Особенности распределения металлов (Fe, Mn, Al, Cu, Zn и Cr) в водной взвеси Онежского озера

Ефременко Н.А.

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

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*

Кулик Н.В.

*Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук»
Институт Водных Проблем Севера КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия, Email: nadiet11@rambler.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*

АННОТАЦИЯ: В работе представлено изучение химического состава воды и вещественного состава взвешенного вещества Онежского озера. Исследованы формы миграции металлов и минералогический состав озерных взвесей. Выявлена неравномерность распределения взвешенного вещества, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Cr и форм их миграции по акватории озера.

Features of the distribution of metals (Fe, Mn, Al, Cu, Zn and Cr) in the suspended matter of lake Onego

Efremenko N.A.

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the RAS, Aleksander Nevsky st., 50, Petrozavodsk, 185030, Russia, Email: efremna@mail.ru

Strakhovenko V.D.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS, Ac. Koptyuga ave., 3, Novosibirsk, 630090, Russia, Email: strahova@igm.nsc.ru

Kulik N.V.

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the RAS, Aleksander Nevsky st., 50, Petrozavodsk, 185030, Russia, Email: nadiet11@rambler.ru

Belkina N.A.

Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Centre of the RAS, Aleksander Nevsky st., 50, Petrozavodsk, 185030, Russia, Email: bel110863@mail.ru

ANNOTATION: The paper presents the study of the chemical composition of water and the material composition of suspended matter of lake Onego. The forms of migration of metals and the mineralogical composition of lake suspensions are studied. The uneven distribution of suspended matter, Fe, Mn, Al, Cu, Zn, CR and forms of their migration across the lake area was revealed.

ВВЕДЕНИЕ

В свете современных представлений о седиментогенезе невозможно рассматривать процессы, происходящие в озерных экосистемах без учета потоков осадочного вещества, поступающего в донные отложения, включая особенности миграции и вещественный состав взвешенного вещества в природных водах. Состав водной взвеси, ее концентрация и распределение в озере определяется поступлением растворенных и взвешенных веществ от различных источников (речной сток, атмосферные

выпадения, эоловые поступления, подземные воды, точечные антропогенные источники) и их трансформацией в водной толще, связанной с гидродинамическими, химическими и биологическими процессами в водоеме. Целью настоящей работы являлось изучение вещественного состава водной взвеси Онежского озера.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Площадь водосборного бассейна Онежского озера составляет 53100 км³. Основная роль в формировании состава воды озера принадле-

жит речному стоку. На его долю приходится 91% от общего поступления растворенного и 65% взвешенного вещества [1]. Речной сток формируется при физическом и химическом выветривании осадочных и кристаллических пород, а также почв водосборной территории. Северная часть водосбора озера сложена трудно растворимыми кристаллическими породами архейско-протерозойского Балтийского щита, перекрытыми четвертичными отложениями небольшой мощности (7-10 м). В южной части бассейна распространены породы осадочного чехла Русской платформы, сложенного породами верхнего девона и нижнего карбона. Толщина четвертичных отложений вдоль западного и южного побережий Онежского озера достигает 130-150 м [2]. Среди почв водосборного бассейна озера наиболее распространены подзолистые почвы иллювиально-железистого и иллювиально-гумусового-железистого типа, что обеспечивает высокую миграционную способность гумуса и железа, в результате взаимодействия которых образуются хорошо растворимые в воде и устойчивые к окислению и коагуляции комплексы [5].

Воды Онежского озера относятся к гидрокарбонатному классу группы Са и характеризуются малой минерализацией (32-45 мг/л). Озеро является олиготрофным водоемом, крупные заливы (Петрозаводская и Кондопожская губы), подверженные антропогенному влиянию имеют мезотрофный статус [3].

Водные образцы были отобраны в сентябре 2019 года по всей акватории Онежского озера, включая Петрозаводскую, Кондопожскую, Уницкую, Лижемскую, Великую губы, Повенецкий и Заонежский заливы, центральную и южную часть озера.

Выбор горизонта отбора водных проб осуществлялся после нефелометрического зондирования с помощью

мультипараметрического зонда CTD-90 MSea&Sun Technology на глубинах с наибольшим светорассеянием, что является признаком повышенного содержания взвешенного вещества. Для отбора водных проб использовали батометр. Весь объем воды в батометре (высота 1 м) последовательно делился по вертикали на 7 водных образцов объемом по 1 л. Взвесь выделяли "in situ" методом вакуумной фильтрации с использованием специально подготовленных заранее взвешенных мембранных фильтров с диаметром пор 0.45 мкм. Фильтры со взвесью помещались в чашки Петри. Фильтраты воды консервировались концентрированной азотной кислотой из расчета 1 мл кислоты на 100 мл пробы для последующего определения в них металлов и микроэлементов. Химические

анализы водных проб и водной взвеси осуществлялись в лабораториях палеоолиминологии, гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН на научном оборудовании ЦКП КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) и в аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Концентрация взвешенного вещества определялась согласно ПНД Ф 14.1:2.4.254-2009 [4]. Для определения содержания металлов взвесь вместе с фильтром переводилась в жидкую фазу в результате обработки концентрированной азотной кислотой в системе микроволнового разложения Speedwave four. Металлы анализировали атомно-абсорбционным (АА6800, Шимадзу) и ICP-MS (Agilent 7500a) - методами. Изучение морфологии, фазового и химического состава взвеси осуществлялся с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA 3 TESCAN.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химического анализа озерных водных проб на содержание металлов и микрокомпонентов показали более высокие их концентрации в придонном горизонте. Уровни содержания Fe, Mn и Zn в воде Онежского озера находятся намного ниже региональных фоновых величин для Республики Карелия [1]. Они также остаются ниже концентраций, наблюдаемых во всех источниках, влияющих на формирование химического состава воды, что может быть связано с процессами трансформации металлов в водной толще и с их захоронением в донных отложениях. Среди заливов выделяются Петрозаводская и Кондопожская губы, где наблюдается повышенное содержание Fe, Mn и Zn. Концентрации Cu, Pb и Ni в воде Онежского озера по полученным данным находятся на том же уровне, что и в речных водах и атмосферных осадках [1].

Изучение форм миграции показало, что Mn и Al в основном существуют во взвешенной форме, а Cu Ni – в растворенной. Соотношение взвешенной и растворенной форм для железа и цинка изменяется в зависимости от района озера, взвешенная форма преобладает преимущественно в заливах, подверженных антропогенной нагрузке (рис.1).

На большей части акватории Онежского озера концентрация взвешенных веществ колеблется от 0,4 до 1,9 мг/л (в среднем – 0,7 мг/л), за исключением Кондопожской и Петрозаводской губ (22 мг/л и 1,4 мг/л, соответственно). Наибольшее содержание взвешенного вещества наблюдается в придонных горизонтах. Терригенная составляющая взвеси на фильтрах из разных частей озера имеет сходный состав:

представлена обломками крупных и мелких зерен кварца, полевых шпатов, мусковита, хлорита (в составе которых соотношение $Fe \approx Mg$) и многочисленных мелких зерен акцессорных минералов (магнетита, рутила, титанита, гематита, апатита, циркона, монацита и др.) (рис. 2). Важно отметить, что основную массу вещества на фильтрах во всех районах озера составляют скелеты диатомовых водорослей (рис. 3).

Рис. 1. Соотношение концентраций взвешенной (C_1) и растворенной (C_2) форм металлов

Рис. 2. Фото фильтра S3, выполненное с помощью СЭМ: 1 – крупное чешуйчатое выделение хлорита $Fe \approx Mg$ (клинохлора); 2 – спутановолокнистое тонкоигольчатое выделение гидроокислов Fe

Рис. 3. Фото фильтра C4, выполненное с помощью СЭМ: 1 – крупное и мелкие выделения скелетов диатомовых

В химическом составе их скелетов практически всегда присутствуют примеси Al и Fe до 1,5%, что хорошо согласуется с литературными данными для состава диатомовых северных территорий. Согласно СЭМ, интересные данные по-

лучены на станциях B1 и L1811, расположенных в Большом и Малом Онего. В составе терригенного материала, представленного в слипении с листоватыми выделениями мусковита и гематита, присутствуют зерна неправильной формы оксида Cu и Zn, с резким преобладанием в составе Zn в L1811 (рис. 4).

Рис. 4. Фото фильтра L11 (СЭМ): 1 – крупное выделение неправильной формы оксидов Cu, Zn; 2 – удлиненное зерно кальцита

При химическом анализе взвеси этих фильтров повышенных концентраций Cu и Zn относительно других фильтров не выявлено (табл.1).

Таблица 1. Содержание металлов во взвеси Онежского озера, %

Район озера	Al	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr
Повенецкий залив W5	1,1	2,1	0,22	0,02	0,02	0,02
Заонежский залив N1	1,4	3,9	0,72	0,02	0,02	0,02
Малое Онего L1811	1,9	4,5	0,39	0,03	0,04	0,04
Лижемская губа GL3	4,3	8,2	0,92	0,07	0,17	0,09
Уницкая губа GU4	3,1	4,6	0,58	0,05	0,12	0,08
Южное S3	4,7	11	0,74	0,13	0,15	0,11
Онего S1	5,1	10	0,76	0,07	0,23	0,10
Центральное C4	2,6	8,5	1,25	0,04	0,04	0,06
Онего C1	4,8	9,2	0,87	0,13	0,24	0,14
Большое Онего B1	2,5	7,6	0,70	0,04	0,04	0,05
Великая губа Gg	1,4	2,4	0,29	0,02	0,02	0,02
Кондопожская губа K6	1,3	4,5	0,55	0,01	0,01	0,01
Петрозаводская губа P2	3,1	12	1,31	0,07	0,27	0,07

Повышенные содержания меди и цинка наблюдались на С1, но фильтры этой станции на СЭМ не изучались. Так как в природе оксида Zn не встречается, это указывает на их техногенный источник. Повышенным содержанием Mn (1,3%) среди станций Центрального Онего выделяется С4, во взвеси которой обнаружены окислы Mn (рис.5).

Рис.5. Фото фильтра L11 (СЭМ): 1 – крупный обломок микроклина; 2 - выделение неправильной формы окислов Mn; 3 – изометричное зерно гидроокислов Fe; 4 - выделение неправильной формы хлорита.

Наибольшие концентрации железа во взвеси наблюдаются в районе Южного Онего, его содержание составляет в среднем 10,5 %. На фильтрах ст. S3 выделены гидроокислы Fe, которые вероятнее всего образованы из коллоидной взвеси уже в озере (рис. 2). В пробах, отобранных в Кондопожской губе, содержание Fe и Mn в водных пробах варьирует в значительных пределах от 0,3 до 3,4 мг/л и от 0,04 до 1,3 мг/л, соответственно. Основная концентрация элементов приходится на взвешенную форму. Концентрация непосредственно взвеси на станции К6 (центральный район, глубина 80 м) возрастает от верхнего отобранного слоя к нижнему от 2,0 до 140 мг/л, содержание Fe при этом во взвеси меняется незначительно от 3,9 до 5,3 %, Mn от 0,4 до 0,8%. Аналогичная картина нарастания концентрации взвешенного вещества от верхнего слоя к нижнему наблюдается и на станциях К50 (центральный район, глубина 35 м) и К3 (вершинная часть губы, глубина 15 м).

Для Петрозаводской губы нарастание концентрации взвешенного вещества по слоям и сама концентрация взвеси незначительны (0,4-2,5 мг/л), при этом наблюдается повышенное содержание Fe и Mn во взвеси на станции Р2 (12% и 1,3% соответственно), расположенной в 2 км от устья р. Шуя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение химического состава воды и взвешенного вещества Онежского озера показало, что содержание металлов и взвешенного вещества в водных пробах различных районов Онежского озера выше в придонном горизонте, и находятся намного ниже уровня региональных фоновых величин для Республики Карелия. Выявлено, что Mn и Al мигрируют во взвешенной форме, а Cu и Ni – в растворенной. Соотношение взвешенной и растворенной форм для Fe и Zn изменяется в зависимости от района озера, взвешенная форма преобладает преимущественно в заливах, подверженных антропогенной нагрузке (Петрозаводская и Кондопожская губы озера). Основную массу взвешенного вещества составляют скелеты диатомовых водорослей. Терригенная составляющая взвеси из разных частей озера имеет сходный состав: представлена обломками крупных и мелких зерен кварца, полевых шпатов, мусковита, хлорита (в составе которых соотношение $Fe \approx Mg$) и многочисленных мелких зерен акцессорных минералов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 19-05-50014 (изучение распределения металлов в водной взвеси Онежского озера), РНФ 19-17-00035 (особенности поведения металлов в воде Онежского озера) и темы НИР Госзадания ИВПС КарНЦ РАН (седиментационный режим водоема).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозовик П.А. Литофильные элементы и тяжелые металлы в Онежском озере: источники поступления, содержание и трансформация / П.А. Лозовик, Н.В. Кулик, Н.А. Ефременко // Труды Карельского научного центра Российской Академии наук. – 2020. – № 10.
2. Онежское озеро. Атлас / Отв. ред. Н.Н. Филатов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – 151 с.
3. Онежское озеро. Экологические проблемы / под ред. Н.Н. Филатова // Петрозаводск: КарНЦ РАН. – 1999. – 293 с.
4. ПНД Ф 14.1:2.4.254-09. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом (Издание 2017 года): утв. ФГБУ «ФЦАО» 15.12.2017. М., 2009, 2017. – 12 с.
5. Почвы Карелии. Справочное пособие / Р.М. Морозова [и др.]. – Петрозаводск: Карелия, 1981. – 192с.