

УДК 502.51+502.52:504.054(470.22)

ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ РЫБАКОВкандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии, Карельский научный центр РАН (Петрозаводск, Российская Федерация)
*rybakovd@krc.karelia.ru***ЗАХАР ИВАНОВИЧ СЛУКОВСКИЙ**аспирант кафедры зоологии и экологии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
slukovsky87@gmail.com

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ДОННЫХ ОСАДКОВ ЗАРЕГУЛИРОВАННОЙ ГОРОДСКОЙ РЕКИ

Изучены особенности накопления химических элементов в приповерхностном слое донных осадков небольшого водохранилища в приустьевой части реки Лососинки (г. Петрозаводск) и зоны перехода от руслового гидрологического режима к режиму относительно замедленного водообмена в условиях массивированного поступления городских сточных вод. На этой основе дана оценка химического загрязнения указанной водной системы.

Ключевые слова: химические элементы, загрязнение, донные осадки, корреляционный анализ

ВВЕДЕНИЕ

Важность исследований химических характеристик водных объектов для дальнейшего экологического использования не вызывает сомнений. Очевидно, что потоки загрязняющих веществ на пути в конечные водоемы стока (моря и океаны) с разной степенью интенсивности перехватываются континентальными водными экосистемами, накапливаясь, зачастую в значительных концентрациях, в литосферной составляющей водных объектов – донных осадках. Это происходит и в небольших реках и водохранилищах. В настоящее время донные осадки принято считать интегральным индикатором техногенной нагрузки на водные объекты [15]. Отмечается экологическая опасность возможного вторичного загрязнения вод в результате поступления токсикантов из загрязненных донных осадков при изменении условий водного объекта [8]. Возможен перенос тяжелых металлов с глинистым и органическим материалом на пойменные почвы в результате наводнений [17].

Преимущество донных осадков как объекта исследования загрязнения окружающей среды подтверждено многими работами на Северо-Западе России [1], [6], [7], [13] и др.

Настоящее исследование вносит вклад в решение важнейших экологически ориентированных геохимических задач, к которым относится изучение распределения ассоциаций химических элементов, сформированных в донных осадках водных объектов под воздействием природных и техногенных факторов.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

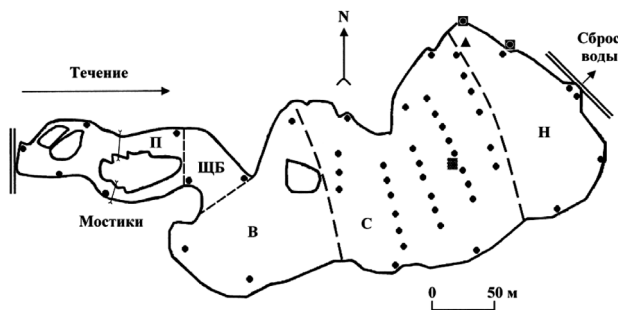
Исследуется геохимическое состояние приповерхностного слоя донных осадков локальной водной системы, расположенной в нижней

части реки Лососинки в пределах г. Петрозаводска, включающей небольшое водохранилище и соединяющую его с рекой зону перехода от руслового гидрологического режима к режиму с относительно замедленным водообменом (далее – переходная зона). Водоохранилище и переходная зона расположены между двумя автомобильными мостами, один из которых совмещен с плотиной бывшей малой ГЭС (рис. 1). Длина водной системы от верхней точки переходной зоны до плотины составляет 460 м, ширина – от 20–45 м в переходной зоне до 170 м в средней и нижней частях водохранилища. Переходная зона имеет длину около 170 м, однако при регулировании стока на гидротехнических сооружениях происходит смещение ее нижней границы в связи с изменениями скорости течения воды в верховой части водохранилища.

Вода через быстроток в нижней части водохранилища сбрасывается в Петрозаводскую губу Онежского озера. В весенний период принимаются меры по контролю прохождения паводковых вод и поддержанию нормального гидрологического режима. Небольшой сброс с целью сохранения уровня водохранилища осуществляется летом. Значительный выпуск воды производится в конце летнего – начале осеннего периода. При этом регулирование стока приводит к существованию открытых участков илисто-глинистого дна в течение всего осеннего периода.

Рассматриваемая водная система подвергается значительному загрязнению городскими сточными водами. Загрязняющие вещества перед тем как попасть в нее поступают с водосбора в реку на протяжении 5 км (3 км – по интенсивно застроенной территории), в том числе из 15 контролируемых выпусков необорудованной очистными сооружениями ливневой канализации.

Существуют и неконтролируемые выпуски. Два выпуска, в том числе один контролируемый, имеются в нижней части водохранилища. На этом же участке расположен водозабор для фонтана, установленного на фундаменте в средней части водохранилища (рис. 1), способный при сезонном функционировании в определенной степени перераспределять поступающие загрязнители (локальный и временный фактор взмучивания осадка).



Условные обозначения:

== – автодорожные мосты; ■ – выпуски ливневой канализации; ▲ – место забора воды для фонтана; ■ – фундамент фонтана; ● – точки отбора проб.

Рис. 1. Схема отбора проб донных осадков, условные границы частей водохранилища (В – верховая, С – средняя, Н – нижняя части), П – переходная зона от речного гидрологического режима к режиму водохранилища, ЩБ – примерное местоположение щелочного гидрокимического барьера

Ежегодно в воде реки фиксируются концентрации тяжелых металлов (Fe, Cu), превышающие предельно допустимые, принятые санитарными нормами и правилами [4]. А. В. Горохов и Л. П. Марченко [5] в ходе многолетних наблюдений отмечали концентрации Mn до 20 ПДК_{р.х.} и Zn до 15 ПДК_{р.х.}, а также некоторый рост содержания Cu и Pb в воде в устьевой части реки Лососинки. Полученные данные они связывали с антропогенным воздействием в результате локального переноса загрязняющих компонентов внутри техногенного купола урбанизированной территории. В таких условиях целесообразность изучения донных осадков на тех же самых участках очевидна.

Пробы взяты из приповерхностного (0–3 см) слоя донных осадков при открытых затворах плотины в сентябре 2007 года. Часть проб отобрана по всей протяженности мелководной зоны водной системы на расстоянии от 0,5 до 15 м от границы зоны затопления. Шаг отбора проб параллельно береговой линии – 40–80 м (рис. 1). Другая часть проб отобрана в точках профилей, пересекающих зону аккумуляции иловых наносов в средней части водохранилища (рис. 1). Глубина водохранилища в зоне аккумуляции достигает $2 \pm 0,5$ м в расчете на условия поддержания нормального подпорного уровня. Материал образцов – глинисто-алевритовый иловый, в некоторых случаях с примесью более крупных

частиц песчаного аллювия, развитого по правому берегу водохранилища (зона пляжа).

Предварительная обработка проб осуществлялась согласно существующим рекомендациям [9]. Всего для анализа взято 49 проб, в каждой из которых с помощью стандартного сита выделена глинисто-алевритовая фракция (частицы размером $< 0,1$ мм), взаимодействующая со всей толщей воды реки и водохранилища при переносе во взвешенном состоянии. С другой стороны, сорбирующие свойства глинисто-илового материала фракции способствуют накоплению химических элементов, включая потенциально опасные, в донных осадках при их взаимодействии с придонными водами и содержащимися в них химическими компонентами. Таким образом, гранулометрическая фракция $< 0,1$ мм способна адекватно характеризовать загрязнение донных осадков потенциально опасными элементами, являясь наименьшим из возможных компромиссов между самым полным определением всех загрязнений и экспрессностью подготовки проб к анализу.

Всего использовались валовые концентрации 20 элементов (Bi, Ti, V, Li, Be, P, Cd, Zn, As, Sb, Hf, Zr, Pb, Rb, Cs, Sr, Cr, Ni, Mn и Cu), определенные в глинисто-алевритовой фракции донных осадков (далее – донные осадки) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Анализ выполнен в лаборатории химического анализа Института геологии Карельского научного центра РАН.

Для получения корректных значений средних и дисперсий с помощью рассчитанных показателей асимметрии (K_A) и эксцесса (K_E) осуществлялась проверка гипотез о нормальности распределения концентраций химических элементов (с выявлением статистических аномалий (трехсигмовых) значений в выборках). Получаемые выборки проверялись на однородность с помощью F- и t-критериев. Между значениями концентраций элементов или логарифмов концентраций рассчитывались значения парных коэффициентов корреляции, статистическая значимость которых устанавливалась на уровне надежности 95 % при соответствующем числе степеней свободы. В расчетах использовался пакет «Анализ данных» программы Microsoft Excel.

Для определения значений pH воды реки вблизи границы переходной зоны с водохранилищем использовался pH-тестер PCE-pH20S (точность $\pm 0,07$ pH в диапазоне 5...9 pH). Замеры сделаны в послепаводковый период в конце второй декады мая 2012 года при максимальном подпорном уровне воды в водохранилище у левого и правого берегов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы три выборки концентраций химических элементов в донных осадках: для

проб, отобранных на мелководье прибрежной зоны (n_1 – ближе к правому берегу, n_2 – ближе к левому берегу), n_3 – отобранных в зоне аккумуляции иловых наносов в средней части водохранилища и характеризующих глубины около $2 \pm 0,5$ м (далее – зона аккумуляции). Данные по выборочным средним значениям концентраций и выборочным дисперсиям приведены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют, что средние концентрации ряда элементов превышают кларк по А. П. Виноградову [14]: Bi и Cd – примерно в 20 раз, Sb и As – в 6–8 раз, Hf – в 4,6–5,2 раза, Mn – в 3,7–4,5 раза, Pb – в 2,5–3,1 раза, Zn – в 2,5–2,7 раза, P – в 2,1–2,5 раза, Cu – в 1,7–1,8 раза, V и Ti – до 1,3–1,4 раза, средние концентрации Zr в выборках находятся на уровне кларка, Cr, Ni, Sr, Li, Be, Rb, Cs – ниже кларковых значений.

Из элементов, для которых установлены предельно или ориентировочно допустимые концентрации в почвах (ПДК и ОДК соответственно, в донных осадках не установлены), превышают санитарные нормы для почв суглинистых и глинистых от близких к нейтральным и в нейтральных до кислых [10] средние значения концентраций в донных осадках: Cd – в 1,2–2,5 раза, в As – 1,1–2,4 раза, Cu – до 1,3 раза, Ni – в 1,1 раза, превышают ПДК для почв [13]; сред-

ние значения концентраций: As – в 5,5–6 раз, Mn – в 2,5–3 раза, Pb – в 1,3–1,6 раза.

Изученные донные осадки повсеместно загрязнены Cd, концентрации которого достигают в них статистически аномальное значение 3,6 г/т, превышающее ОДК для разных условий в 1,8–3,6 раза, и As – 4,3–18,7 г/т (до 1,9–3,7 ОДК, или 9,3 ПДК). Выше норматива (ОДК и ПДК) донные осадки загрязнены следующими элементами: Zn – в 100 % случаев, Mn – 98 %, Mn + V – 96 %, Pb – 90 %, Sb – 14 %.

Проверка однородности выборок, характеризующих мелководные условия правого и левого берегов рассматриваемой водной системы, показала значимость различий выборочных дисперсий для Ti, Ni, Sb, Hf, lgV и Bi ($p < 0,05$). Для других изученных элементов различия дисперсий и средних значений незначимы ($p > 0,05$). Указанные соотношения для Ti, Sb, Hf, lgV и Bi связаны лишь с одной пробой, отобранной в нижней части водохранилища. Особенности этого «аномального» участка являются: искусственная нестабильность скорости движения воды в связи с близостью к регулирующим механизмам плотины, нахождение вблизи выпусков ливневых стоков, наличие забора воды для фонтана, примыкание к откосу автодороги (рис. 1). Дон-

Таблица 1

Средние значения и выборочные дисперсии концентраций элементов в донных осадках

Элемент	Мелководье, правый берег ($n_1 = 10$)		Мелководье, левый берег ($n_2 = 10$)		Мелководье, оба берега ($n_{1,2} = 19$)		Зона аккумуляции ($n_3 = 26$)	
	x_{cp}	$S^2 (S^2_{lg})$	x_{cp}	$S^2 (S^2_{lg})$	x_{cp}	$S^2 (S^2_{lg})$	x_{cp}	$S^2 (S^2_{lg})$
Bi	0,172	0,0010	0,179	0,0038	0,180	0,0019	0,202	0,0015
Cd	2,50	0,039	2,50	0,039	2,46	(0,0021)	2,52	(0,0006)
Sb	3,94	4,968	3,82	1,055	3,55	(0,0298)	3,09	(0,0040)
As	11,0	10,82	11,5	10,09	11,5	9,08	12,4	5,93
Hf	5,20	0,262	5,18	1,151	5,06	(0,0036)	4,64	(0,0006)
Mn	4390	(0,072)	4120	(0,066)	4510	(0,0554)	3680	(0,0172)
Pb	40,4	76,44	43,6	180,4	43,1	107,5	50,3	13,94
Zn	208	1725	208	2358	211	1880	227	413,1
P	2080	267984	1940	388906	2070	263477	2310	51809
Cu	78,5	(0,0047)	83,5	(0,0040)	81,4	(0,0045)	86,3	(0,0018)
V	120	(0,0024)	130	(0,0098)	121	(0,0031)	117	(0,0004)
Ti	5570	1074708	5950	6192599	5380	(0,0117)	4610	(0,0025)
Zr	182	680,3	189	2080	180	(0,0058)	172	(0,0011)
Cr	64,6	47,99	70,4	155,2	67,1	(0,0043)	75,3	(0,0046)
Ni	39,6	16,48	44,0	91,81	–	$p < 0,01$	43,1	50,37
Sr	262	667,5	235	1041	248	1065	240	220,3
Li	17,3	13,35	16,6	20,33	17,3	14,48	20,3	2,09
Be	1,13	0,008	1,10	0,012	1,12	0,009	1,21	0,002
Rb	51,2	22,38	49,6	49,17	50,7	(0,0022)	55,1	(0,0003)
Cs	1,22	0,070	1,24	0,140	1,26	0,087	1,39	0,018

Примечание. 1. x_{cp} – среднее значение концентраций (г/т): арифметическое для нормального и геометрическое для логнормального распределений, S^2 – дисперсия, S^2_{lg} – дисперсия значений логарифмов. 2. Для Sb $n_3 = 25$ ввиду наличия статистически аномального значения 6,77 г/т (участок загрязнения в зоне пляжа).

ные осадки в этом месте характеризуются (г/т): высоким содержанием V (218), Ti (9650), Cd (2,94) и Hf (6,68), минимальным содержанием Li (10,4), P (911), Pb (21,8), Rb (39,2), Cs (0,68), Bi (0,088) и Mn (1375).

Исключение выявленной «аномальной» пробы из расчетов позволило получить для объединения однородные выборки, в которых дисперсии и значения средних концентраций (логарифмов концентраций) по 19 элементам отличаются незначимо ($p > 0,05$). Выборочные дисперсии имеют значимые различия только по Ni ($p < 0,01$), кларк концентрации (КК) которого мал и варьирует по всей прибрежной зоне мелководья от 0,5 до 1,1.

Анализ полученных концентраций элементов для донных осадков зоны аккумуляции выявил пробы со статистически аномально высокими и аномально низкими концентрациями Cd (3,6 и 1,84 г/т соответственно), Hf (5,96–7,09 и 3,22 г/т) и Zr (295 и 109 г/т). После исключения трех «аномальных» проб объем выборки составил $n_3 = 26$ (табл. 1).

Оценка сопоставимости данных по прибрежной зоне мелководья и зоне аккумуляции на основе табл. 1 показывает значимость различий выборочных дисперсий почти для всех изученных элементов. Степень различий снижается по мере убывания значений F-критерия (7,71–2,54 при $F = 2,14 \div 2,04$) в ряду: Pb > Sb > V > Li > Rb > Hf > Be > Zr > P > Sr > Cs > Ti > Zn > Cd > Mn > Cu. Эти различия связаны с более суще-

ственными колебаниями концентраций в донных осадках прибрежной зоны водной системы по сравнению с опробованной на меньшем протяжении зоной аккумуляции.

Для As, Bi и Cr различия дисперсий незначимы ($F = 1,53–1,06$), однако имеются значимые различия средних значений концентраций Cr ($p < 0,05$).

В табл. 2 и 3 представлены результаты корреляционного анализа для концентраций (логарифмов концентраций) химических элементов в выборках, характеризующих донные осадки мелководной зоны (табл. 2) и зоны аккумуляции (табл. 3). Для ряда элементов наблюдается статистически значимая зависимость значений их концентраций от удаленности от верхней точки переходной зоны обследованной водной системы по направлению к нижней точке водохранилища. Так, для V и Ti эта зависимость является обратной и обеспечивается прежде всего резким и закономерным снижением их концентраций в донных осадках переходной зоны (рис. 2). В средней части водохранилища содержание V и Ti стабилизируется, что отражается также на корреляционных связях в выборке, характеризующей зону аккумуляции (табл. 3); в нижней части водохранилища заметен относительно небольшой разброс концентраций.

Для Li зависимость является прямой (табл. 2). Представленные на рис. 3 в качестве примеров тренды концентраций Li, Rb и Cs показывают

Таблица 2

Парные коэффициенты корреляции между значениями концентраций (логарифмов концентраций) химических элементов в донных осадках мелководной прибрежной зоны

lgTi	V	Li	P	lgCd	Zn	As	lgHf	lgZr	Pb	Sr	lgMn	Cu	Bi	lgSb	Cr		
-0,55	-0,58	0,59	0,28	0,33	0,27	0,11	0,14	0,10	0,35	-0,33	-0,14	0,09	0,33	-0,02	0,41	L	
	0,82	-0,65	-0,38	-0,25	-0,46	-0,35	0,00	0,07	-0,66	0,49	0,07	-0,17	-0,64	-0,16	-0,64	lgTi	
		-0,45	-0,28	-0,46	-0,24	-0,18	-0,26	-0,12	-0,45	0,22	0,15	0,20	-0,45	-0,16	-0,63	V	
			0,77	-0,19	0,85	0,63	-0,55	-0,58	0,86	-0,67	0,22	0,66	0,55	-0,17	0,23	Li	
				-0,11	0,82	0,79	-0,51	-0,56	0,70	-0,46	0,57	0,56	0,35	0,00	0,03	P	
					-0,22	-0,12	0,86	0,80	-0,24	0,16	-0,15	-0,46	-0,03	0,22	0,56	lgCd	
							0,78	-0,63	-0,61	0,85	-0,73	0,58	0,77	0,38	0,10	Zn	
								-0,45	-0,47	0,68	-0,58	0,68	0,70	0,16	0,16	0,25	As
									0,95	-0,62	0,47	-0,42	-0,70	-0,29	0,27	0,38	lgHf
									-0,64	0,41	-0,37	-0,64	-0,32	0,19	0,34	0,34	lgZr
										-0,71	0,38	0,62	0,67	-0,08	0,33	0,33	Pb
											-0,36	-0,72	-0,31	0,12	-0,30	-0,30	Sr
												0,43	-0,15	0,14	-0,10	-0,10	lgMn
													0,23	-0,29	-0,01	-0,01	Cu
														-0,07	0,26	0,26	Bi
															0,11	0,11	lgSb

Примечание. L – расстояние точек отбора проб от верхней точки опробования по направлению вдоль береговой линии (м); критический $r_{0,95; 17} = 0,46$. Полужирным шрифтом выделены статистически значимые коэффициенты корреляции.

Таблица 3

Парные коэффициенты корреляции между значениями концентраций (логарифмов концентраций) химических элементов в донных осадках зоны аккумуляции

V	Li	P	lgCd	Zn	As	Hf	Zr	Pb	Sr	Mn	Cu	Bi	Sb	lgCr	Ni	
0,38	-0,14	-0,02	0,45	-0,20	0,01	0,42	0,31	-0,08	0,18	0,02	0,28	-0,14	0,46	0,28	0,22	Ti
	0,62	0,72	0,35	0,57	0,24	0,09	-0,15	0,61	0,04	0,06	0,70	0,46	0,05	0,15	0,05	V
		0,90	0,08	0,92	0,59	-0,31	-0,28	0,88	-0,41	0,44	0,73	0,70	-0,30	-0,09	0,07	Li
			0,17	0,88	0,42	-0,16	-0,30	0,79	-0,21	0,26	0,70	0,51	-0,38	-0,18	-0,09	P
				0,15	-0,17	0,76	0,42	0,03	0,25	0,14	0,17	-0,08	-0,07	-0,11	-0,04	lgCd
					0,50	-0,22	-0,25	0,87	-0,36	0,41	0,68	0,54	-0,35	-0,16	0,05	Zn
						-0,58	-0,21	0,57	-0,67	0,69	0,59	0,56	0,22	0,44	0,52	As
							0,51	-0,29	0,62	-0,35	-0,14	-0,46	-0,04	-0,30	-0,25	Hf
								-0,26	0,15	0,09	0,00	-0,25	0,03	0,01	0,09	Zr
									-0,45	0,42	0,73	0,66	-0,19	-0,04	0,09	Pb
										-0,79	-0,33	-0,47	-0,01	-0,50	-0,67	Sr
											0,48	0,41	0,00	0,33	0,54	Mn
												0,50	0,06	0,21	0,32	Cu
													0,06	0,30	0,29	Bi
														0,57	0,48	Sb
															0,84	lgCr

Примечание. Критический $r_{0,95;24} = 0,39$.

закономерный рост содержания редких литофилов в донных осадках вплоть до средней части водохранилища, в которой колебания концентраций оказываются минимальными и далее резко снижаются. В нижней части водохранилища вновь наблюдается рост концентраций.

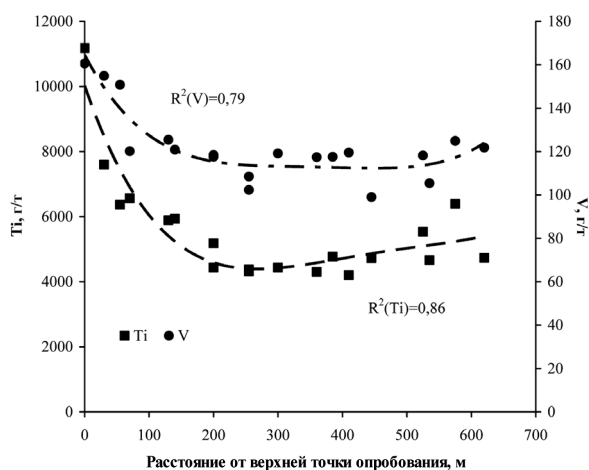


Рис. 2. Распределение Ti и V в донных осадках мелководной прибрежной зоны водной системы «переходная зона – водохранилище» в нижней части р. Лососинки

Все закономерные изменения концентраций элементов в переходной зоне объясняются механической дифференциацией осаждающихся и накапливающихся в донных осадках частиц при замедлении скорости речного потока. Вариации концентраций в нижней части водохра-

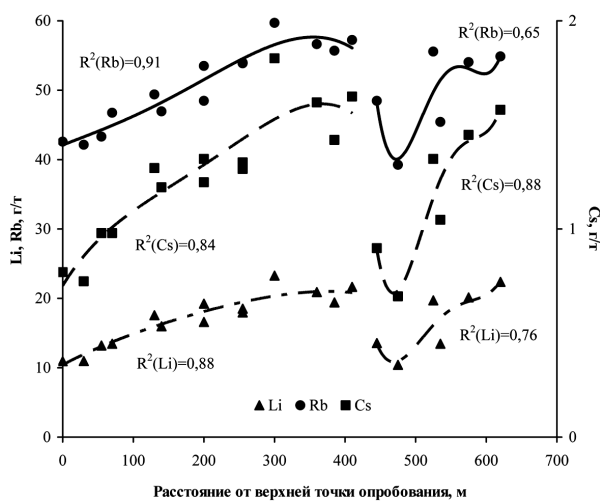


Рис. 3. Распределение Li, Rb и Cs в донных осадках мелководной прибрежной зоны

нилища могут быть связаны с искусственными непостоянными причинами (например, сезонным регулированием стока). Причиной резкого снижения концентраций Li и сопутствующих ему элементов (рис. 3) в некоторых пробах донных осадков средней и нижней частей водохранилища может быть присутствие более крупных частиц (алевроитовых во фракции < 0,1 мм) из ранее сформировавшегося по правому берегу водохранилища речного аллювия. На некоторых локальных участках различия в степени осаждения взвешенных частиц, а следовательно, в на-

коплении разного количества соответствующих химических компонентов могут определяться наличием островов, частично экранирующих течение воды.

Из представленных корреляционных матриц (табл. 2 и 3) следует, что Li в донных осадках сопутствуют (по убыванию значений коэффициентов корреляции): в мелководной прибрежной зоне – Pb, Zn, P, Cu, As, Bi; в зоне аккумуляции – Zn, P, Pb, Cu, Bi, V, As, Mn.

Приведенные взаимоотношения указывают на то, что перечисленные элементы, в том числе экологически опасные в связи с их повышенными концентрациями P, Zn, Pb, Cu, As, частично Mn и V, вслед за Li, а также ассоциирующимися с ним Rb и Cs (рис. 3) накапливаются в донных осадках, главным образом с легкими фракциями. В большей степени это происходит в зоне аккумуляции согласно «правилу пелитовой фракции».

В целом, несмотря на отмечаемую повсеместную связь Li с глинами [3], [11] и кларк 32 г/т [14], его количество в изучаемых донных осадках невелико: средние значения составляют от 16,6 до 23,3 г/т (табл. 1). Последнее обстоятельство обусловлено как малым привносом Li с водосбора, так и выносом части глинистой фракции во взвешенном состоянии в Онежское озеро.

Корреляционные связи между значениями концентраций Ti и V в выборках, характеризующих донные осадки прибрежной зоны мелководья (табл. 2) и зоны аккумуляции (табл. 3), кардинально различаются. В частности, во втором случае отмечается резкое снижение величины коэффициента корреляции до уровня ниже статистической значимости, а также появление значимой прямой корреляционной связи между значениями концентраций V, с одной стороны, и P, Cu, Li, Pb, Zn, Bi – с другой.

Особенности корреляционных взаимоотношений значений концентраций Sr с Li и Mn в обеих выборках могут свидетельствовать о двойственном характере его поведения в изучаемой водной системе, то есть не только о важной роли механической дифференциации твердого вещества водной системы, но и об определенном взаимодействии вод с различными кислотно-щелочными свойствами.

В переходной зоне концентрации Sr снижаются закономерно, а в пределах водохранилища наблюдается значительный их разброс (рис. 4) за счет разницы значений концентраций Sr в донных осадках прибрежной зоны средней части водохранилища левого и правого берегов: средние значения 197 и 283 г/т соответственно ($p < 0,01$). Заметный антагонизм Mn и Sr в донных осадках зоны аккумуляции (табл. 3) может свидетельствовать о пространственно-временных колебаниях значений pH вод водохранилища, влияющих на растворимость соединений химических элементов, согласно представлениям А. И. Перельмана [11].

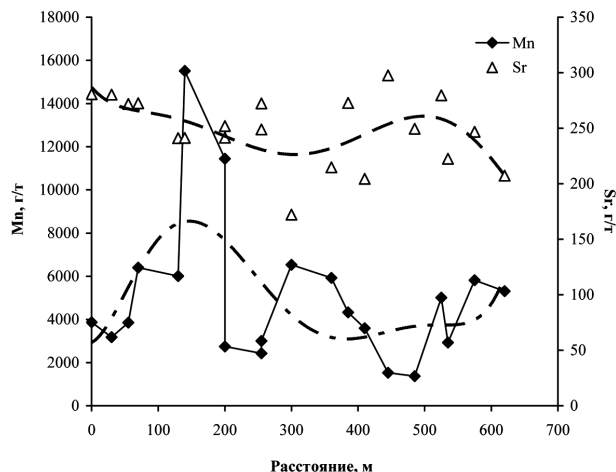


Рис. 4. Распределение Mn и Sr в донных осадках мелководной прибрежной зоны

Данные табл. 2 и 3 также не позволяют относить полностью или частично такие элементы, как Mn, Cd, Hf, Zr, Cr, Sb, к ассоциациям элементов – индикаторам механической дифференциации твердого вещества донных осадков.

Наиболее значительные концентрации Mn в донных осадках (15 515 и 11 440 г/т) фиксируются на границе переходной зоны с водохранилищем – на расстоянии от верхней точки отбора 140 м по правому берегу и 200 м – по левому (рис. 1, 4). Донные осадки в этом месте приобретают характерную желто-коричневую и темно-красновато-коричневую окраску. На данном участке по левому берегу зафиксировано локальное повышение значений pH воды до 7,15–7,22 по сравнению с расположенным выше по течению участком переходной зоны – 7,01, что может указывать на существование здесь щелочного гидрохимического барьера (рис. 1). По более мелководному правому берегу изменения кислотности также имеют место, но они менее заметны – pH 6,95 (переходная зона) – 7,03–7,06 (граница с водохранилищем).

В зоне аккумуляции Mn ассоциируется с As, а также частично с Ni, Cu, Cs, Li, Pb, Zn, Bi (табл. 3).

По данным табл. 2 и 3, выделяется «сквозная» ассоциация Cd-Hf-Zr, в которой наиболее потенциально опасным токсикантом, судя по очень высокому содержанию в донных осадках (табл. 1), является Cd. В. В. Гавриленко и В. В. Сахоненко [3], обобщая данные многих исследователей, отмечали приуроченность Hf и Zr в природных условиях к алевритовой фракции терригенных осадков. По А. И. Перельману [11], Hf и Zr могут лишь частично мигрировать в щелочной среде, в то время как Cd хорошо мигрирует в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и обычно осаждается на щелочном барьере вместе с Zn, Cu, Ni и Pb.

Необычные взаимоотношения Cd с другими элементами объясняются его привносом в исследуемую водную систему в качестве загряз-

нителя. Действительно, хорошо известно повсеместное техногенное распространение Cd, в том числе на урбанизированных территориях [2], [16] и др. В качестве источников загрязнения Cd могут выступать процессы использования кадмиевых красителей, покрытий, сплавов, порошков, сбросы гальванических отходов, горение поливинилхлорида, разложение выброшенных химических источников тока (свалки), движение автотранспорта.

Обращают на себя внимание концентрации Sb в донных осадках зоны пляжа, достигающие 5,6–8,9 г/т (выше ПДК в 1,2–1,9 раза), что может свидетельствовать о прошлом специфическом загрязнении некоторых участков. В зоне аккумуляции Sb ассоциируется с Cr, Ti и Ni.

Для Cr, значения концентраций которого связаны со значениями концентраций небольшого числа элементов (табл. 2 и 3), также характерны свои особенности для каждой обследованной зоны водохранилища. В частности, несмотря на незначительные средние концентрации Cr в донных осадках (табл. 1), имеется определенная его связь не только с Sb (табл. 3), но также с такими загрязнителями, как Cd (табл. 2) и As (табл. 3).

Сильная корреляционная связь установлена между значениями концентраций Cr и Ni (табл. 3). Для выборок n_1 и n_2 , характеризующих мелководные условия прибрежных участков водохранилища, соответствующие парные коэффициенты корреляции имеют значения: $r_{1,lgCr-Ni} = 0,89$ и $r_{2,Cr-Ni} = 0,98$ при $r_{крит.} = 0,63$. Эти отношения указывают на совместное поведение Cr и Ni в донных осадках.

ВЫВОДЫ

1. В пределах нижней части р. Лососинки основным фактором осаждения и накопления химических элементов является механическая дифференциация. Вынос наиболее легких гранулометрических фракций происходит в зону аккумуляции наносов, расположенную в пределах входящего в изученную водную систему водохранилища, и сопровождается увеличением в донных осадках концентраций Li, Rb и Cs, а также снижением концентраций Ti и V.

2. Элементы-загрязнители поступают в реку прежде всего с неочищенными стоками городской ливневой канализации. Pb, Zn, P, Cu, As и Mn осаждаются в зоне аккумуляции совместно с Li, Rb и Cs по «правилу пелитовой фракции». На границе переходной зоны и верховой части водохранилища в максимальных количествах осаждаются Mn (более 1,1–1,5 масс. % в донных осадках), что связано с изменением реакции вод на данном участке от слабокислой и нейтральной до слабощелочной.

3. На участке локального загрязнения ливневыми стоками в нижней части водохранилища накапливаются V и Cd.

4. К наименее «встроенным» в основные установившиеся в водной системе динамические процессы природно-технического распределения химических элементов следует отнести Cd и Sb. При этом Cd является опасным сквозным элементом-загрязнителем в связи с его повышенными концентрациями во всех без исключения проанализированных пробах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белкина Н. А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // Труды КарНЦ РАН. Водные проблемы Севера и пути их решения. 2011. № 4. С. 35–41.
2. Волков С. Н. Геохимия кадмия в урбанизированной среде и проблемы изменения состояния металлов при урбанизации: Автореф. дисс. ... д-ра геол.-минерал. наук. М., 2001. 50 с.
3. Гавриленко В. В., Сахоненко В. В. Основы геохимии редких литофильных металлов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 172 с.
4. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2008 г. / Мин-во сельского, рыбного хозяйства и экологии РК; Ред. коллегия: А. Н. Громцев (гл. ред.), Ш. Ш. Байбусинов, В. И. Колесова, О. Л. Кузнецов, Т. Б. Ильмаст. Петрозаводск, 2009. 288 с.
5. Горохов А. В., Марченко Л. П. Распределение тяжелых металлов в водах реки Лососинки // Экосистемы малых рек: биоразнообразие, биология, охрана: Тез. докл. Всероссийской конференции 16–19 ноября 2004 года. Борок, 2004. С. 17.
6. Даувальтер В. А. Оценка экологического состояния водоемов по химическому составу донных отложений // Геология, геохимия и экология Северо-Запада России: Материалы I Междунар. науч. конф. СПб., 2005. С. 94–96.
7. Иванская Т. Б. Эколого-геохимическая характеристика почв и донных осадков юго-запада Ленинградской области: Дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб., 2006. 194 с.
8. Кондратьева Л. М. Вторичное загрязнение водных экосистем // Водные ресурсы. 2000. Т. 27. № 2. С. 221–231.
9. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982. 74 с.
10. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09 (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 18 мая 2009 г. № 32).
11. Перельман А. И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
12. Петрова Е. А. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в донных осадках Ладожского озера: Автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. СПб., 2005. 18 с.
13. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 19 февраля 2006 г. № 1).
14. Справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошников, В. Г. Прохоров. М.: Недра, 1990. 480 с.
15. Экологические функции литосферы / В. Т. Трофимов, Д. Г. Зилинг, Т. А. Барабошкина и др.; Под. ред. В. Т. Трофимова. М.: Изд-во МГУ, 2000. 432 с.
16. Boehme S. E., Panero M. A. Pollution prevention and management strategies for cadmium in the New York / New Jersey Harbor: A Report from the Harbor Consortium of the New York Academy of Sciences. N. Y., 2003. 65 p.
17. Middelkoop H. Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands // Geologie en Mijnbouw / Netherlands Journal of Geosciences. 2000. Vol. 79 (4). P. 411–428.