' | 11.4 | 44.2 | 8.1 | 15.6 | 11.7 | 53.7 | 0.48 | 13.4 | 0.22 |
| Л-Р3-3м | N 61°39.125' E 31°9.297' | 12.2 | 43.3 | 8.4 | 16.0 | 12.2 | 56.0 | 0.40 | 14.0 | 0.30 |
| Л-Р3-8м | N 61°39.123' E 31°9.314' | 20.3 | 61.7 | 12.1 | 26.9 | 19.4 | 89.3 | 0.85 | 19.3 | 0.39 |
| оз. Четырехверстное | | | | | | | | | | |
| Ч-01 | N 61°44.932' E 34°26.197' | 19.0 | 82.2 | 14.1 | 40.2 | 79.4 | 211.9 | 0.70 | 35.1 | 1.08 |
| Ч-02 | N 61°44.913' E 34°26.263' | 30.0 | 105.2 | 20.2 | 53.2 | 94.4 | 271.5 | 1.08 | 49.3 | 0.91 |
| Ч-03 | N 61°44.877' E 34°26.348' | 50.9 | 136.8 | 27.3 | 76.0 | 124.2 | 298.6 | 1.47 | 58.5 | 0.87 |
| Ч-03/2 | N 61°44.877' E 34°26.348' | 64.7 | 167.5 | 30.3 | 85.1 | 137.1 | 285.7 | 1.52 | 56.7 | 0.64 |
| Ч-04 | N 61°44.842' E 34°26.420' | 42.9 | 123.2 | 24.7 | 69.7 | 115.1 | 289.4 | 1.50 | 57.4 | 0.76 |
| Ч-04/2 | N 61°44.842' E 34°26.420' | 60.1 | 165.4 | 28.8 | 83.2 | 135.0 | 299.3 | 1.55 | 57.9 | 0.70 |
| Ч-05 | N 61°44.813' E 34°26.510' | 35.4 | 120.7 | 21.1 | 60.7 | 101.4 | 257.3 | 1.12 | 44.4 | 0.92 |

ТАБЛИЦА 3

Описательная статистика по содержанию лития и тяжелых металлов в донных отложениях исследуемых озер

| Показатели | Li | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | W | Pb | Cd |
|-----------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| оз. Ладожское, n = 8 | | | | | | | | | |
| x_{cp} | 17.58 | 62.60 | 12.06 | 26.46 | 19.09 | 78.86 | 0.57 | 16.40 | 0.32 |
| S | 7.67 | 24.04 | 4.54 | 12.55 | 9.42 | 31.21 | 0.24 | 3.66 | 0.09 |
| x_{max} | 31.08 | 104.80 | 20.28 | 49.07 | 36.53 | 137.70 | 0.99 | 23.25 | 0.46 |
| x_{min} | 6.56 | 31.46 | 6.49 | 11.11 | 6.29 | 38.77 | 0.24 | 11.80 | 0.19 |
| $V, \%$ | 43.6 | 38.4 | 37.7 | 47.4 | 49.3 | 39.6 | 42.4 | 22.3 | 27.9 |
| оз. Четырехверстное, n = 7 | | | | | | | | | |
| x_{cp} | 43.29 | 128.71 | 23.78 | 66.86 | 112.36 | 273.39 | 1.28 | 51.32 | 0.84 |
| S | 16.45 | 30.90 | 5.69 | 16.48 | 21.61 | 30.98 | 0.32 | 8.91 | 0.15 |
| x_{max} | 64.74 | 167.50 | 30.30 | 85.08 | 137.09 | 299.26 | 1.55 | 58.53 | 1.08 |
| x_{min} | 19.04 | 82.22 | 14.08 | 40.16 | 79.39 | 211.86 | 0.70 | 35.12 | 0.64 |
| $V, \%$ | 38.0 | 24.0 | 23.9 | 24.6 | 19.2 | 11.3 | 25.1 | 17.4 | 17.8 |
| $x_{фон}$ | 13.13* | 32.01* | 6.26* | 20.49* | 14.92* | 49.16* | 0.30** | 10.42* | 0.39* |

Примечание. Здесь и в табл. 4: x_{cp} – среднее арифметическое значение выборки, S – стандартное отклонение, x_{max} и x_{min} – максимальное и минимальное значения соответственно, V – коэффициент вариации, n – число вариант в выборке, $x_{фон}$ – фоновые концентрации элементов.

*Данные [10].

**Данные [21].

тельных материалов (гранитов, диоритов, обломочных пород и др.) [11], что также могло способствовать повышенному накоплению тяжелых металлов в поверхностном слое донных отложений.

Абсолютные концентрации лития и тяжелых металлов в донных отложениях оз. Четырехверстное в целом выше по сравнению с таковыми для изученных ладожских осадков, что обусловлено сильным влиянием городского фактора на состояние экосистемы исследованного малого озера. Это обстоятельство

хорошо иллюстрируется данными рис. 2: средние содержания лития и тяжелых металлов в два и более раза превышают фоновые концентрации этих элементов в донных осадках Карелии. Максимальные коэффициенты концентрации установлены для таких опасных загрязнителей, как медь ($K_K = 7.5$), цинк ($K_K = 5.6$) и свинец ($K_K = 4.9$).

Наиболее высокие концентрации химических элементов отмечены в точках, расположенных в районе максимальной глубины оз. Четырехверстное – 4.6 м [12]. Минималь-

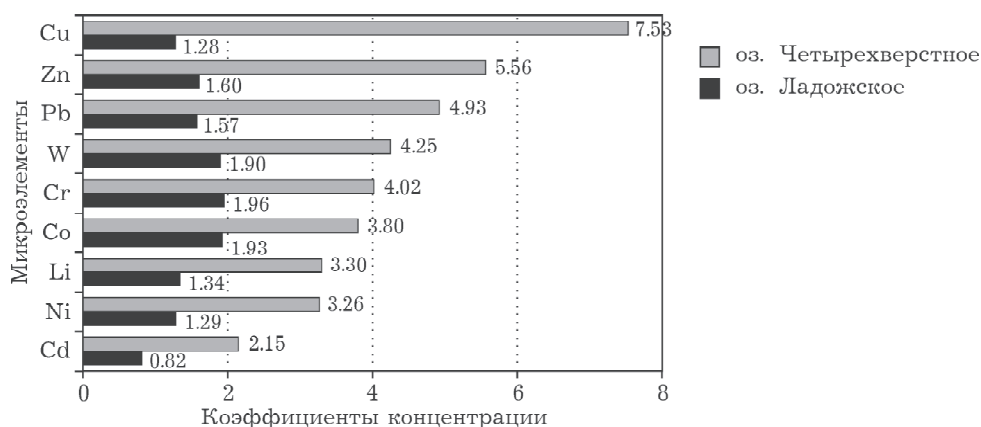


Рис. 2. Уровень накопления лития и тяжелых металлов в донных отложениях озер Ладожское и Четырехверстное относительно регионального геохимического фона.

ные содержания лития и тяжелых металлов в отложениях городского водоема приурочены к краевым точкам оси отбора проб донных осадков, где глубина водоема составляет 3–4 м. Полученные нами результаты определения концентрации лития, меди, цинка и свинца заметно превышают данные для донных отложений оз. Четырехверстное, отобранных вблизи уреза воды, где за счет эрозийных процессов накапливаются преимущественно песчаные частицы осадков [22, 23].

Приуроченность максимальных концентраций лития и тяжелых металлов в донных отложениях северной части Ладожского озера и оз. Четырехверстное к наибольшим глубинам тесно связана с гранулометрическим составом осадков, поскольку самые тонкие частицы, сорбирующие взвешенные в воде микроэлементы, в большом количестве аккумулируются в отдаленных от берега участках (“эффект воронки”) [24, 25]. При этом фактор гранулометрического состава оказывает сильное влияние на обильное накопление химических элементов как антропогенного, так и природного генезиса, что и определяет сложность интерпретации высоких концентраций тяжелых металлов в донных отложениях озер с точки зрения геоэкологических исследований. По этой причине нами опробована процедура нормирования концентраций тяжелых металлов с использованием данных по содержанию лития в донных отложениях водных объектов.

Литий – щелочной металл, широко распространенный в природе. По геохимическим свойствам он относится к крупноионным литофильным элементам, которые обладают наибольшей подвижностью в различных геологических средах [26]. Кларк литосферы лития равен 32 мг/кг (м. д.) [27]. Основные минералы лития: лепидолит – $\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$ и сподумен – $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Когда литий не образует самостоятельных минералов, он изоморфно замещает калий в широко распространенных породообразующих минералах [6]. В почвенных образованиях и донных отложениях водных объектов содержание лития обычно коррелирует с его концентрацией в материнских породах (геохимическим фоном). Отмечено, что с увеличением содержания

глинистых фракций в рыхлых осадочных образованиях концентрации лития возрастают [28].

В донных отложениях литий накапливается преимущественно за счет терригенного обломочно-глинистого эрозионного материала [29, 30], значимо коррелируя с другими крупноионными литофилами (K, Rb, Cs) в этих геосферах [31–34]. Аккумуляция же тяжелых металлов в донных отложениях связана как с их естественным природным фоном (фактором выветривания), так и с антропогенным воздействием на изучаемые водные экосистемы (фактором техногенеза) [35]. Поэтому предполагается, что нормирование по литию позволяет не только “отсечь” гранулометрическую зависимость концентраций микроэлементов в седиментационных процессах, но и оценить реальный уровень техногенной нагрузки на природный объект по каждому загрязнителю (тяжелому металлу) отдельно.

В работах [1, 4, 5, 30] показано, что концентрации лития и тяжелых металлов статистически значимо коррелируют между собой. Аналогичные закономерности наблюдаются при исследовании донных отложений оз. Ладожское и Четырехверстное (рис. 3). По всем исследованным тяжелым металлам, кроме кадмия, установлен высокий значимый уровень тесноты корреляционной связи поллютантов с концентрацией лития в донных отложениях карельских водных объектов. Общий ряд убывания рассчитанных коэффициентов корреляции Пирсона выглядит следующим образом: $\text{Co} (0.98) = \text{Cr} (0.98) = \text{Ni} (0.98) > \text{W} (0.95) > \text{Cu} (0.91) > \text{Pb} (0.89) > \text{Zn} (0.87) > \text{Cd} (0.56)$ при $R_{\text{крит}} = 0.64$ для 99 % уровня надежности. Отсутствие значимой корреляционной связи в паре литий–кадмий обусловлено в основном отрицательной корреляцией ($R = -0.93$ при 99 % уровне надежности) между этими элементами в донных отложениях оз. Четырехверстное, что согласуется с ранее полученными данными по микроэлементному составу речных осадков Петрозаводска, где установлен аномально высокий природный геохимический фон этого тяжелого металла [36]. Предполагается, что на вариации концентраций кадмия в донных отложениях и почвенном покрове территории северо-западного побережья Онежского озера, включающей район Петрозаводска, сильное влияние

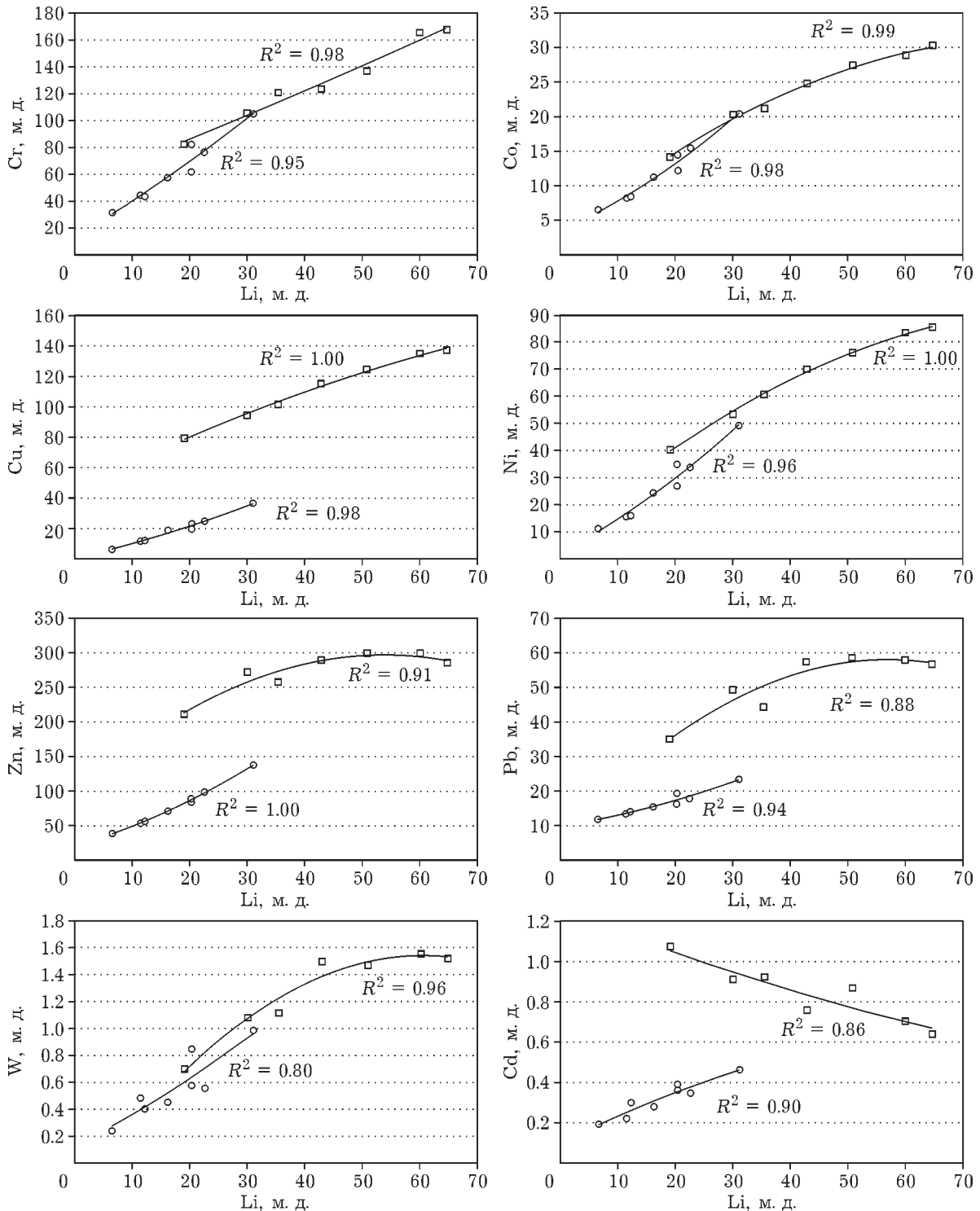


Рис. 3. Взаимосвязь концентраций тяжелых металлов и лития в донных отложениях изучаемых водных объектов **ГДЕ КАКИЕ???** (значения коэффициентов достоверности аппроксимации R^2).

оказывает фактор первичных минералов (по-видимому, цирконов, в состав которых в качестве примеси входит кадмий) [37]. Слабый уровень корреляционной связи концентраций кадмия и лития в донных отложениях Эгейс-

кого моря также объясняется различными геохимическими концентраторами, влияющими на вариативность его содержания в осадках [38]. Фактор гранулометрического состава донных отложений в процессах аккумуля-

ции и в распределении кадмия в донных осадках водоемов Петрозаводска, в том числе и в поверхностных отложениях оз. Четырехверстное, играет второстепенную роль.

Таким образом, для расчетов индексов тяжелый металл/Li (ТМ/Li) использованы все полученные аналитические данные, кроме данных о содержании кадмия в донных отложениях оз. Четырехверстное. Так как речь идет о взаимоотношении химических элементов в ходе сорбции ТМ тонкими частицами донных отложений, для расчетов использованы молярные соотношения концентраций микроэлементов. В этом случае результаты будут более наглядными, нежели при использовании массовых соотношений изучаемых металлов.

По оз. Ладожское наибольшая вариативность отмечена для значений Pb/Li-индекса (26.4 %), а максимальный уровень загрязнения свинцом приходится на донные отложения, отобранные вблизи восточного берега залива Кирьяванлахти (участок P2) на глубине 1 м (табл. 4, рис. 4). Там же зафиксированы максимальные индексы Cr/Li (глубина 1 м), Cu/Li (глубина 3 м) и Zn/Li (глубина 1 м). Возможно, это связано с тем, что данный участок работ примыкает к оживленной автомобильной трассе А130. Помимо этого высоким уровнем загрязнения свинцом, цинком, медью и вольфрамом характеризуется участок P3, расположенный вблизи пос. Импилах-

ти. В целом рассчитанные индексы незначительно варьируют в зависимости от районов исследований, существенно удаленных друг от друга, и глубины отбора проб. Вероятно, это обусловлено влиянием общего фона загрязнения данной части акватории Ладожского озера [7].

В донных отложениях оз. Четырехверстное наибольшей вариативностью значений характеризуются хром (19.6 %) и вольфрам (16.3 %) (см. табл. 4). При этом хромом преимущественно загрязнены осадки, отобранные в краевых участках зоны аккумуляции, а вольфрамом – центральная часть городского водоема (рис. 5). Максимальный уровень загрязнения свинцом отмечен в точке Ч-01 – ближайшей к основной части Петрозаводска. Подобная закономерность отмечена и для колебаний значений Zn/Li-индекса. Уровень загрязнения остальными тяжелыми металлами равномерный для донных отложений центральной части всего водного объекта. Следует также отметить, что средние Li-нормированные концентрации никеля, меди и свинца в донных отложениях оз. Четырехверстное заметно превышают аналогичные значения для северной части Ладожского озера (см. табл. 4). Средний индекс Zn/Li для ладожских осадков, наоборот, в 1.8 раза выше по сравнению с отложениями городского озера. По хрому, кобальту и вольфраму отмечается при-

ТАБЛИЦА 4

Li-нормированные содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер Ладожское и Четырехверстное

| Показатели | Cr/Li | Co/Li | Ni/Li | Cu/Li | Zn/Li | W/Li | Pb/Li | Cd/Li |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| оз. Ладожское, n = 8 | | | | | | | | |
| x_{cp} | 0.49 | 0.17 | 2.13 | 0.66 | 4.28 | 0.003 | 27.87 | 0.04 |
| S | 0.07 | 0.01 | 0.26 | 0.06 | 0.79 | 0.000 | 7.36 | 0.00 |
| x_{max} | 0.64 | 0.18 | 2.43 | 0.71 | 5.99 | 0.003 | 43.27 | 0.04 |
| x_{min} | 0.41 | 0.15 | 1.72 | 0.52 | 3.58 | 0.002 | 20.15 | 0.03 |
| $V, \%$ | 14.6 | 5.0 | 12.0 | 9.6 | 18.5 | 18.7 | 26.4 | 11.0 |
| оз. Четырехверстное, n = 7 | | | | | | | | |
| x_{cp} | 0.42 | 0.16 | 2.82 | 1.58 | 2.40 | 0.002 | 36.54 | – |
| S | 0.08 | 0.01 | 0.09 | 0.12 | 0.26 | 0.000 | 4.28 | – |
| x_{max} | 0.58 | 0.18 | 2.91 | 1.83 | 2.80 | 0.002 | 44.39 | – |
| x_{min} | 0.35 | 0.15 | 2.64 | 1.49 | 2.03 | 0.001 | 33.08 | – |
| $V, \%$ | 19.6 | 6.7 | 3.1 | 7.7 | 10.8 | 16.3 | 11.7 | – |

Примечание. Прочерк означает, что расчеты не производились.

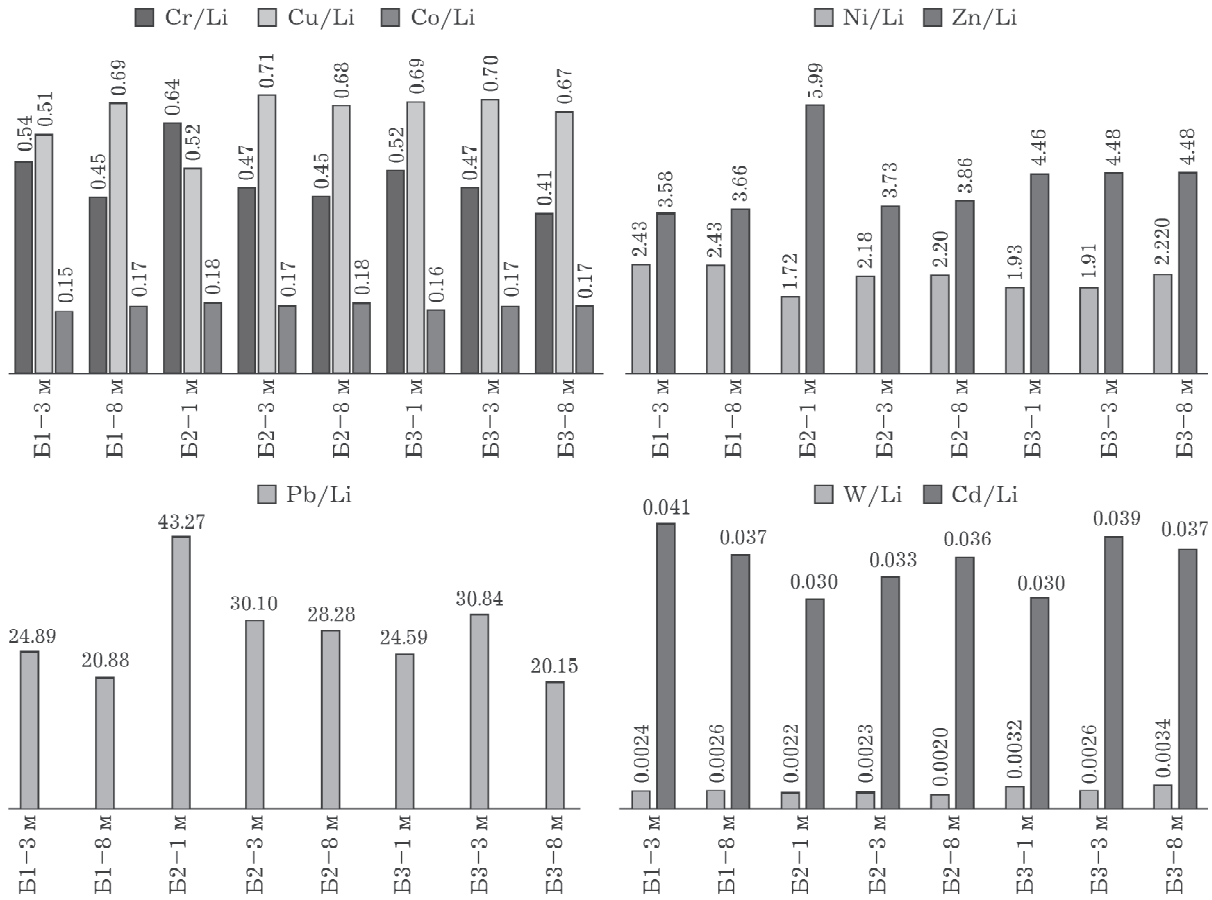


Рис. 4. Значения нормализованных по литию концентраций тяжелых металлов в донных отложениях оз. Ладожское (северный район).

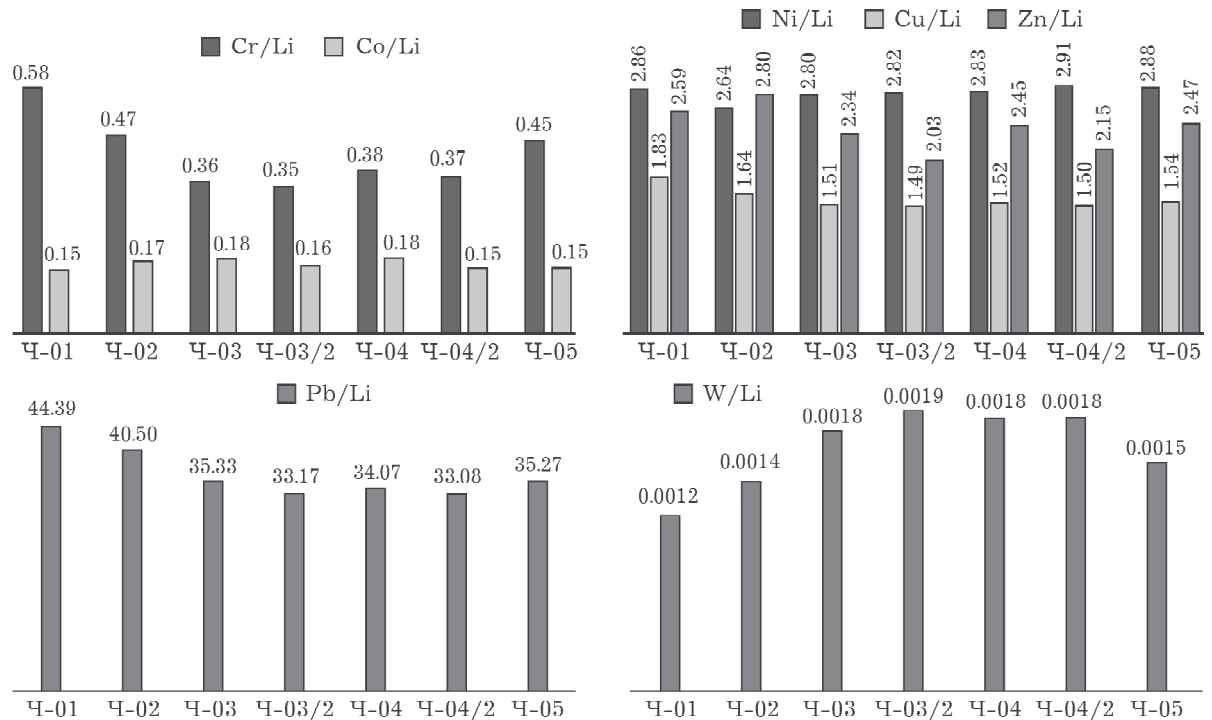


Рис. 5. Значения нормализованных по литию концентраций тяжелых металлов в донных отложениях оз. Четырехверстное.

мерно одинаковый уровень загрязнения донных отложений изучаемых водных объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимическая наука основана на постоянном поиске элементов-индикаторов того или иного локального или глобального геологического процесса. Современные технические возможности позволяют решать широкий спектр самых непростых задач, связанных со сложными взаимосвязями внутри вещества как природного, так и антропогенного происхождения. Это крайне важно в свете развития новых научных направлений в блоке наук о Земле – экологической геохимии, экологической минералогии, геоэкологии и др.

Изучение абсолютных значений валовых концентраций тяжелых металлов в донных отложениях крупнейшего в Европе оз. Ладожское и малого водоема, расположенного в черте Петрозаводска, оз. Четырехверстное. Выявлено превышение региональных фоновых значений для Республики Карелии почти по всем изучаемым микроэлементам. Особенно существенные превышения отмечены для оз. Четырехверстное, которое испытывает мощную антропогенную нагрузку со стороны урбанизированной среды. Исследования выявили тесную связь между концентрациями изученных микроэлементов и глубиной водоема в месте отбора проб поверхностного слоя донных осадков. В местах с наибольшими глубинами происходит более интенсивное накопление элементов, поскольку химический состав донных осадков связан с физико-механическими параметрами отложений, в частности, с их гранулометрическим составом. Доказательством последнего факта служит выявленная значимая корреляционная связь концентраций тяжелых металлов в донных отложениях изученных водных объектов с содержанием в них лития – индикатора тонких фракций в несцементированных геологических образованиях. Литий, как правило, не связан с антропогенной деятельностью, поэтому идея использовать его для нормирования концентраций тяжелых металлов в донных отложениях водных объектов нашла широкую поддержку у исследователей во всем мире.

Таким образом, нормирование содержания тяжелых металлов по концентрациям лития позволило оценить общий фон загрязнения обследованных участков оз. Ладожское и зоны аккумуляции оз. Четырехверстное, независимо от глубины водоема в месте отбора проб. Значения рассчитанных индексов тяжелых металлов/Li незначительно варьируют по всем районам работ в северной части Ладожского озера, лишь в районе залива Кирьяванлахти отмечается более высокий по сравнению с другими участками исследования уровень загрязнения свинцом, медью, хромом и цинком. Это связано с влиянием автомобильной трассы, проходящей в непосредственной близости от места отбора проб донных отложений.

Донные отложения малого городского оз. Четырехверстное также характеризуются незначительными вариациями Li-нормированных концентраций тяжелых металлов в пределах выборки. Фактор города, по-видимому, влияет только на колебания содержания свинца и цинка в изученных озерных осадках. Отмечен более высокий уровень загрязнения донных отложений оз. Четырехверстное никелем, медью и свинцом по сравнению с Ладожским озером. В то же время ладожские осадки загрязнены цинком в большей степени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гапеева М. В., Законнов В. В., Гапеев А. А. // Водн. ресурсы. 1997. № 2. С. 174–180.
- 2 Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Изд. ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН, 2008. 164 с.
- 3 Song Y., Choia M. S., Leec J. Y., Janga D. J. // Sci. Total Environ. 2014. Vol. 482–483. P. 80–91.
- 4 Loring D. H. // Marine Chem. 1990. Vol. 29. P. 155–168.
- 5 Yeats P. A., Milligan T. G., Sutherland T. F., Robinson S. M. C., Smith J. A., Lawton P., Levings C. D. // The Handbook of Environmental Chemistry. 2005. Vol. 5. Part M. P. 207–220.
- 6 Григорьев Н. А. // Литосфера. 2008. № 3. С. 112–120.
- 7 Каталог озер и рек Карелии / под ред. Н. Н. Филатова и А. В. Литвиненко. Петрозаводск: РИО КарНЦ РАН, 2001. 290 с.
- 8 Шабалина М. А., Вивенцова Е. А., Воронов А. Н. // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 7: Геология. География. 2004. № 3. С. 82–83.
- 9 Светов А. П., Свириденко Л. П. Центры эндогенной магматической активности и рудообразования Фенноскандинавского щита (Карельский регион). Петрозаводск: РИО КарНЦ РАН, 2005. 357 с.

- 10 Геохимическое картирование севера европейской территории России в рамках международной программы “Экогеохимия Баренцева региона” и проведение опережающего этапа составления геохимических основ Госгеолкарты-1000 третьего поколения на листы Р-35,36. Т. 2: Отчет о научно-исследовательской работе / **Томилина О.В. и др.??** СПб, 2004. 146 с.
- 11 Государственная геологическая карта Российской Федерации (новая версия): лист Р-(35)-37 (Петрозаводск) / сост. и подгот. к изд. на Санкт-Петербургской картографической фабрике ВСЕГЕИ; ред. Ю.Б. Богданов, М.Д. Маркова, карт. Г.Н. Паршина, геолог Н.П. Пежемская, тех. ред. С.А. Радченко. 1 : 1 000 000. СПб.: Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2000. 150 экз.
- 12 Потахин М.С. // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана: материалы IV школы-конф. мол. ученых с междунар. участием. Петрозаводск, 2011. С. 180–183.
- 13 Бискэ Г.Н. Четвертичные отложения и геоморфология Карелии. Петрозаводск: **ИЗДАТЕЛЬСТВО??**, 1959. 308 с.
- 14 Серба Б.И., Левкин Ю.М., Самохвалов В.А. Грунты Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1989. 164 с.
- 15 Геология Карелии. Л.: Наука, 1987. 231 с.
- 16 Лаврова Н.Б. // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2006. Вып. 9. С. 183–188.
- 17 Пашина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем. Transport and Peculiarities of Heavy Metals Distribution in the Row: Water – Suspended Substance – River Ecosystems Sludge: Аналит. обзор / ГПНТБСОРАН; ИВЭПСОРАН. Новосибирск, 2001. 58 с.
- 18 Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С.12–22.
- 19 Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Рыбникова З.П., Михайлова А.И., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Колодей В.С. // Тр. КарНЦ РАН. 2015 (в печати).
- 20 Петрова Е.А. // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 7: Геология. География. 2006. № 1. С. 18–29.
- 21 Слукровский З.И., Медведев А.С. // Экол. химия. 2015. № 1. С. 56–62.
- 22 Крутских Н.В., Кричевцова М.В. // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана: материалы IV шк-конф. мол. ученых с междунар. участием. Петрозаводск, 2011. С. 59–64.
- 23 Слукровский З.И. // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: материалы VIII междунар. биогеохим. шк. М: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 413–416.
- 24 Rognerud S., Fjeld E. // Ambio. 1993. Vol. 22, No. 4. P. 206–212.
- 25 Даувальтер В.А. Факторы формирования химического состава донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2002. 75 с.
- 26 Интерпретация геохимических данных. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
- 27 Перельман А.И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
- 28 Kabata-Pendias A., Mukherjee A. B. Trace Elements from Soil to Human. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 550 p.
- 29 Блохин М.Г. Литий и рубидий в компонентах экосистемы залива Петра Великого: дис. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2007. 112 с.
- 30 Слукровский З.И. Эколого-геохимический анализ состояния донных отложений малых рек урбанизированных территорий (на примере города Петрозаводска): Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск, 2014. 24 с.
- 31 Саттарова В.В., Астахов А.С., Колесник О.Н. // Геохимия. 2013. № 6. С. 529–540.
- 32 Sreekumaran C., Pillai K. C., Folsom T. R. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1968. Vol. 32. P. 1229–1234.
- 33 Асадулин Э.Э., Мирошников А.Ю., Величкин В.И. // Геохимия. 2013. № 12. С. 1116–1129.
- 34 Долотов А.В., Гапеева М.В. // Экология человека. 2009. № 1. С. 15–19.
- 35 Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
- 36 Рыбаков Д.С., Слукровский З.И. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2012. № 4. С. 67–73.
- 37 Слукровский З.И. // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2013. Вып. 16. С. 132–136.
- 38 Aloupi M., Angelidis M. O. // Marine Environ. Res. 2001. Vol. 52, Issue 1. P. 1–12.