

УДК 551.312.48

## ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ МАЛЫХ ОЗЕР УРОЧИЩА ПЫМВАШОР (БОЛЬШЕЗЕМЕЛЬСКАЯ ТУНДРА)

<sup>1</sup>Шевченко В.П., <sup>2</sup>Любас А.А., <sup>1</sup>Стародымова Д.П., <sup>2</sup>Болотов И.Н., <sup>2</sup>Аксёнова О.В.,

<sup>3</sup>Алиев Р.А., <sup>2</sup>Гофаров М.Ю., <sup>2</sup>Игловский С.А., <sup>2</sup>Кокрятская Н.М.

<sup>1</sup>*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, e-mail: vshevch@ocean.ru;*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН,  
Архангельск, e-mail: artem.lyubas@mail.ru;*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
Москва, e-mail: ramiz.aliev@gmail.com*

В статье представлены результаты геохимических исследований донных осадков двух малых озер урочища Пымвашор, расположенного в Большеземельской тундре и являющегося самым северным в континентальной части Европы местом, где действуют горячие источники. Две колонки донных осадков были отобраны в сентябре 2010 г. Донные осадки в первом озере имели мощность 14 см и были литологически однородными, богатыми органическим веществом. Скорость осадконакопления по <sup>210</sup>Pb оказалось невозможно определить, так как, по-видимому, донные осадки в этом озере были перемешаны. Во втором озере отобрана колонка мощностью 38 см, скорость осадконакопления там составила 2 мм/год. Эта колонка четко разделяется на два литологически контрастных слоя (богатый органикой слой 0–26 см и слой 26–38 см, состоящий из бедного органикой глинистого ила с примесью песка). Элементный состав донных осадков был определен методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). В обеих колонках была установлена сульфат-редукция, ведущая к накоплению халькофильных элементов в форме сульфидов. Для некоторых элементов (Pb, Bi, Hf, Zn) отмечено существенное возрастание их содержания вверх по разрезу за счёт поступления этих элементов в результате дальнего воздушного переноса от промышленных источников и осаждения из атмосферы в течение последних 130 лет.

**Ключевые слова:** малые озёра, урочище Пымвашор, донные осадки, природный архив, скорости осадконакопления, элементный состав, органический углерод, дальний атмосферный перенос

## GEOCHEMISTRY OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL LAKES IN PYMVASHOR TROUGH (BOLSHEZEMELSKAYA TUNDRA)

<sup>1</sup>Shevchenko V.P., <sup>2</sup>Lyubas A.A., <sup>1</sup>Starodymova D.P., <sup>2</sup>Bolotov I.N., <sup>2</sup>Aksenova O.V.,

<sup>3</sup>Aliev R.A., <sup>2</sup>Gofarov M.Yu., <sup>2</sup>Iglovsky S.A., <sup>2</sup>Kokryatskaya N.M.

<sup>1</sup>*P.P. Shirshov Institute of Oceanology RAS, Moscow, e-mail: vshevch@ocean.ru;*

<sup>2</sup>*Federal Center for Integrated Arctic Research RAS, Arkhangelsk, e-mail: artem.lyubas@mail.ru;*

<sup>3</sup>*National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, e-mail: ramiz.aliev@gmail.com*

Results of geochemical studies of small lakes bottom sediments of Pymvashor Trough are presented in the article. This trough is situated in the Bolshezemelskaya Tundra. It is the mostly northern place in the continental Europe where hot springs function. Two sediment cores have been collected in September 2010. Thickness of bottom sediments in the 1<sup>st</sup> lake was 14 cm; they were lithologically homogenic, rich in organic matter. It was not possible to determine sedimentation rate using <sup>210</sup>Pb method, probably because sediments were mixed. Sediment core of 38 cm long has been collected in the 2<sup>nd</sup> lake. Sedimentation rate there was 2 mm/year. This core is stratified in 2 layers (0–26 cm layer of organic rich sediments and 26–38 cm layer of poor in organic matter clay mud with sand). Elemental composition of bottom sediments was determined by inductively coupled atomic emission spectrometry (ICP-AES) and by inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS). Sulfate reduction was revealed in both sediment cores. Some chemical elements (Pb, Bi, Hf, Zn) content increases in the upper layers as a result of long-range atmospheric transport from industrial sources and deposition during last 130 years.

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

Донные осадки озер являются ценными природными архивами, с помощью которых можно реконструировать изменения условий окружающей среды [1, 2, 6, 8, 9, 14, 16]. Отличительной особенностью донных осадков малых озёр является сравнительно высокая скорость осадконакопления и слабое их перемешивание, что даёт возмож-

ность определить динамику поступления тяжёлых металлов в водоём, в том числе за счет осаждения из атмосферы. Атмосферный перенос – это важный путь поступления рассеянного осадочного вещества в океаны, моря, озера [2, 5, 11, 12, 17].

Данная работа посвящена изучению распределения тяжелых металлов и орга-

нического углерода в донных осадках двух малых озёр урочища Пымвадор, расположенного на востоке Большеземельской тундры (рис. 1) и являющегося самым северным в континентальной части Европы местом, где действуют термальные источники, и происходит накопление травертинов [4, 10].

### Материалы и методы исследования

Пробы донных осадков были отобраны в сентябре 2010 г. с помощью пробоотборника гравитационного типа с вакуумным клапаном. Пробоотбор проводился в двух точках, показанных на рис. 2. КERN длиной 14 см отобран в озере № 1 (ЛРМ-1) в точке с координатами 67°9'37,86» с.ш., 60°51'40,2» в.д. Пробоотборник уткнулся в коренные породы (известняки нижнего карбона). Озеро № 2 (ЛРМ-2) подстилается глинами, под которыми залегают известняки нижнего карбона. КERN длиной 38 см был отобран в этом озере в точке с координатами 67°9'52,02» с.ш., 60°51'9,96» в.д.

В дальнейшем осадки были высушены в сушильном шкафу при температуре 60–65 °С и растерты до состояния пудры. Содержание органического углерода определяли на CHN-анализаторе 185 (Hewlett-Packard™).

В аликвотах полученных проб была измерена активность  $^{210}\text{Pb}$ , 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 [13].

Элементный анализ проб проведен в Аналитическом сертификационном испытательном цен-

тре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (АСИЦ ИПТМ РАН). Для определения элементного состава навески растертых проб массой 100 мг были разложены в тефлоновых стаканах смесью сильных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). Стандартные образцы (донный ил оз. Байкал БИЛ-1 (ГСО 7126-84) и донные отложения оз. Байкал (ГСО 7126-95) подвергались тем же процедурам, что и пробы. Содержание Li, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba в пробах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (iCAP-6500, Thermo Scientific, США). Содержание Li, Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Nb, Rh, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th и U в образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (X-7, Thermo Elemental, США). Более подробно методика элементного анализа описана в работе [3].

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 [15]. Элементы, для которых значение КО не превышает 3, имеют преимущественно терригенный источник, близкий по составу к земной коре. Элементы, для которых КО превышает 3, имеют какой-либо дополнительный источник.

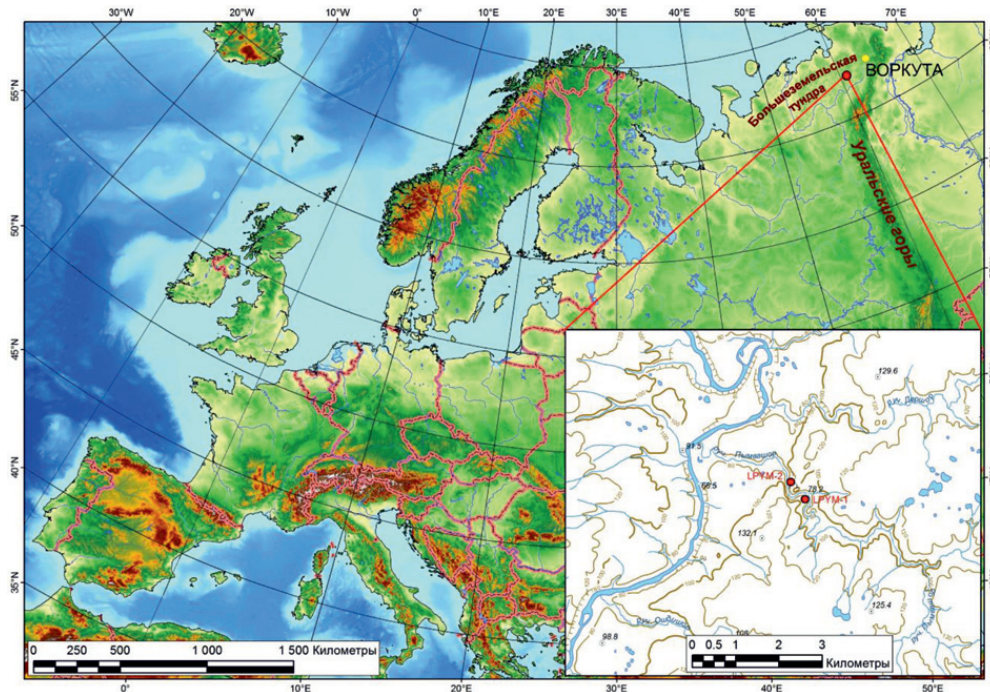


Рис. 1. Географическое положение урочища Пымвадор



Рис. 2. Расположение озёр № 1 (LПУМ-1) и № 2 (LПУМ-2) в урочище Пымвашиор

### Результаты исследования и их обсуждение

Скорость осадконакопления в озере № 2, оцененная по активности  $^{210}\text{Pb}$ , составила 2 мм/год. Значит, верхние 26 см осадка накопились приблизительно за 130 лет. Для керн донных осадков озера № 1 скорость осадконакопления определить не удалось, т.к. измеренные активности  $^{210}\text{Pb}$  были распределены беспорядочно, что свидетельствует о перемешивании слоёв и не позволяет выявить тенденции в накоплении тяжелых металлов.

Колонка донных осадков озера № 1 достаточно однородна и представлена илистым осадком темного цвета с волокнами органического вещества и характерным запахом гниения. Донные осадки озера № 2 четко стратифицированы: верхние 28 см осадков аналогичны осадкам озера № 1, в то время как нижние 10 см представлены глинистым илом серого цвета с примесью песка.

Несмотря на однородный литологический состав донных осадков озера № 1, по элементному составу можно выделить 2 слоя: верхние 9 см характеризуются повышенным содержанием  $\text{C}_{\text{орг}}$ , N и биофильных элементов и пониженным содержанием литогенных элементов; напротив, в нижних 2 см снижено

содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$ , N и биофильных элементов. Между этими двумя слоями находится приблизительно 3 см промежуточного слоя (рис. 3). В верхних 9 см осадка среднее содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  и  $\text{N}_{\text{орг}}$  равно соответственно 21 и 5,9%, а в нижних 2 см – 1,9 и 0,32% соответственно. Содержание железа возрастает в верхней части так же, как содержание биофильных элементов. Халькофильные элементы распределены в колонке либо равномерно (Ni, Ag, Sb, Bi), либо их содержание выше в верхней части колонки (Co, Zn, As, Mo, Cd). Интересно поведение Cu и Pb – распределение этих халькофильных элементов аналогично распределению литогенных элементов. Повышенное содержание железа и некоторых халькофильных элементов в верхней части колонки связано с активностью процессов сульфат-редукции, обусловленной высоким содержанием органического вещества и недостатком кислорода.

Элементный состав осадков озера № 2 отображает их литологический состав. В верхних 26 см осадка среднее содержание органического углерода ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) составляет 32,75%, среднее содержание органического азота ( $\text{N}_{\text{орг}}$ ) – 2,39%, в слое осадка 28–38 см содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  составляет 0,26%, а  $\text{N}_{\text{орг}}$  ниже предела обнаружения (рис. 4). Слой 26–28 см занимает промежуточное положение по содержанию элементов. По-

добно  $C_{\text{орг}}$  распределяется ряд элементов: P, S, Mn, Ca, превышение их содержания в верхнем слое по сравнению с нижним составляет 3–4 раза, а для серы достигает 21. Все эти элементы являются биофильными [7] и, по-видимому, связаны с органическим веществом, которым обогащена верхняя часть колонки. Повышенное содержание серы в верхней части колонки также связано с явлением сульфатредукции, на это указывает и запах сероводорода, который был отмечен при отборе проб. Содержание железа, кобальта, никеля, меди, серебра и висмута находится на одном уровне в верхнем и нижнем слое осадка, содержание цинка, мышьяка, молибдена в 2–3 раза выше в верхнем слое, а содержание кадмия в 12 раз выше в верхнем слое. Эти элементы образуют малорастворимые сульфиды в присутствии сероводорода и, выпадая в осадок, обогащают верхний слой осадка.

Содержание всех остальных элементов в 5–29 раз выше в нижних 10 см осадка по сравнению с верхними 26 см. Такая разница в содержании определяется существенным разбавлением органическим веществом материала верхней части колонки, где содержание органического углерода превышает 25%.

В нижних 10 см осадка коэффициенты обогащения (КО) для всех элементов не превышают 1,5. В поверхностном слое (0–1 см) максимальные значения КО характерны для Sn, Ni, Fe, Sr, Hf, Cu, Co, Bi ( $3 < \text{КО} < 10$ ) и Pb, Mn, Sb, Ca, Ag, Mo, As, Zn ( $10 < \text{КО} < 38$ ). Максимальные КО в верхнем слое осадков получены для P (105) и Cd (224). Обогащение верхнего слоя осадков такими элементами, как Mn, Ca, P связано с биофильностью этих элементов [7]. Для Sn, Ni, Fe, Cu, Co, Bi, Sb, Ag, Mo, As, Zn обогащение верхнего слоя осадков связано с тем, что эти элементы ассоциируются с сульфидами [7]. Для многих элементов КО в слое 24–26 см выше, чем в верхнем слое осадков, или находится на том же уровне. Только Pb, Zn, P и Bi характеризуются более значительным обогащением в верхнем слое. Содержание Pb, Bi, Hf, Zn существенно возросло за последние 130 лет за счёт дальнего воздушного переноса от промышленных центров и осадения из атмосферы. Аналогичное увеличение содержания этих металлов с конца XIX века, когда началось активное развитие промышленности в Европе и Северной Америке, зафиксировано в донных осадках озёр [6, 8, 14, 16].

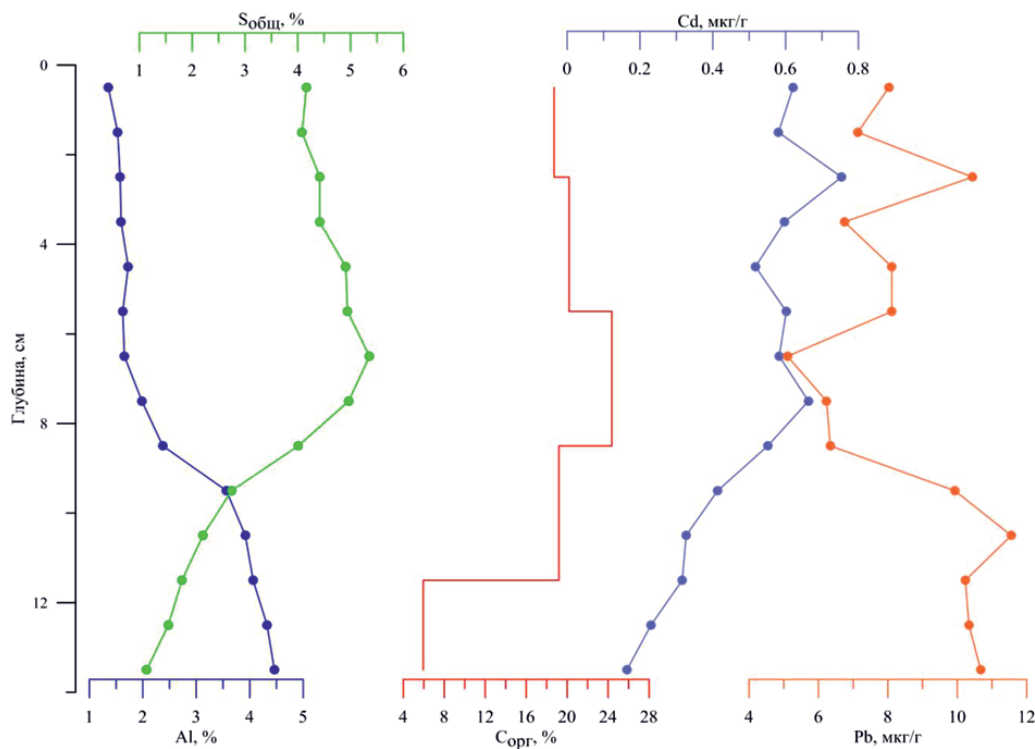


Рис. 3. Вертикальное распределение алюминия, серы, органического углерода, кадмия и свинца в толще осадков озера № 1 урочища Пымвашор

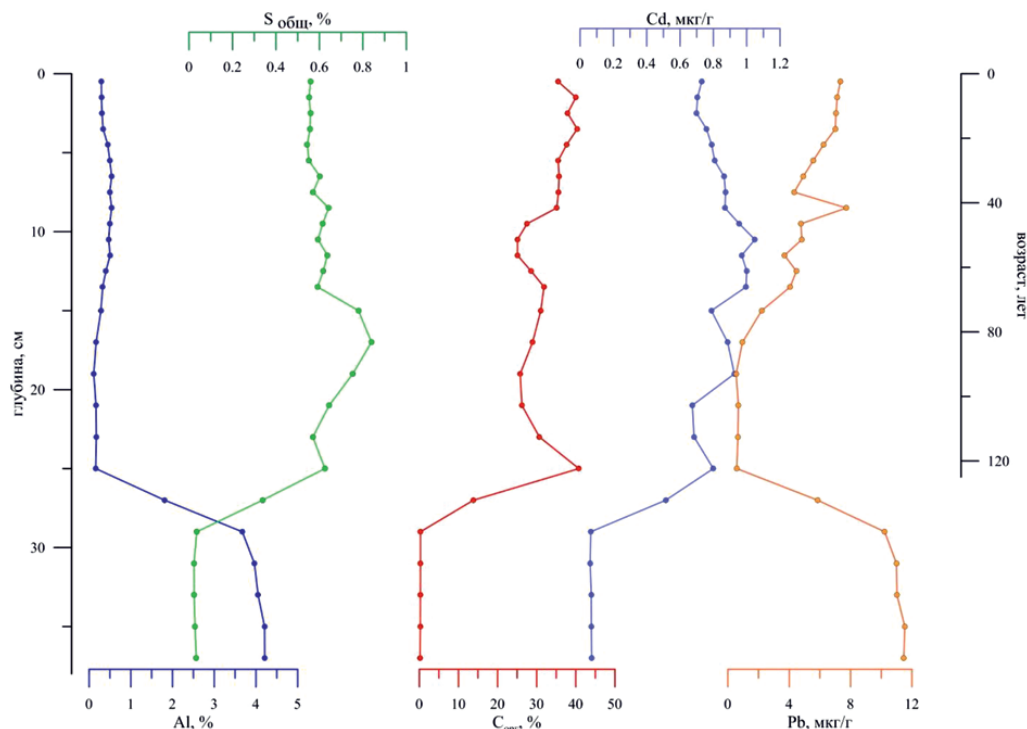


Рис. 4. Вертикальное распределение алюминия, серы, органического углерода, кадмия и свинца в толще осадков озера № 2 урочища Пымвашор

Содержание (мкг/г) микроэлементов в поверхностном слое (0–1 см) донных осадков озер различных регионов

Озеро	Ni	Cu	Zn	Cd	Sb	Pb	Bi	Источник
№ 1 (ЛПУМ-1)	19,1	8,8	110	0,62	0,32	8,0	0,085	Данная работа
№ 2 (ЛПУМ-2)	7,2	8,3	92,6	0,73	0,21	7,3	0,052	Данная работа
Озеро в 30 км к западу от Воркуты	–*	–	–	1,5	–	17	–	[2]
Южная Швеция, фоновые районы (среднее значение)	–	16	90	0,6	–	30	–	[14]
Северная Швеция, фоновые районы (среднее значение)	–	16	100	0,3	–	<10	–	[14]
Пежихерье, реперная станция	33,7	34,6	201	2,31	1,4	53,4	0,41	[8]
Пежихерье, ст. 20	32,1	30,7	231	1,54	0,98	41,3	0,26	[8]

Примечание. \* Отсутствуют данные.

При сравнении элементного состава осадков двух озер урочища Пымвашор обращает на себя внимание значительное более высокое содержание серы и железа в осадках озера № 1 (разница с осадками озера № 2 составляет почти один порядок). Сопряженность этих двух элементов позволяет предположить, что эта разница определяется более высоким содержанием аутигенных сульфидов железа.

Было проведено сравнение содержания тяжелых металлов в осадках озера урочища

Пымвашор с опубликованными данными по другим озерам (таблица). Содержание тяжёлых металлов в поверхностном слое озёр урочища Пымвашор в 2–3 раза ниже их содержания в донных осадках озера Пежихерье (Кенозерский национальный парк, юго-западная часть Архангельской области) и близко к содержанию в озёрах Северной Швеции, расположенных вдали от промышленных районов. Это свидетельствует о снижении потоков из атмосферы за счет удалённости от крупных промышленных

центров. Но в поверхностном слое донных осадков малого озера, расположенного в 30 км к западу от г. Воркуты, содержание кадмия было в 2,5 раза выше, чем в озёрах урочища Пымвашор, а содержание свинца – в 2 раза выше. Таким образом, влияние выбросов предприятий Воркутинского района, где с 1930-х идёт активная добыча каменного угля и его сжигание для целей энергетики, расположенного в 140 км к востоку от урочища Пымвашор, на накопление кадмия и свинца в донных осадках изученных нами озёр незначительно.

### Заключение

1. Распределение элементов в колонке донных осадков во многом определяется литологическими особенностями осадка, который четко разделяется на два слоя. Для верхнего слоя характерны высокое содержание органического вещества, активные биогеохимические процессы, сульфатредукция и сульфидное минералообразование. Нижний слой сложен литогенным материалом с низким содержанием органики. Поэтому в верхнем слое осадков (0–26 см), которые отлагались в течение последних 130 лет, наблюдаются более высокие содержания биофильных элементов (Ca, P, Mn) и элементов сульфидной ассоциации (S, Sn, Ni, Fe, Cu, Co, Bi, Sb, Ag, Mo, As, Zn).

2. Коэффициенты обогащения в нижнем слое 10 см осадков не превышают 1,5 для всех элементов, что подтверждает литогенное происхождение нижнего слоя осадков. В верхнем слое осадков повышенные КО имеют элементы сульфидной ассоциации и биофильные элементы, а также Sr, Hf и Pb.

3. Содержание Pb, Bi, Hf, Zn значительно увеличилось за последние 130 лет за счёт дальнего воздушного переноса от промышленных источников и осадения из атмосферы.

*Авторы выражают благодарность академику А.П. Лисицыну за ценные советы, Р.Б. Ивахновой за определение содержания углерода и азота в пробах. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-35-50204\_мол-нр).*

### Список литературы

1. Богданов Ю.А., Купцов В.М., Шевченко В.П., Бобров В.А., Гавшин В.М. Современные потоки химических

элементов из водной толщи в донные осадки озера Байкал // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 352, № 1. – С. 100–104.

2. Даувальтер В.А. Влияние воздушных выбросов Воркутинского промышленного района на химический состав озёрных донных отложений // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, № 6. – С. 721–725.

3. Карандашев В.К., Хвостиков В.А., Носенко С.В., Бурмий Ж.П. Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82, № 7. – С. 6–15.

4. Кулик Н.А. Источники «Пымвашор» // Известия Архангельского общества изучения Русского Севера. – 1909. – С. 22–34.

5. Лисицын А.П. Аридная седиментация в Мировом океане. Рассеянное осадочное вещество атмосферы // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 10. – С. 1398–1439.

6. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки // Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 370, № 1. – С. 115–118.

7. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.

8. Стародымова Д.П., Шевченко В.П., Кокрятская Н.М., Алиев Р.А., Бычков А.Ю., Забелина С.А., Чупаков А.В. Геохимия донных осадков малого озера (водосбор Онежского озера, Архангельская область) // Успехи современного естествознания. 2016. – № 9. – С. 172–177.

9. 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.

10. Функционирование субарктической гидротермальной экосистемы в зимний период / Под ред. Боголицына К.Г., Болотова И.Н. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 252 с.

11. Шевченко В.П. Аэрозоли – влияние на осадконакопление и условия среды в Арктике: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – М., 2000. – 213 с.

12. Шевченко В.П., Лисицын А.П., Купцов В.М., Ван-Малдерен Г., Мартэн Ж.-М., Ван-Грикен Р., Хуан В.В. Состав аэрозолей в приполярном слое атмосферы над морями западного сектора Российской Арктики // Океанология. – 1999. – № 1. – С. 142–151.

13. 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. – V. 274. – № 2. – P. 315–321.

14. 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. – V. 160/161. – P. 373–380.

15. Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise on Geochemistry. V. 3: The crust. Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 1–64.

16. Smol J.P. Pollution of Lakes and Rivers: A Paleoenvironmental Perspective. London: Arnold, 2002. – 208 p.

17. 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. – V. 9. – P. 765–779.