

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛОГО ОЗЕРА В УСЛОВИЯХ УРБАНИЗИРОВАННОЙ СРЕДЫ

Проведен химический анализ воды и донных отложений в оз. Четырехверстном, расположенном в черте г. Петрозаводска, являющегося крупным промышленным центром северо-запада России. Выявлены основные закономерности вертикального распределения химических элементов в метровой толще донных отложений водоема. По результатам исследований рассчитаны коэффициенты концентраций микроэлементов в донных осадках, а также оценен общий уровень загрязнения воды и донных отложений городского озера.

Введение

Донные отложения (ДО) озер, рек, водохранилищ, расположенных в районах с интенсивной антропогенной нагрузки на водные объекты и их водосборные площади, хранят «память» о длительном (историческом) загрязнении гидроэкосистем различными поллютантами [1, 2]. Пространственно-временное распределение химических элементов в толще водных осадков дает представление как об интенсивном техногенном воздействии на гидроэкосистемы, так о природных (фоновых) геохимических особенностях поведения микроэлементов, в том числе тяжелых металлов (ТМ) [3]. Города, являющиеся частным проявлением техногенно-нару-

З.И. Слукowski,

младший научный сотрудник, кандидат биологических наук, ФГБУН Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук

А.С. Медведев,

младший научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук

Ключевые

слова: донные отложения, озеро, урбанизированная среда, факторный анализ

шенных территорий, оказывают значительное влияние на изменение химического состава воды и поверхностного слоя донных отложений по сравнению с условно-фоновыми территориями, что указывает на необходимость мониторинга экологического состояния водных объектов в условиях урбанизированной окружающей среды.

В целом водные объекты, расположенные на территории Петрозаводска являются уязвимыми мишенями для различных загрязняющих веществ, что подтверждено многочисленными исследованиями экологического состояния малых рек и озер, расположенных в пределах городской черты [4–7].

Настоящие исследования проводились на примере озера Четырехверстного, расположенного в юго-восточной части города Петрозаводска (главного города Республики Карелии с населением 270 тыс. человек), являющегося крупным промышленным центром северо-запада России (рис. 1). Озеро Четырехверстное имеет рекреационное назначение, поскольку является местом отдыха для жителей Петрозаводска. Рядом с изучаемым водоемом проходят пути Октябрьской железной дороги и автомобильная трасса. Кроме того, близко к озеру прилегает гражданская застройка. Также водоем долгое время использовался в целях водоснабжения небольшой обувной (валяльно-войлочной) фабрики [6].

Цель данной работы — изучить вертикальное распределение различных микроэлементов в донных отложениях малого городского озера, испытывающего интенсивную антропогенную нагрузку, на глубину до 1 м. Для территории Республики

*Адрес для корреспонденции: slukovsky87@gmail.com



Рис. 1. Карта-схема района исследования (звездочки — места отбора проб донных отложений)

Карелии подобные исследования проводятся впервые.

Материалы и методы исследования

Четырехверстное — малое озеро, площадь водной поверхности зеркала которого составляет 0,118 км². Длина береговой линии — 1,5 км, объем озера равен 0,000373 км³, средняя глубина — 3,2 м, максимальная — 4,6 м [6].

Отбор проб воды и донных отложений был осуществлен из центральной части озера (зоны аккумуляции) со льда зимой. В работе использовался поршневой механический инструмент с пробоотборником ТБГ-1. На трех станциях были отобраны колонки донных отложений до глубины 1 м от поверхности дна. С геологической точки зрения, исследуемые отложения представлены сапропелем и алевритовым сапропелем, возраст которых достигает 9400+130 лет [8].

Химический (мультиэлементный) состав образцов воды и донных отложений определялся при помощи квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) фирмы Thermo Scientific. Для проверки правильности анализа образца использовали стандартные образцы БИЛ-1 (ГСО 7126-94) и IV-STOCK. Лабораторные исследования проводились в испытательном центре анализа вещества Института геологии Карельского научного центра РАН. Все приведенные в статье величины даны в миллионных долях процента (ppm, мг/

кг, мг/л). Статистическая обработка данных выполнена в программах Microsoft Excel 2007 (графика и элементарные расчеты) и PSPP 0.8.1 (факторный анализ).

Результаты и их обсуждение

Химический анализ воды озера (табл. 1) выявил превышение ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения по кадмию и марганцу. Концентрация цинка оказалась практически равной нормативному значению. Содержание таких элементов, как бериллий, фосфор, мышьяк, теллур, цезий и таллий оказалось ниже предела обнаружения.

По результатам микроэлементного состава воды водоема можно судить о том, что озеро Четырехверстное, расположенное в относительной удаленности от основных городских источников загрязнения, испытывает небольшую антропогенную

Таблица 1

Содержание различных микроэлементов в воде и поверхностном слое донных отложений оз. Четырехверстного

Элементы	Вода, ppm	Донные отложения (0–20 см), ppm	ПДК _{рбхз} , ppm
Li	0,0021	39,59	0,03
P	<ПО	1814,67	0,0001
Cr	2,3004	140,50	-
Mn	0,5232	851,80	0,1
Co	0,0002	20,52	0,1
Ni	0,0023	60,51	0,1
Cu	0,0045	111,12	1
Zn	0,9909	240,53	1
As	<ПО	31,76	0,05
Se	0,0030	2,71	0,01
Rb	0,0033	70,83	-
Sr	0,0952	83,22	7
Mo	0,0003	2,31	0,25
Ag	0,00001	0,35	0,05
Cd	0,0066	2,66	0,001
Sn	0,0501	3,37	-
Sb	1,2240	1,45	-
Cs	<ПО	3,14	0,01
REE	0,0017	138,37	-
W	0,0159	1,62	-
Pb	0,0005478	47,57	0,03
U	0,000312	2,39	-

Примечание: прочерк (-) означает отсутствие данных

нагрузку. Согласно [5] содержание свинца в воде реки Лососинки, протекающей по центральной части Петрозаводска, выше концентрации этого поллютанта в воде озера Четырехверстного. С другой стороны, сравнение содержания тяжелых металлов в донных отложениях озера и рек города свидетельствует о более высоких концентрациях свинца, никеля и меди в верхнем слое озерных донных осадков [7]. Данный факт объясняется разным гидрологическим режимом водных объектов, так как в спокойных озерных водах создается более благоприятная ситуация для накопления на дне большого числа тонкодисперсных минеральных частиц и органического вещества, контролирующего содержание поллютантов. Высокие концентрации лития в донных отложениях озера Четырехверстного (до 65 ppm – уровень морских отложений) также свидетельствуют о преобладании тонких гранулометрических фракций в исследуемых озерных осадках, что подтверждается исследованиями канадских ученых [9].

По результатам факторного анализа методом главных компонент химического состава донных отложений разной глубины установлено (табл. 2), что микроэлементы, относимые к фактору 1, интенсивно накапливаются в верхнем 10-сантиметровом слое осадка, что преимущественно является следствием поверхностного стока с урбанизированной водосборной площади. Концентрации элементов, относимых к фактору 2, равномерно распределены в донных отложениях на глубину либо увеличиваются от верхних слоев к нижним.

Наибольшие коэффициенты концентрации (рис. 2), рассчитанные как отношение содержания элемента в верхнем слое

Таблица 2

Факторная модель микроэлементного состава ДО оз. Четырехверстного (г. Петрозаводск)

Факторы (вес, %)	Микроэлементы (нагрузка на фактор)
Ф 1 (47,1)	Li (0,98), Ti (0,99), Cr (0,99), Mn (0,98), Co (0,99), Ni (0,90), Cu (0,92), Zn (0,92), Rb (0,99), Sr (0,99), Mo (0,99), Cd (0,87), W (0,99), Pb (0,96), Cs (0,98), Sb (0,93), Sn (0,99)
Ф 2 (46,6)	P (0,66), Yb (0,97), Ag (0,86), REE (0,95–1,00), U (0,85), As (0,24), Se (0,55)

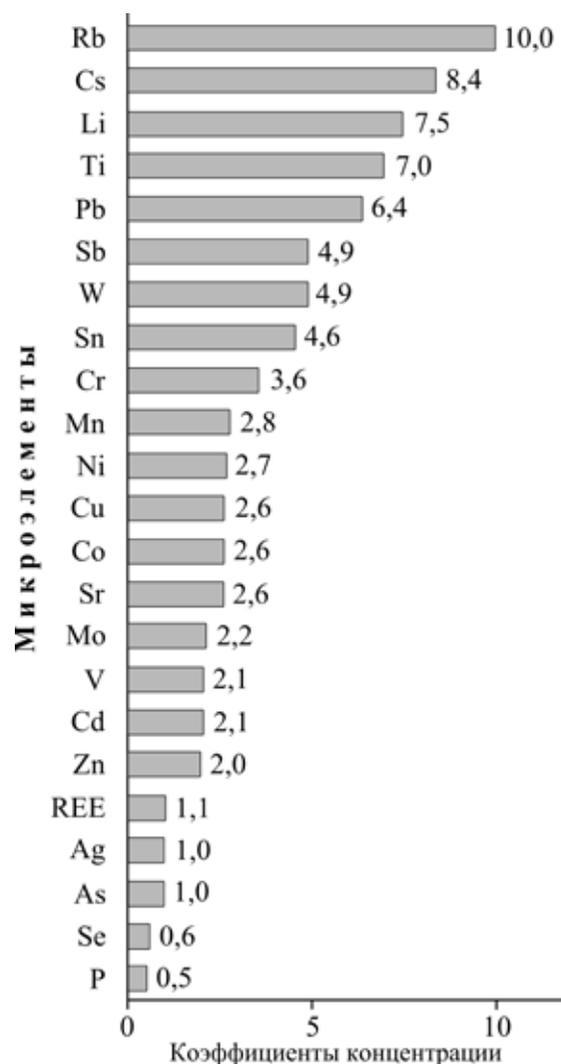


Рис. 2. Коэффициенты концентрации микроэлементов в ДО оз. Четырехверстного (г. Петрозаводск).

донных отложений к усредненной концентрации этого же элемента в слоях осадков от 10 до 100 см, отмечены для крупноионных литофильных элементов рубидия, цезия и лития, которые наиболее подвижны в геологических средах [10]. Кроме активности элемента при водной и механической миграции, на высокую степень накопления его в верхних слоях донных отложений может влиять фактор распространенности в природе, что, скорее всего, относится к титану, цирконию и другим микроэлементам.

Среди ТМ наиболее интенсивно в верхних слоях донных отложений озера Четырехверстного накапливается свинец, источником поступления которого являются выхлопы автомобильного транспорта [11]. Остальные ТМ выстраиваются в следующий общий ряд (по убыва-

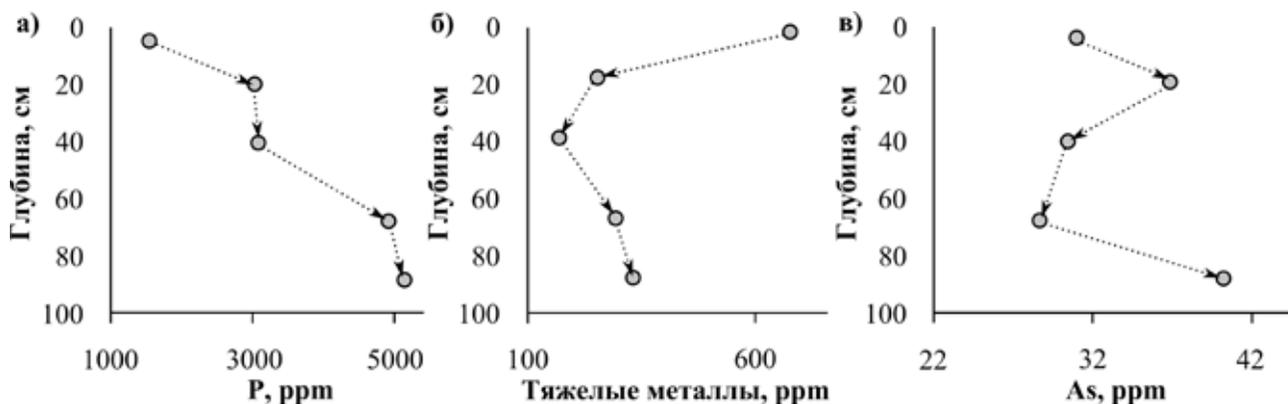


Рис. 3. Распределение концентраций: а — фосфора, б — тяжелых металлов (суммарно) и в — мышьяка в донных отложениях озера Четырехверстного на глубину 1 м

нию коэффициентов концентрации): $Pb > Sb > W > Cr > Ni > Cu > Co > Mo > Cd > Zn$. Невысокий коэффициент концентрации цинка может быть связан с важной ролью этого микроэлемента для живых организмов, развитием которых по видимому связано увеличение концентрации фосфора в изучаемых донных отложениях на глубину (рис. 3а). Кадмий, чье среднее содержание в нижних слоях донных отложений озера более чем в 10 раз превышает кларк литосферы (0,13 мг/мг [12]), может иметь частично геогенное происхождение, как это было показано для донных отложений рек города Петрозаводска [13]. По суммарному показателю загрязненности, рассчитанному по восьми тяжелым металлам, поверхностный слой донных отложений озера Четырехверстного классифицируется как средне загрязненный [14]. При этом отмечается, что существует связь между уровнем загрязненности исследованных озерных осадков тяжелыми металлами и видовым разнообразием диатомовых водорослей, рассчитанному по индексу Шеннона-Уивера.

Все исследованные тяжелые металлы имеют сходный тренд распределения на глубину (рис. 3б): после значительного снижения концентраций металлов в слоях донных отложений от 10 до 60 см происходит небольшое увеличение содержания этих микроэлементов в слоях от 60 до 100 см. Исключениями являются свинец и вольфрам, концентрации которых уменьшаются с глубиной без колебаний. Корреляционный анализ (табл. 3), проведенный по данным содер-

жания тяжелых металлов и марганца в слоях ниже 20 см донных отложений озера Четырехверстного, выявил тесную связь между свинцом, вольфрамом и марганцем (при 95 %-м уровне надежности). При этом остальные металлы не имеют статистически значимой связи с марганцем. Происхождение марганца в донных отложениях озер Карелии и сопредельных регионов [15] может быть связано с железомарганцевыми образованиями, которые в качестве примесей могут содержать различные микроэлементы, в том числе и тяжелые металлы [16].

Все редкоземельные элементы, уран и серебро ведут себя в донных отложениях аналогично фосфору: максимальные концентрации этих микроэлементов установлены для самых глубоких изученных слоев водных осадков. Данный факт может объясняться либо с обилием орга-

Таблица 3

Корреляционная матрица тесноты связи ТМ и марганца в слоях ДО ниже 20 см оз. Четырехверстного

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Cd	W	Pb
Ni	0,91								
Cu	0,93	н/з	0,98						
Zn	0,94	0,60	0,82	0,81					
Mo	0,93	0,73	0,76	0,77	0,94				
Cd	0,92	н/з	0,97	0,98	0,81	0,77			
W	н/з	0,64	н/з	н/з	0,75	0,79	н/з		
Pb	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	0,66	
Mn	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	н/з	0,62	0,96

Примечание: указанные коэффициенты корреляции статистически значимы при 95 %-м уровне надежности, н/з — корреляция между элементами статистически незначима.

ники, которая хорошо сорбирует микроэлементы, в нижних слоях донных отложений либо наличием минералов, содержащих фосфор (например, монацита или апатита).

Интересно распределение в донных отложениях озера Четырехверстного концентраций мышьяка (рис. 3в), известного своим токсичным воздействием на живые организмы. Среднее содержание этого металлоида по всем слоям изученных осадков составляет 31 мг/кг, что в 18 раз превышает кларк литосферы мышьяка (1,7 мг/кг) и в 16 раз предельно-допустимую концентрацию мышьяка для почв России (2,0 мг/кг).

Вероятно, столь аномально высокие концентрации мышьяка в донных отложениях озера Четырехверстного связаны с геохимией песчаников Петрозаводской свиты, концентрация мышьяка в которых равна 10 мг/кг [17]. Скальные выходы этих пород имеются на территории города Петрозаводска в 2 км на север от района исследований, до недавнего времени в этом районе велась добыча этих песчаников открытым способом. Кроме того, аномально высокие содержания мышьяка (до 156 мг/кг) обнаружены в почвенном покрове города Петрозаводска [18] и приурочены к ненарушенным антропогенным ландшафтам (чаще всего к пограничным районам города). Данный факт также может быть следствием природного происхождения мышьяка в различных геосферах территории Петрозаводска, в том числе и донных отложениях водных объектов города.

На преимущественно геогенное происхождение фосфора и мышьяка в донных отложениях озера Четырехверстного указывает и тот факт, что концентрации этих элементов в водной толще крайне незначительны даже для столь прецизионного оборудования как масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой.

Заключение

Установлено, что большинство исследованных микроэлементов интенсивно накапливаются в современном поверхностном слое (до 10 см) дон-

ных отложений малого городского озера. Наибольшие коэффициенты концентраций установлены для щелочных металлов — лития, рубидия и цезия, элементов, которые наиболее подвижны в различных геологических средах. Среди тяжелых металлов наиболее интенсивно накапливаются свинец, вольфрам и сурьма. Установлено, что поверхностный слой донных отложений озера Четырехверстного можно классифицировать как среднезагрязненный (по суммарному показателю загрязнения). Выявленные различия между распределением концентраций тяжелых металлов на глубину вероятно являются следствием наличия железомарганцевых образований в донных отложениях озер Карелии. Наибольшие концентрации фосфора, урана, серебра, мышьяка, селена и редкоземельных элементов установлены для нижних слоев донных отложений оз. Четырехверстного, что может быть следствием высокого регионального природного фона этих элементов для исследуемых водных осадков.

Учитывая тот факт, что в настоящее время озеру Четырехверстному отводится исключительно рекреационное значение, то в целях предостережения отдыхающих об опасности купания в данном водоеме и потребления в пищу выловленной рыбы необходимо провести информационную кампанию через местные (городские и республиканские) СМИ, учебные и медицинские учреждения Петрозаводска. Кроме того, необходимо повысить уровень бдительности представителей правопорядка и самих граждан по выявлению и преданию огласки случаев противозаконного использования озера в бытовых и промышленных целях.

Литература

1. Опекунов А.Ю. Влияние техногенного воздействия на геохимическую структуру современных донных осадков / А.Ю. Опекунов // Вестник санкт-петербургского университета. Серия 7: Геология. География. 2004. №2. С. 70–80.
2. Yuan F. Ecosystem regime change inferred from the distribution of trace metals in Lake Erie sediments / F. Yuan, R. Depew, C. Soltis-Muth // Scientific Reports. 2014. №4. P. 1–7. doi:10.1038/srep07265.

3. Фатьянова Е.В. Оценка геоэкологического состояния антропогенно нагруженных участков рек по качеству донных отложений / Е.В. Фатьянова, В.З. Латыпова, А.М. Сафаров, Г.Ф. Шайдулина, Р.М. Хатмуллина, Н.Б. Шадиянова, А.Т. Магасумова // Вода: химия и экология. 2014. №8. С. 36–42.
4. Барышев И.А. Влияние городских стоков на бентосных беспозвоночных пороговых участков р. Лососинка (Карелия) / И.А. Барышев, В.В. Хренников, В.К. Лузгин // Биология внутренних вод. 2001. №4. С. 73–78.
5. Рыжков Л.П. Трансформация химического состава вод реки Лососинки под воздействием природных и антропогенных факторов / Л.П. Рыжков, А.В. Горохов, Л.П. Марченко // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2012. №8. Т. 1. С. 20–24.
6. Сластина Ю.Л. Структура криофитона в озерах города Петрозаводска / Ю.Л. Сластина, С.Ф. Комулайнен, М.С. Потахин, М.А. Клочкова // Труды Карельского научного центра РАН. 2011. №4. С. 138–141.
7. Рыбаков Д.С. Геохимические особенности загрязнения донных осадков зарегулированной городской реки / Д.С. Рыбаков, З.И. Слукровский // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. 2012. №4. С. 67–73.
8. Лаврова Н.Б. Некоторые особенности спорово-пыльцевых спектров позднеледниковых отложений Олонецкого плато / Н.Б. Лаврова // Геология и полезные ископаемые Карелии. — Петрозаводск. 2006. Выпуск 6. С. 183–188.
9. Loring D.H. Lithium — a new approach for the granulometric normalization of trace metal data / D.H. Loring // Marine Chemistry. 1990. Vol. 29. P. 155–168.
10. Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие / Е.В. Скляр и др.; Под ред. Е.В. Склярова. — М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
11. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. — М.: Недра, 1990. 335 с.
12. Перельман А.И. Геохимия: Учебник для геол. спец. вузов / А.И. Перельман. — М.: Высш. школа, 1989. 528 с.
13. Слукровский З.И. Эколого-геохимический анализ состояния донных отложений малых рек урбанизированных территорий (на примере г. Петрозаводска): Авт. дис.... канд. биол. наук. Петрозаводск. 2014. 24 с.
14. Слукровский З.И. Взаимосвязь химического состава и диатомовых водорослей донных отложений озера Четырехверстного (г. Петрозаводск, Республика Карелия, РФ) / З.И. Слукровский, Т.С. Шелехова // Мат. третьей междунар. науч.-практ. конф. Экологическая геология: теория, практика, региональные проблемы. Воронеж: Изд-во «Цифровая полиграфия», 2013. С. 207–210.
15. Даувальтер В.А. Условия образования железомарганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита / В.А. Даувальтер, Б.П. Ильяшук // Геохимия. 2007. №6. С. 680–684.
16. Батурин Г.Н. Вариации элементного состава железомарганцевых образований озера Байкал / Г.Н. Батурин, И.Г. Юшина, Е.О. Золотых // Океанология. 2000. №4. С. 549–558.
17. Геохимическое картирование севера европейской территории России в рамках международной программы «Экогеохимия Баренцева региона» и проведение опережающего этапа составления геохимических основ Гостеолкарты-1000 третьего поколения на листы Р-35,36. Том 2: Отчет о научно-исследовательской работе / Томила О.В. и др. СПб, 2004. 146 с.
18. Рыбаков Д.С и др. Климатические и геохимические аспекты формирования экологических рисков в Республики Карелия // Д.С. Рыбаков, Н.В. Крутских, Т.С. Шелехова и др. — СПб.: Изд-во ООО «ЭлекСис», 2013. 130 с.

Z.I. Slukovsky, A.S. Medvedev

VERTICAL DISTRIBUTION OF MICROELEMENTS IN SMALL LAKE SEDIMENTS INTO URBANIZED ENVIRONMENT

Reservoirs which are located near cities get anthropogenic load. We have made chemical analysis of water and sediments in small urban lake. We have knew regularity of vertical distribution chemical elements in bottom core of the lake. As a result we have got information about water and sediments pollution in the lake.

Key words: bottom sediments, lake, urbanized environment, factor analysis