

УДК 551.312.48 (504.455)

ГЕОХИМИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ МАЛОГО ОЗЕРА (ВОДОСБОР ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА, АРХАНГЕЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

¹Стародымова Д.П., ¹Шевченко В.П., ²Кокрятская Н.М., ³Алиев Р.А.,
⁴Бычков А.Ю., ²Забелина С.А., ²Чупаков А.В.

¹Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: d.smokie@gmail.com;

²Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики Российской академии наук, Архангельск, e-mail: nkokr@yandex.ru;

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, e-mail: ramiz.aliev@gmail.com;

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: andrew.bychkov@rambler.ru

В статье представлены результаты геохимических исследований донных осадков озера Пезжихерье – малого бореального озера, расположенного в водосборном бассейне Онежского озера в юго-западной части Архангельской области. Были отобраны две колонки донных осадков, определены скорости осадконакопления и элементный состав. Точки пробоотбора характеризуются разными условиями осадконакопления, что выражено в разном содержании органического вещества. Более глубинная часть озера характеризуется более высоким содержанием $C_{орг}$. Содержание многих микроэлементов определяется вкладами литогенного и биогенного источников. Выделяются два тренда в вертикальном распределении элементов. Первая группа элементов характеризуется возрастанием с глубиной. Эти элементы демонстрируют значимую корреляцию со скандием, который считается индикатором литогенного вещества. Другая группа элементов характеризуется снижением содержания вниз по колонке. Часть из этих элементов (Mo, Cd, Zn) значимо коррелирует с содержанием $C_{орг}$, что говорит о неантропогенном происхождении этих металлов, несмотря на увеличение содержания в верхней части колонки. Свинец и сурьма не коррелируют с $C_{орг}$, что может быть связано с возрастанием поступления этих элементов за последние 100–150 лет. Содержание тяжелых металлов в верхнем слое осадков сопоставимо со значениями, опубликованными для других фоновых регионов. Коэффициенты обогащения для многих элементов низкие, что говорит о преобладании литогенного источника вещества. Элементы с высокими коэффициентами обогащения (Zn, Cd, Sb, Pb) или имеют высокую способность к биоаккумуляции (Zn, Cd), или поступают из дополнительного источника (Sb, Pb). Sb и Pb поступают за счет дальнего переноса и осаждаются на поверхность озера из атмосферы.

Ключевые слова: Архангельская область, малые озёра, донные осадки, природный архив, скорости осадконакопления, элементный состав, органический углерод, дальний атмосферный перенос

GEOCHEMISTRY OF THE SMALL LAKE BOTTOM SEDIMENTS (ONEGA LAKE CATCHMENT AREA, ARKHANGELSK REGION)

¹Starodymova D.P., ¹Shevchenko V.P., ²Kokryatskaya N.M., ³Aliev R.A.,
⁴Bychkov A.Yu., ²Zabelina S.A., ²Chupakov A.V.

¹P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, e-mail: d.smokie@gmail.com;

²Federal Research Centre for Integrated Study of the Arctic, Russian Academy of Sciences, Arkhangelsk, e-mail: nkokr@yandex.ru;

³National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, e-mail: ramiz.aliev@gmail.com;

⁴M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: andrew.bychkov@rambler.ru

Results of geochemical studies of lake Pezhikher'e sediments are presented in the paper. The lake is situated in Onega Lake catchment in SW part of Arkhangelsk Region. Two cores of lake sediments were sampled. Sedimentation rates and elemental composition were determined. Sample sites feature by different sedimentation conditions resulted in different organic matter content. Deeper part of the lake features by higher $C_{орг}$ content. Content of the many of trace elements in sediments of Lake Pezhikher'ye depends on contribution of lithogenic and biogenic sources. There are two patterns of element distribution in depth. The first group of elements features by increasing with depth. These elements show high correlation with Sc considered to be an indicator of lithogenic source. Another group of elements decreases with depth. Part of these elements (Mo, Cd, Zn) shows high correlation with OC suggesting unpolluted conditions for these metals despite of vertical gradient of them. Two elements (Pb and Sb) decrease with depth and don't correlate with OC. That means growing input of these elements in the last 100–150 years. Heavy metals content in the upper layer of sediments is comparable to those reported for other background regions. Enrichment factors of many elements are low indicating prevailing of lithogenic source. Elements with enhanced EF values (Zn, Cd, Sb, Pb) either have high ability to bioaccumulation (Zn, Cd) or have an additional source of input (Sb, Pb). They are carried to the lake by long-range atmospheric transport and are precipitated from atmosphere.

Keywords: Arkhangelsk Region, small lakes, bottom sediments, natural archive, sedimentation rates, elemental composition, organic carbon, long-range atmospheric transport

Донные осадки озер имеют свойство накапливать все виды загрязнений, поэтому они являются природными архивами и могут быть использованы для реконструкции экологической обстановки прошлого [6, 9, 14]. Отличительной особенностью озерных

осадков является сравнительно высокая скорость осадконакопления. Малые озера отображают поступление загрязняющих веществ из атмосферы. Атмосферный перенос – это важный путь поступления рассеянного осадочного вещества в океаны, моря, озера [2, 13]. Озерные осадки некоторых промышленно развитых районов хорошо изучены в отношении накопления тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Pb и др.) Особое внимание уделяется озерам, находящимся поблизости от металлургических комбинатов: на Кольском полуострове [1], на Южном Урале [3]. Исследования геохимии микроэлементов в озерных осадках фоновых (незагрязненных) районов проводились в Республике Коми [15], в Западной Сибири [5] и ряде других регионов России.

Данная работа посвящена изучению распределения микроэлементов и органического углерода в осадках меромиктического лесного озера Пезихерье (СЗ участок озера Масельское), расположенного на ЮЗ Архангельской области в Кенозерском национальном парке (рис. 1). Озеро Масельское

хорошо изучено в отношении геохимии воды [10]. Настоящая работа посвящена геохимии донных осадков этого озера, которое не подвержено воздействию локальных источников загрязнения воды, а значит, содержание микроэлементов в донных осадках определяется в основном размывом берегов и грунта, слагающего водосбор, биогенной седиментацией и атмосферными поступлениями.

Материалы и методы исследования

Образцы донных осадков были отобраны летом 2008 г. с помощью пробоотборника гравитационного типа с вакуумным клапаном. Пробоотбор проводился на двух станциях: на глубине 20 м (станция реперная) и 6 м (ст. 20) (рис. 1). На таких глубинах обстановка осадконакопления стабильна и не происходит перемешивания слоев осадка. Длина отобранных колонок равнялась 56 см (ст. реперная) и 70 см (ст. 20). После отбора обе колонки были нарезаны по 5 см и уложены в пластиковые пакеты. В дальнейшем осадки были высушены в сушильном шкафу при температуре 60–65 °С и растерты в тонкую пудру. Содержание органического углерода определялось на CNH-анализаторе 185 (Hewlett-Packard™).



Рис. 1. Расположение точек отбора проб донных осадков оз. Пезихерье (Архангельская обл.)

Для определения элементного состава навески растертых проб были разложены смесью концентрированных кислот HF , HNO_3 , HClO_4 , выпарены до растворимых солей и растворены в 3% азотной кислоте. В полученном растворе было определено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) содержание 43 элементов на приборе Finnigan™ ELEMENT2. Для обеспечения точности измерений были использованы следующие стандарты: LKSD-1 (озерные осадки), GSD-5, GSD-7 (речные осадки), BHVO-2 (базальт). Стандартные образцы подвергались тем же процедурам, что и пробы.

Для определения скорости осадконакопления в июле 2014 г. тем же способом была отобрана дополнительная колонка на станции реперная. Верхние 16 см колонки были нарезаны на слои (верхние 10 см по 1 см, далее по 2 см), высушены и растерты в пудру. В полученных пробах была измерена активность ^{210}Pb , которая определялась гамма-спектрометрически по линии 46,5 кэВ с помощью спектрометра с планарным полупроводниковым детектором из сверхчистого германия GLP-36360/13P4 Ortec. Калибровка проводилась по стандартному образцу IAEA-448. Активность ^{137}Cs (радиоцезия) определяли гамма-спектрометрически по линии 661,6 кэВ с помощью спектрометра с коаксиальным полупроводниковым детектором из сверхчистого германия GEM30P4-76 Ortec. Калибровку проводили по интеркалибровочному препарату MAPER 97 S 4 [7].

Для выявления вклада литогенного и иных (антропогенный, биогенный) источников осадочного вещества был вычислен коэффициент обогащения (КО) по формуле

$$\text{КО} = (\text{Элемент}/\text{Sc})_{\text{пробы}} / (\text{Элемент}/\text{Sc})_{\text{з.к.}}$$

где «Элемент» и Sc – это содержание элемента и скандия в пробе и земной коре (з.к.) соответственно [12].

Результаты исследования и их обсуждение

В глубокой части озера (станция реперная) в верхних 15 см донные осадки представлены желеобразной темной гитией, богатой органическим веществом (содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) составляет от 19,2 до 28,9%, в среднем 23,4%). Слой 15–56 см состоит из гомогенной жидкой темной гитии с меньшим содержанием органики, чем в верхнем слое ($C_{\text{орг}}$ варьирует от 12,3 до 17,0%, в среднем 14,8%).

На станции 20 верхние 20 см осадка сложены гомогенным жидким темным илом, богатым органикой ($C_{\text{орг}}$ меняется от 7,7 до 10,2%, в среднем 8,7%). Слой 20–30 см представлен илистым песком ($C_{\text{орг}}$ 6,15–9,17%, в среднем 7,66%). Слой 30–70 см состоит из голубовато-серой глины, уплотняющейся книзу и обедненной органикой ($C_{\text{орг}}$ 0,35–4,33%, в среднем 2,27%). По-видимому, нижний слой формировался в флювио-гляциальных условиях.

Содержание $C_{\text{орг}}$ варьирует от 12,3 до 28,9% на станции реперная и от 0,35 до

10,23% на станции 20. Такой большой разброс значений объясняется выбором места пробоотбора. Станция реперная находилась в гораздо более глубокой части озера, чем станция 20. Значит, станция реперная характеризуется более интенсивной седиментацией и накоплением органического вещества. Обе колонки характеризуются значительным снижением содержания $C_{\text{орг}}$ с глубиной, что может быть объяснено деятельностью бактерий, разлагающих органическое вещество, в толще осадка, и изменением биопродуктивности озера со временем.

Оценка скорости осадконакопления по неравновесному ^{210}Pb дает (рис. 2) для реперной станции на участке 0–9,5 см скорость 4,1 мм/год, а на участке 9,5–16 см – 0,9 мм/год. Значит, верхние 9,5 см были отложены за 23 года, а слой 9,5–16 см отлагался 23–95 лет назад. Малые скорости седиментации после 9 см и отбор по 2 см глубже 10 см не позволяют выделить максимумы ^{137}Cs , соответствующие Чернобылю (по свинцовой датировке около 10 см) и атмосферным ядерным взрывам (по свинцовой датировке 12 см).

Содержание большинства химических элементов возрастает с глубиной. На станции 20 этот рост составляет 2–2,5 раза, на реперной станции возрастание содержания элементов с глубиной не столь резкое. Этот рост объясняется разбавлением терригенного материала органическим веществом в верхней части колонки. Таким распределением по глубине характеризуются следующие элементы: Sc, Ti, V, Y, редкоземельные элементы (РЗЭ), Zr, Nb, Th, U, Cr, Ni, Cu, Ga, Sr, K. Напротив, распределение по вертикали Sb, Pb, Bi, W, Cd отличается увеличением содержания этих элементов в верхних частях колонки (рис. 3), что соответствует росту промышленности в Европе с конца XIX века. Данная особенность распределения тяжелых металлов отмечена для многих озер [5, 8, 9, 11, 14]. Вертикальное распределение Cs, Ba, Mo, Zn не характеризуется каким-либо трендом.

Увеличение концентрации халькофильных элементов (Cd, Zn, Cu, Ni) может быть вызвано отложением в присутствии сероводорода, однако в осадках озера Пежихерье это маловероятно, во-первых, из-за того, что разные халькофильные элементы демонстрируют противоположные тренды (концентрации меди и никеля с глубиной увеличиваются, а концентрация кадмия уменьшается); во-вторых, распределение

элементов с переменной валентностью (V, Cr, U, Mo) говорит об однородных окислительно-восстановительных условиях в толщине колонки. Значит, возрастание концентраций таких халькофильных элементов, как свинец и кадмий, вызвано не осаждением этих элементов на геохимическом барьере, а увеличением поступления этих элементов со временем.

Для выявления связей между элементами были рассчитаны коэффициенты корреляции Пирсона. Выявлена высокая значимая корреляция между содержанием $C_{орг}$ и содержанием молибдена, кадмия и цинка, в то время как значимых корреляций между содержанием $C_{орг}$ и свинцом и сурьмой не выявлено. Значит, возрастание содержания свинца и сурьмы в верхних частях колонки не может быть связа-

но с увеличением концентрации $C_{орг}$. В то время как увеличение содержания кадмия хотя бы частично объясняется его связью с органическим веществом.

Было проведено сравнение содержания тяжелых металлов в осадках озера Пежихерье с опубликованными данными по другим озерам (таблица). Содержание Ni, Zn, Sb, Pb, Bi находится на том же уровне, что и содержание этих металлов в осадках озер Южного Урала, расположенных на значительном удалении от Карабашского медеплавильного комбината [3]. Содержание меди в 2,5–3,5 раза выше в осадках озер Южного Урала, что говорит о влиянии комбината. В осадках озера Пежихерье содержание кадмия в два раза выше, чем в осадках озер Южного Урала, что может быть связано с региональным геохимическим фоном.

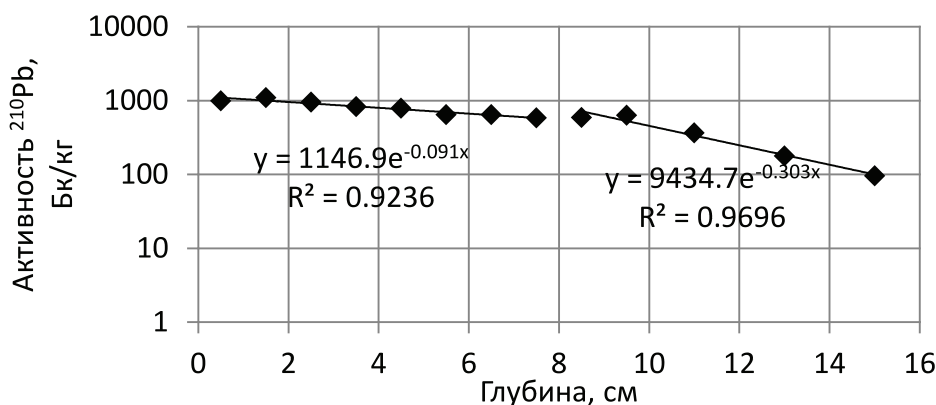


Рис. 2. Расчет скоростей седиментации по неравновесному свинцу-210

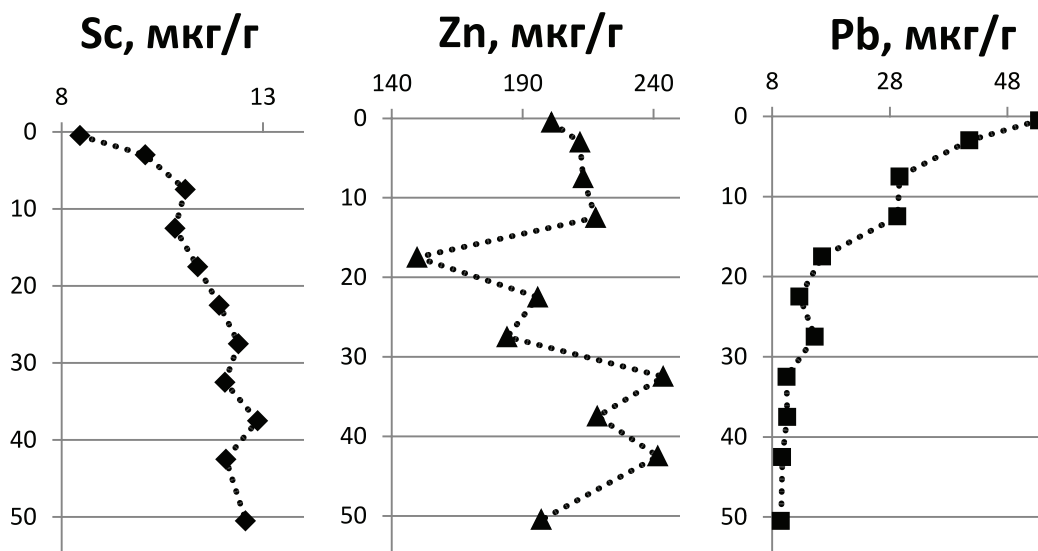


Рис. 3. Распределение микроэлементов по глубине

Содержание (мкг/г) микроэлементов в озерах различных регионов

Озеро	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb	Bi	Источник
Оз. Талкас	44	85	171	0,99	1,12	50	0,29	[3]
Оз. Култубан	26	142	212	0,96	0,91	21	0,27	[3]
Оз. Уфимское	42	2341	1256	12,5	21	1039	8,5	[3]
Южная Швеция		16	90	0,6		30		[9]
Северная Швеция		16	100	0,3		< 10		[9]
Пежихерье реперная	34	35	201	2,3	1,4	53	0,41	Данная работа
Пежихерье 20	32	30	231	1,5	0,98	41	0,26	Данная работа

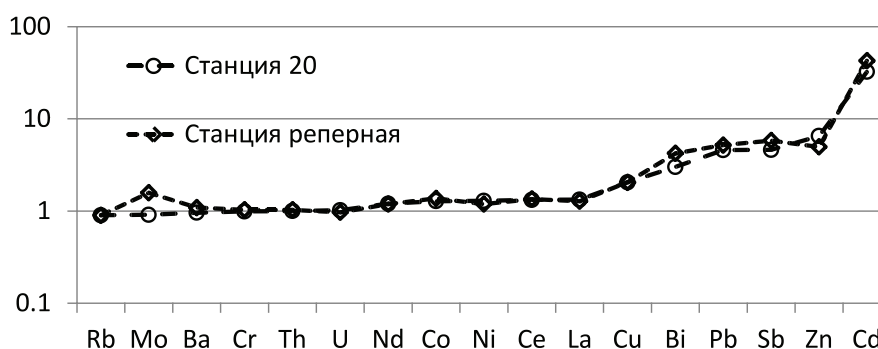


Рис. 4. Коэффициенты обогащения относительно среднего состава земной коры

Содержание свинца в верхнем слое осадков озера Пежихерье сравнимо с содержанием свинца в осадках озер Норвегии [11] и несколько выше, чем в осадках озер Швеции [9]. А содержание меди и цинка в два раза выше в осадках изучаемого озера, чем в озерах Швеции [9]. Принимая во внимание отсутствие вертикального градиента в распределении меди и цинка, их сравнительно высокое содержание объясняется региональным геохимическим фоном в Кенозерском национальном парке.

Значения КО для большинства элементов близки к 1 (рис. 4). Значит, литогенный источник является основным для этих элементов. КО такими элементами, как Zn, Pb, Sb, Bi, Cd, превышают 3. В первую очередь обогащение озерных осадков этими элементами объясняется их высокой способностью к биоаккумуляции [4] и к абсорбции на частицах пелита. Также на их содержание оказывают влияние эоловые поставки путем дальнего атмосферного переноса из промышленных источников [2, 8, 9, 13]. Значения КО для сурьмы, свинца и кад-

мия в верхнем слое осадка значительно выше, чем в слое 25–30 см, который отлагался предположительно в конце XVIII – начале XIX вв.

Заключение

Колонки донных осадков озера Пежихерье, отобранные на разной глубине, характеризуются разным содержанием органического вещества и отличаются по литологическому составу, что говорит о разных условиях осадконакопления в местах отбора колонок донных осадков. Оценка скоростей осадконакопления по ^{210}Pb показала, что слой 16 см был отложен приблизительно за 100 лет. Было выявлено, что основной источник поступления многих элементов является близким по составу к земной коре. Содержание этих элементов уменьшается вверх по колонке за счет разбавления органическим веществом. Содержание некоторых элементов значительно увеличивается в верхних частях колонок (свинец, кадмий, сурьма). Высокие значения КО для этих элементов говорят о дополнительном источнике этих элементов, отличном от литогенного. Сравнение

содержания тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков озера Пежихерье с опубликованными данными по другим озерам говорит о том, что район озера Пежихерье не подвержен в значительной степени антропогенному влиянию.

Авторы благодарят администрацию Кенозерского национального парка за поддержку, С.И. Климова за участие в отборе проб донных осадков, В.Д. Володичеву за помощь в обработке материалов, академика А.П. Лисицына за ценные советы. Исследования были финансово поддержаны Отделением наук о Земле РАН (проект IV.8.5 «Микро- и наночастицы в природных средах ...»).

Список литературы

1. Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С. Химический состав донных отложений озёр в зоне влияния атмосферных выбросов комбината «Севвероникель» // *Геохимия*. – 2010. – № 11. – С. 1224–1229.
2. Лисицын А.П. Процессы в водосборе Белого моря: подготовка, транспортировка, и отложение осадочного материала, потоки вещества, концепция «живого водосбора» // Система Белого моря. Т. I. Природная среда водосбора Белого моря. Лисицын А.П., Немировская И.А., Шевченко В.П. – ред. – М.: Научный мир, 2010. – С. 353–445.
3. Масленникова А.В., Удачин В.Н., Дерягин В.В. Палеоэкология и геохимия озерной седиментации голоцена Урала. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 136 с.
4. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
5. Страховенко В.Д., Кабанник В.Г., Маликова И.Н. Геохимические особенности экосистемы озера Кольванское (Алтайский край) и влияние на неё техногенного воздействия // *Литология и полезные ископаемые*. – 2014. – № 3. – С. 220–234.
6. Субетто Д.А., Шевченко В.П., Лудикова А.В., Кузнецов Д.Д., Сапелко Т.В., Лисицын А.П., Евзеров В.Я., ван Беек П. (van Beek P.), Суо М. (Souhaut M.), Субетто Г.Д. Хронология изоляции озер Соловецкого архипелага и скорости современного озерного осадконакопления // *Доклады Академии наук*. – 2012. – Т. 446. – № 2. – С. 183–190.
7. Aliev R.A., Bobrov V.A., Kalmykov S.N., Melgunov M.S., Vlasova I.E., Shevchenko V.P., Novigatsky A.N., Lisitzin A.P. Natural and artificial radionuclides as a tool for sedimentation studies in the Arctic region // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2007. – Vol. 274. – № 2. – P. 315–321.
8. Bindler R., Rydberg J., Renberg I. Establishing natural sediment reference conditions for metals and the legacy of long-range and local pollution on lakes in Europe // *Journal of Paleolimnology*. – 2011. – Vol. 45. – P. 519–531.
9. Johansson K., Andersson A., Andersson T. Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden // *The Science of the Total Environment*. – 1995. – Vol. 160/161. – P. 373–380.
10. Pokrovsky O.S., Shirokova L.S., Zabelina S.A., Vorobjeva T.Ya., Moreva O.Yu. Klimov S.I., Chupakov A.V., Shorina N.V., Kokryatskaya N.M., Audry S., Viers J., Zoutien C., Freidier R. Size fractionation of trace elements in a seasonally stratified boreal lake: control of organic matter and iron colloids // *Aquatic Geochemistry*. – 2012. – Vol. 18. – P. 115–139.
11. Rognerud S., Fjeld E. Regional survey of heavy metals in lake sediments in Norway // *Ambio*. – 1993. – Vol. 22. – № 4. – P. 206–212.
12. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3: The crust. Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–64.
13. Shevchenko V. The influence of aerosols on the oceanic sedimentation and environmental conditions in the Arctic. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung*. – 2003. – Vol. 464. 149 p.
14. Smol J.P. *Pollution of Lakes and Rivers: A Paleoenvironmental Perspective*. London: Arnold, 2002. – 208 p.
15. Walker T.R., Crittenden P.D., Dauvalter V.A., Jones V., Kuhry P., Loskutova O., Mikkola K., Nikula A., Patova E., Ponomarev V.I., Pystina T., Ratti O., Solovieva N., Stenina A., Virtanen T., Young S.D. Multiple indicators of human impacts on the environment in the Pechora Basin, north-eastern European Russia // *Ecological Indicators*. – 2009. – Vol. 9. – P. 765–779.