**Основные закономерности распределения микроэлементов и фосфора
в донных отложениях Онежского озера в голоцене
(на базе временных графиков ^{137}Cs , ^{210}Pb)**

Страховенко В.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия, Email: strahova@igm.nsc.ru

Белкина Н.А.

Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук» Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: bel110863@mail.ru

Ефременко Н.А.

Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук» Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: efremna@mail.ru

Субетто Д.А.

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия, Email: subetto@mail.ru

Потехин М.С.

Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук» Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: mpotakhin@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Исследованы распределения микроэлементов и фосфора (в сопоставлении с возрастными определениями) в осадочных последовательностях кернов донных отложений Онежского озера из разных районов его акватории и на основе этого идентифицированы источники поступления Cd, Sb, Pb, P и реконструирован процесс связывания фосфора и локализации его в донном осадке с образованием аутигенных минеральных фаз фосфата железа (вивианита).

**Basic features of distribution of trace elements and phosphorus in
the bottom sediments of Lake Onego in the Holocene (based on time graphs ^{137}Cs , ^{210}Pb)**

Vera Strakhovenko

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia; Email: strahova@igm.nsc.ru

Natalia Belkina

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia; Email: bel110863@mail.ru

Natalia Efremenko

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia; Email: efremna@mail.ru

Dmitry Subetto

Department, Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint-Petersburg, Russia, Email: subetto@mail.ru

Maksim Potakhin

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia; Email: mpotakhin@mail.ru

ANNOTATION: The distributions of trace elements and phosphorus (in comparison with age definitions) in the sedimentary sequences of cores of bottom sediments of Lake Onega from different areas of its water area were studied. On based of this, sources of Cd, Sb, Pb, P were identified and the process of phosphorus binding and localization in the bottom sediment with the formation of autigenic mineral phases of iron phosphate (vivianite) was reconstructed.

ВВЕДЕНИЕ

Озеро Онего расположено в зоне контакта кристаллических пород Балтийского щита (гранитно-гнейсовые, магматические и вулканогенно-осадочные) и Русской плиты (осадочные породы). Кристаллические породы, часто покрыта межледниковыми, континентальными, морскими отложениями, интенсивно денудированными эрозионными процессами [2, 5, 9]. Олиготрофные воды Онежского озера слабо минерализованы (39-46 мг/л). Согласно лимнологическим исследованиям, территория Республики Карелия соответствует подрайону железо-гумусового накопления, где поверхностные воды обогащены Fe и Si. Причем взвешенные формы этих компонентов представлены в основном аморфными и кристаллическими гидроксидами Fe и силикатами [10]. В зависимости от глубины проникновения кислорода в донном осадке озера на окислительно-восстановительном барьере образуются рудные слои Mn и Fe, обогащенные P, Ba, Mo [14]. Для Онежского озера актуальным вопросом является контроль количества P в водах [1]. В настоящее время в Онежское озеро ежегодно поступает около 1000 т фосфора, причем 40% имеет антропогенное происхождение. Фосфор поступает в донные отложения озера в составе гумифицированного автохтонного и аллохтонного органического вещества (более 50% от $P_{\text{общ}}$) [1].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Образцы голоценовых отложений Онежского озера (0-200 см) собраны с борта научного судна "Эколог" с помощью пробоотборников Vikea, Gaup и гравитационных труб длиной 3 м в различных районах: Большое, Малое, Центральное, Южное Онего, заливы и губы (Уницкая, Петрозаводская, Кондопожский, Лижемская, Повенецкий, Заонежский). Макро и микроэлементы в водах и донных отложениях определяли атомной абсорбцией, методом ICP MS. Морфологию, фазовый и химический состав минералов в осадке изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). В текущей модификации оборудования используется энергетический детектор Si (Li) (Oxford, UK), что позволяет проводить количественные анализы в микрообъемах. Спектры комбинационного рассеяния для минералов железа получены с помощью системы Horiba LabRamHR800 и микроскопа Olympus BH-2 с

объективом 100×. Скорость современного осаждения вещества в озере Онего датировалась путем оценки активности ^{137}Cs and ^{210}Pb . Анализ на ^{137}Cs and ^{210}Pb проводили методом гамма-спектрометрии на плоском полупроводниковом детекторе с защитой "ultrapure-Pb, W" от естественного излучения. Скорость накопления осадка определялась по избыточной активности ^{210}Pb [13]. Эффекты перемешивания оценены, путем тестирования с другим радионуклидом - ^{137}Cs [13]. Совместное распределение ^{137}Cs and ^{210}Pb позволяет определить возраст отложений при условии: (1) приток ^{210}Pb в отложения и скорость осаждения постоянны и (2) отсутствует миграция ^{210}Pb . Аналитические работы проводились в аналитическом центре ИГМ СО РАН (Новосибирск) и в лаборатории палеолимнологии Северного ИВП КарНЦ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Донные отложения Онежского озера делятся на два типа в зависимости от их стратиграфии [14]. 1 тип керна широко представлен в Большом, Малом и Центральном Онего. На границе раздела "вода - донный осадок" образуется: коллоидная суспензия, состоящая из частиц охристого или коричнево-красного цвета толщиной от 1 до 4-5 мм. Ниже этого слоя находятся тонкодисперсные охристые илы (10-15 см толщиной) с прослоями рудных корок. Под охристым слоем находится гомогенный осадок серо-зеленого цвета пелитовой и алевропелитовой размерности. Во 2 типе донных отложений верхний охристый слой отсутствует или представлен 1 см темно-коричневого слоя, под которым находится гомогенный осадок серо-зеленого цвета аналогичный осадкам 1 типа отложений. Ленточные глины подстилают гомогенные илы в 1 или 2 типе донных отложений керна Онежского озера.

Сравнение распределения концентраций ^{137}Cs и ^{210}Pb в кернах донных отложений из разных районов Онежского озера показало, что скорость осадконакопления оценивается в 0,10 см / год в северо-западной и южной частях озера и 0,06 см/год в центральной части озера. Распределения ^{137}Cs в вертикальных разрезах донных отложений Онежского озера характеризуются увеличением концентрации ^{137}Cs к верхним интервалам, начиная с глубины 11-12 см (Малое и Большое Онего) и 7 см (Цен-

тральное Онего). Данные глубины, согласно графикам распределения ^{210}Pb , соответствуют началу ядерных испытаний в Советском Союзе, США. Это объясняется тем, что отложившийся детрит, неорганические частицы и остатки вымершей биомассы улавливают радионуклиды из воды и уносят их на дно. Процесс протекает синхронно с непрерывным перераспределением радиоактивных элементов на границе вода–дно и их накоплением бентосом. В настоящее время и ранее большая часть ^{137}Cs концентрируется в верхнем дерновом слое почвы, разрушение которого приводит к вторичному загрязнению донных отложений радионуклидами, поступающими из почв водосборных зон. И, только за последние 30 лет (верхние горизонты 0-4 см отложений) приток ^{137}Cs в донные отложения уменьшился (рис. 1).

Рис. 1 Вертикальное распределение концентраций Mn (%), Fe (%), Al (%), P(%), Pb (мг/кг), Cd (мг/кг), Hg (мг/кг) в сопоставлении с возрастными определениями, на основе вертикального распределения концентраций ^{137}Cs (Бк/кг) и ^{210}Pb (Бк/кг) в разрезах донных осадков различных районов озера Онего: (а) – Малое Онего, (б) – Центральное Онего, (в) – Южное Онего.

На базе сравнения средних значений макро и микроэлементов в донных отложениях озера с ранее установленными средними значениями элементов в породах водосборного бассейна (кристаллическими породами щита и осадочными породами чехла) [5, 6] выявлено, что концентрации элементов в донных отложениях унаследованы от содержаний в породах водосбора, за исключением Mn, Sb, Pb, Zn, Cd. Сопоставление графиков вертикального распределения Cd, Pb, P с возрастными определениями (рис.1), показывает, что максимальные концентрации элементов совпадают с годами максимальной активности разработок полезных ископаемых и промышленным бумом на берегах озера в 1950-60-е гг. То есть, возможен антропогенный источник вещества части содержаний Cd, Sb, P и Pb в донных отложениях озера Онего. Ранние исследования по донным отложениям малых озер, расположенных в пределах водосбора Онежского озера показало наличие элементов с их антропогенным источником (Cd, Zn, P) [1].

Минеральный состав гомогенных серо-зеленых глин одинаков в разных кернах донных осадков озера. Осадочная последовательность гомогенных серо-зеленых глин, отличается только присутствием незначительной примеси темноцветных и акцессорных минералов и многочисленными прослойками разного цвета (черного, кремового и зеленого). Их численность и распределение сильно отличаются как по глубине керна, так и между кернами одного района озера. Черные слои, сложены пиролюзитом, бернесситом, кремновые - родохрозитом, сидеритом, зеленые - фосфатом железа – (вивианит(?)). Мы проанализировали содержание вивианита в различных кернах донных отложений, используя комбинацию электронно-зондового анализа и колебательной спектроскопии. В кернах донных отложений из разных районов озера аутигенный вивианит (?) представлен уплощенными вытянутыми микрокристаллами, сгруппированными в слабонерасщепленные сноповидные агрегаты или мельчайшими кристалликами. Изучен состав фосфатов железа в различных кернах донных отложений озера Онега с помощью комбинации СЭМ и колебательной спектроскопии. Микроанализ ярко-зеленых зерен выявил состав этой минеральной фазы (по данным 69 анализов) содержание элементов колеблется (%): Fe от 26,3 до 30,0; Mn- 3,9

- 6,6; Р- 10,9 - 12,6 и О- 40,2 - 47,0; при сумме от 86,1 до 92,2. Размер кристаллов фосфата железа находится в основном в диапазоне 1-5 мкм, их определение методом порошковой рентгеновской дифракции затруднено. Отдельные крупные кристаллы и их срастания исследованы на микроскопе Olympus BHSМ (рис. 2а). Спектральный диапазон от 200 до 1300 см⁻¹ рамановского спектра этой минеральной фазы имеет полное сходство с характеристикой вивианита. Однако, в отличие от вивианита, в этих кристаллах отсутствует пики воды в структуре этой минеральной фазы. В ряде научных статей показано, что природные вивианиты из озерных отложений иногда теряют свою структуру и воду при температуре 25°С [12 и др.]. В современных исследованиях указано, что формирование аутигенного вивианита является следствием жизнедеятельности бактерий. [3, 7]. В керне донных осадков (Большое Онего) выявлен горизонт, имеющий ярко зеленый цвет и демонстрирующий сложные формы структурной организации. Они представляют собой полые внутри каркасные наночастицы, образованные чётным числом атомов и имеющие вид фуллеренов (рис.2б), которые описаны в экспериментальных работах [8]. Образование таких структур указывает на участие бактериальных сообществ в их формировании. В обогащенных кислородом водах Онежского озера при диагенезе донного осадка образуются ионы растворимого Мп, Fe, Р, которые мигрируют вверх по разрезу до слоя в уже сформированном осадке, в котором свободный О₂ ещё не израсходован

на окисление органического вещества. На данном геохимическом барьере происходит окисление Мп, Fe, Р с образованием рудного слоя, сложенного Мп и Fe оксидными-гидрооксидными фазами, при этом фазы железа обогащены фосфором [14]. По мере захоронения осадка повышение Eh может препятствовать миграции вверх Мп, Fe, Р и, в восстановленных условиях в слоях погребенных осадков они образуют минеральные фазы: пиролюзит, родохрозит, сидерит и фосфат железа (вивианита(?)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, ключевым фактором удержания фосфора в донном осадке не позволяющим возвращаться ему в воды озера является избыток Fe, связующий Р в фосфат железа, величина Eh и жизнедеятельность бактерий. В виду отсутствия в донных отложениях Онежского озера минералов глин, способных удерживать прочно фосфат ионы на своей поверхности, фосфат железа является единственной аутигенной фазой, связывающей фосфор и локализуяющей его в донном осадке.

Выявлено, максимальные концентрации Cd, Sb, Pb, Р в кернах донных отложениях озера соответствуют временному интервалу максимального антропогенного вклада в их накоплении в озерной системе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проекта № 19-05-50014 и НИР Госзадания ИВПС КарНЦ РАН.

Рис.2. (а) Фото (СЭМ) дощатых микрокристаллов фосфата железа, сгруппированных в слаборасщепленные сноподобные агрегаты или мельчайших микрокристалликов слагающих зеленые слойки в гомогенных илах, представленных скелетами диатомовых, зернами кварца, полевых шпатов, железистых иллитом и хлоритом, мусковитом: (б) - Фото сложной структуры, представленной эндофуллеренами, ребра которых выполнены терригенным материалом с агрегатами фосфата железа из ярко зеленого слоя поляризационного анализа микроскопа Olympus BHSМ

ЛИТЕРАТУРА

1. Белкина Н.А. Фосфор в донных отложениях Онежского озера // Известия Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена. СПб. – 2015. – № 173. – С. 97-109
2. Бискэ Г. С., Лак Г. Ц., Лукашов А. Д. и др. Строение и история котловины Онежского озера. Петрозаводск: 1971. – 74 с
3. Новоселов А.А., Малых А.Г. Особенности минерального состава донного сапропелевого осадка озера Грязное (юг Тюменской области) // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 12-1. – С. 194-199
4. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2011. – 431 с.
5. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л.В. Глушанин и др. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. – 2011. – 431 с.;
6. Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Количественные закономерности строения и состава осадочных толщ Восточно-Европейской платформы и Русской плиты и их место в ряду древних платформ мира // Литология и полез. ископаемые. – 1996. – № 5. – с. 451–475.
7. Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. – М.: ГЕОС. – 2007. – 248 с.
8. Сжогина Л. А., Кульвеллис Ю. В., Лебедев В. Т., Седов В. П. Агрегация содержащих железо фуллеренов в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88 (12). – с. 124 - 129
9. Субетто Д.А. Донные отложения озер: палеолимнологические реконструкции. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. – 2009. – 343 с.
10. Холодов В.Н., Недумов Р.И., Голубовская Е.В. Фациальные типы осадочных железорудных месторождений и их геохимические особенности Сообщение 1. Фациальные группы осадочных руд, их литология и генезис // Литология и полез. ископаемые. – 2012. – № 6. – С. 503–531.
11. Appleby P.G., Oldfield F., Thomson R., Huttunen P. ^{210}Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland // Nature. – 1979. – 280. – p.53-55.
12. Frost Ray L., Matt L. Weier, Wayde Martens, J. Theo Klopogge, Zhe Ding Dehydration of synthetic and natural vivianite // Thermochimica Acta. – 2003. – 401. – p. 121–130
13. Gavshin, V.M., Shcherbov, N.L., Mel'gunov, M.S., Strakhovenko, V.D., Bobrov, V.A., Tsibul'chik, V.M. ^{137}Cs and ^{210}Pb in lacustrine sediments of Stepnoi Altai as indicators of the dynamics of man-induced changes in geochemical background throughout the 20th century. // Russian Geology and Geophysics. – 1999. – 40 (9). – p.1308–1319.
14. Strakhovenko V., Subetto D., Ovdina E., Danilenko I., Belkina N., Efremenko N., Maslov A. Mineralogical and Geochemical composition of Late Holocene bottom sediments of Lake Onego // J. of Great Lakes Research, 2020 (in press). On-line 27/02/2020 <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2020.02.007>