

ПРОИСХОЖДЕНИЕ КАДМИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕК ГОРОДА ПЕТРОЗАВОДСКА: ТЕХНОГЕНЕЗ ИЛИ ПРИРОДА?

Проведение геохимических исследований природных экосистем в зоне влияния на них антропогенных факторов усложнено необходимостью разделять содержания исследуемых химических веществ и элементов на природные и техногенные составляющие. Маркерными объектами для изучения химического загрязнения техногенно-нарушенных территорий являются почвы и донные отложения (ДО) водных объектов (Jarva et al., 2009; Dauvalter et al., 2011). Формирование химического состава этих геологических формаций в первую очередь происходит под влиянием химического состава материнских (коренных или осадочных) пород исследуемой территории. Таким образом, для нормирования концентраций различных элементов в почвах и ДО условно-загрязненных районов используются фоновые концентрации этих же элементов на территориях (обычно близлежащих) с аналогичными геолого-геохимическими условиями.

В ранее проведенных исследованиях техногенных аномалий различных химических элементов в загрязненных ДО рек города Петрозаводска (Рыбаков, Слуковский, 2012; Слуковский, 2012; Слуковский, Бубнова, 2013) установлено повышенное содержание кадмия (Cd), известного своим негативным влиянием на живые организмы. Таким образом, цель данной работы – определить генезис этого металла в ДО рек Лососинки и Неглинки, опираясь на собственные и литературные данные по геохимическим, геологическим и экологическим исследованиям территории южной части Карелии.

В основу данной работы легли материалы, полученные автором в ходе полевых и лабораторных исследований в 2007, 2011 и 2012 гг. Пробы ДО рек Лососинки и Неглинки отбирались по опубликованным методикам (ГОСТ..., 1980; Методические..., 1982). Мультиэлементный химический анализ образцов проб проводился при помощи квадрупольного масс-спектрометра X-SERIES-2 с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). В данной работе представлены валовые концентрации Cd в различных гранулометрических фракциях ДО, а также концентрации подвижных форм исследуемого металла, определенных в кислотных вытяжках ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 4,8), подготовленных по стандартной методике (Ариниш-

кина, 1970). Контроль качества определения концентраций химических элементов проверялся по стандартному образцу ГСО 7126-94 – химический состав донного ила озера Байкал (БИЛ-1). Лабораторные исследования проводились на базе Института геологии Карельского научного центра РАН.

Кадмий (лат. Cadmium) – химический элемент II группы периодической системы Д. И. Менделеева с атомным номером 48. Известно лишь несколько очень редких кадмиевых минералов (гринокит CdS , отавит CdCO_3 , монтепонит CdO), в основном Cd накапливается в сульфидных рудах, в первую очередь в сфалерите (0,01–5,0%), особенно в маложелезистом, а также в галените (до 0,02%), халькопирите (до 0,12%), пирите (до 0,02%), блеклых рудах и станнине (до 0,2%). Извлекается Cd попутно при переработке свинцово-цинковых и медных руд. Общие мировые ресурсы кадмия оцениваются в 20 млн т, промышленные – в 600 тыс. т (Химическая..., 1990).

По данным (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989) содержание Cd в магматических и осадочных породах не превышает 0,3 мг/кг. Анализ мировых исследований, проведенных упомянутыми авторами, показал, что этот элемент концентрируется преимущественно в глинистых осадках и сланцах (табл. 1). Кларк Cd в земной коре, по данным А. П. Виноградова, равен 0,135 мг/кг (Перельман, 1989).

Т а б л и ц а 1

Содержание кадмия в главных типах горных пород (по: Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989)

Магматические породы	Cd, мг/кг	Осадочные породы	Cd, мг/кг
Ультраосновные	0,03–0,05	Глинистые осадки	0,30
Основные	0,13–0,22	Сланцы	0,22–0,30
Средние	0,13	Песчаники	0,05
Кислые	0,09–0,20	Известняки,	0,035
Кислые (вулканические)	0,05–0,20	доломиты	

По мнению авторов (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), содержание Cd в почвах выше фонового значения свидетельствует об антропогенном вкладе в содержание этого элемента в верхних слоях образований. Это же утверждение можно отнести и к донным

отложениям. К основным техногенным источникам поступления Cd в окружающую среду относятся горнорудные и металлургические предприятия, а также сточные воды. Кроме того, курение поставляет в окружающую среду ежегодно 6–11 т Cd (Геохимия..., 1990; Зилов, 2006).

Источниками поступления Cd в окружающую среду города Петрозаводска могут быть промышленные выбросы (как прошлые, так и нынешние), обуславливающие основную антропогенную нагрузку на природные экосистемы столицы Карелии. По данным снеговой съемки территории Петрозаводска (Климатические..., 2013), содержание Cd в атмосферном воздухе зимой 2010/2011 гг. варьировало от 0,008 до 0,404 мг/кг (в среднем – 0,092 мг/кг). По данным тех же авторов, концентрации Cd в почвенном покрове города колеблются в пределах от 0,07 до 2,92 мг/кг (медиана – 1,36 мг/кг). При этом, как отмечается в публикации, сравнение с местным фоном концентраций исследуемого металла в пределах города выявило средних и низкий уровень загрязнения почв кадмием.

Проведенный химический анализ проб ДО рек Лососинки и Неглинки (табл. 2) выявил превышение концентраций Cd (в ряде случаев значительное) над средними значениями этого металла в земной коре и минеральном горизонте почв Карелии. Наибольшие концентрации Cd в черте города отмечены в русловых отложениях р. Неглинки, в гранулометрическом составе которых преобладают мелко- и средnepесчаные фракции (Слуковский и др., 2012), а также в ДО краевой части зарегулированного участка р. Лосо-

синки («Фонтан»), где также распространены песчаные осадки. При этом в центральной части обозначенного участка «Фонтан», где из-за снижения скорости водного потока перед плотиной происходит увеличение накопления самых тонких фракций отложений (зона аккумуляции), концентрации металла варьируют от 2,01 до 3,98 мг/кг (медиана – 2,36). Аналогичная ситуация складывается с распределением Cd в осадках другого зарегулированного в городской черте участка Лососинки, расположенного в районе автомобильного моста по ул. Мерецкова. Понижение уровня воды в данном месте водотока летом 2011 г. позволило исследовать пойменные отложения реки: уровень концентраций Cd в изученных образцах ДО (Me = 2,88 мг/кг) близок к уровню содержания элемента в осадках участка «Фонтан». Однако в результате сравнения концентраций Cd двух указанных выборок по критерию Манна-Уитни было установлено, что выборки значимо различаются между собой: $U_{\text{эмп.}} < U_{\text{крит.}}$ ($p < 0,01$). Данный факт может свидетельствовать о высокой геохимической роли мелкопесчаных частиц ДО из русловых отложений в формировании пойменных осадков участка «ул. Мерецкова» в отличие от ДО из зоны аккумуляции участка «Фонтан». Кроме того, важно учитывать временной фактор, так как пробы отбирались в разные годы, однако ретроспективных данных о содержании Cd в воде р. Лососинки в литературе не обнаружилось, поэтому оценить динамику уровня загрязнения экосистемы городского водотока не представляется возможным.

Таблица 2
Концентрации Cd в ДО рек г. Петрозаводска

	Район/участок исследования	Год иссл-я	X_{cp}	X_{max}	X_{min}	Me	N
р. Неглинка	Город	2011	6,33	28,60	3,18	5,19	40
	Пригородная зона	2011	3,92	5,64	2,88	3,81	11
	Фон (лесная зона)	2012	1,87	2,25	1,41	1,96	9
р. Лососинка	Город («Фонтан», зона аккумуляции)	2007	2,42	3,98	2,01	2,36	30
	Город («Фонтан», зона эрозии)	2011	6,96	28,74	3,01	3,86	11
	Город («Мерецкова»)	2011	2,80	3,62	1,71	2,88	18
	Пригородная зона	2011	5,00	9,32	2,92	4,32	12
	Фон (лесная зона)	2012	16,25	21,77	9,51	17,48	3
Земная кора (Перельман, 1989)					0,14		
Почвы Карелии (Федорец, 2008)					1,03		

Несмотря на более низкие концентрации Cd в ДО зарегулированных участков р. Лососинки, где глинисто-алевритовые фракции осадка накапливаются интенсивнее, чем на участках рек с естественными условиями, ранее проведенные исследования русловых ДО городской части р. Неглинки (Слуковский, Бубнова, 2013) установили тесную связь между концентрацией элемента и гранулометрическим составом отложений. Коэффициент корреляции между концентрациями Cd в валовой фракции <2,0 мм и процентным содержанием фракции <0,1 мм равен 0,84 ($p < 0,05$) – высокий уровень тесноты связи. С другой стороны, корреляция содержания металла с более грубыми фракциями ДО оказалась отрицательной

($R_{Cd(0,25-0,5)} = -0,45$ и $R_{Cd(>0,5)} = -0,70$ при $p < 0,05$), что подтверждает представление о сорбционных способностях зерен тонких фракций речных ДО к накоплению на своей поверхности микроэлементов, в том числе ионов тяжелых металлов (Förstner, 1987; Songa et al., 2011). Но говорят ли приведенные факты об антропогенном происхождении Cd в ДО петрозаводских рек?

Из рис. 1 видно, что валовые концентрации Cd в русловых ДО р. Неглинки (фракция <0,1 мм), за исключением одного аномального значения, равномерно распределены от условно-фонового участка реки к устью. При этом концентрации подвижных (сорбционно-карбонатных) форм металла закономерно убывают в указанном направлении.

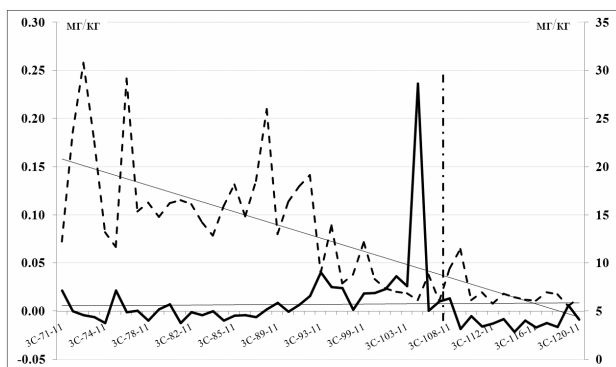


Рис. 1. Распределение концентраций Cd в ДО р. Неглинка в черте города и пригородной зоне:

сплошная линия – валовые концентрации металла, пунктирная – концентрации подвижных форм

Вклад концентраций подвижных форм Cd в валовое содержание в осадках р. Неглинка не превышает 6% (в среднем – 1,9). В ДО р. Лососинки процентный вклад содержания сорбционно-карбонатных форм исследуемого металла в валовую концентрацию варьирует от 0,8 до 13,2% (медиана – 4,7). В загрязненных донных илах р. Пахры (Московская обл.) эти показатели находятся в пределах 37,8 и 67,7% (в среднем – 57,8) (Янин, 2011), из чего можно сделать вывод либо о незначительном имеющемся загрязнении петрозаводских рек Cd, либо об иных формах нахождения металла (органических, гидроксидных) в изучаемых отложениях. Однако второе предположение не нашло подтверждения при исследовании корреляционных связей между валовыми концентрациями Cd и других элементов из группы тяжелых металлов. В отложениях Лососинки и Неглинка Cd не имеет тесной связи ни с одним из наиболее опасных с экологической точки зрения химических элементов (Рыбаков, Слуковский, 2012; Слуковский, 2012). Несмотря на это, концентрации подвижных форм Cd, наоборот, коррелируют с концентрациями других загрязнителей, поступающих в экосистемы исследуемых водотоков. Более того, при исследовании качественных характеристик макрозообентоса р. Неглинка была установлена значимая корреляционная связь между концентрациями подвижных форм Cd и видовым разнообразием по индексу Шеннона-Уивера бентофауны водотока (Слуковский, Полякова, 2012).

Сопоставление выборок концентраций Cd в ДО (только русловая фация) изучаемых рек представлены в табл. 3. Из полученных данных видно, что лишь между содержаниями Cd в русловых осадках городской и пригородной частей р. Неглинка существует статистически значимое различие. Во всех остальных рассмотренных случаях рассчитанные U-критерии выше критических значений, что говорит о едином уровне накопления Cd в исследованных участках рек – как городских, так и пригородных.

По данным (Федорец, 2008), среднее содержание Cd в почвах Карелии составляет 0,5 мг/кг, при этом в минеральных горизонтах почв это значение выше –

1,03 мг/кг. Интересно, что в горизонте ВС (44–100 см) поверхностно-подзолистых песчаных почв на флювиогляциальных отложениях концентрации Cd достигают 3,55 мг/кг. Однако происхождение выявленной аномалии авторами не объясняется. При этом в выше- и нижележащих слоях концентрации исследуемого металла равны 0,27 мг/кг и 0,46 мг/кг, соответственно.

Таблица 3

Сравнение концентраций Cd в различных выборках по U-критерию Манна-Уитни

Река (участок исследования)	Лососинка (пригородная зона)	Неглинка (город)	Неглинка (пригородная зона)
Лососинка («Фонтан», зона эрозии)	65 (38, 28*)	154 (147, 117*)	54,5 (34, 25*)
Лососинка (пригородная зона) Неглинка (город)	162 (163, 132*)	162 (163, 132*)	46,5 (38, 28*)
			49,5 (147, 117*)

Примечание. В таблице указаны значения расчетные $U_{эмп.}$ в скобках – $U_{крит.}$ (при $p < 0,05$ и $p < 0,01$ *).

Ответом на многие вопросы, поставленные в данной публикации, может стать находка, сделанная в районе Северо-Гирвасского рудопроявления (Кондопожский район, Южная Карелия) (рис. 2). Сотрудниками ИГ КарНЦ РАН О. Б. Лавровым и Л. В. Кулешевич при изучении пирит-кварц-карбонатных прожилков был обнаружен самородный кадмий в сростании с хлоритом, кварцем и карбонатом, что подтверждает природное происхождения находки (Лавров, Кулешевич, 2013). Минерал представляет из себя округлое зерно неправильной формы размером 200 × 360 мкм. Кроме того, в краевых частях и неоднородностях зерна выявлена тонкая пленка оксида кадмия – монтепонита (CdO). Интересно, что в геохимическом атласе «Почвы Карелии» указано, что небольшие участки повышенного накопления кадмия выявлены в минеральных горизонтах в районе г. Кондопоги, расположенного в 45 км к югу от Северо-Гирвасского рудопроявления (Федорец, 2008). Кроме того, концентрации Cd, превышающие местные фоновые значения для территории Карелии и установленные ПДК (в 4–7 раз), обнаружены в поверхностном слое почв Заонежья (Кондопожский район) (Чаженина, Кикеева, 2011). Таким образом, вполне возможно, что Cd-аномалии в четвертичных образованиях северо-западного побережья Онежского озера, являющихся основой для почв и донных отложений указанного района, – следствие переноса и перераспределения каменного материала во время движения ледника. Аллювиальные отложения молодых рек Карелии (особенно в верхнем течении) формируются за счет подстилающих их флювиогляциальных образований, поэтому химический состав последних и определяет формирование химического состава русловых осадков изученных водных объектов.

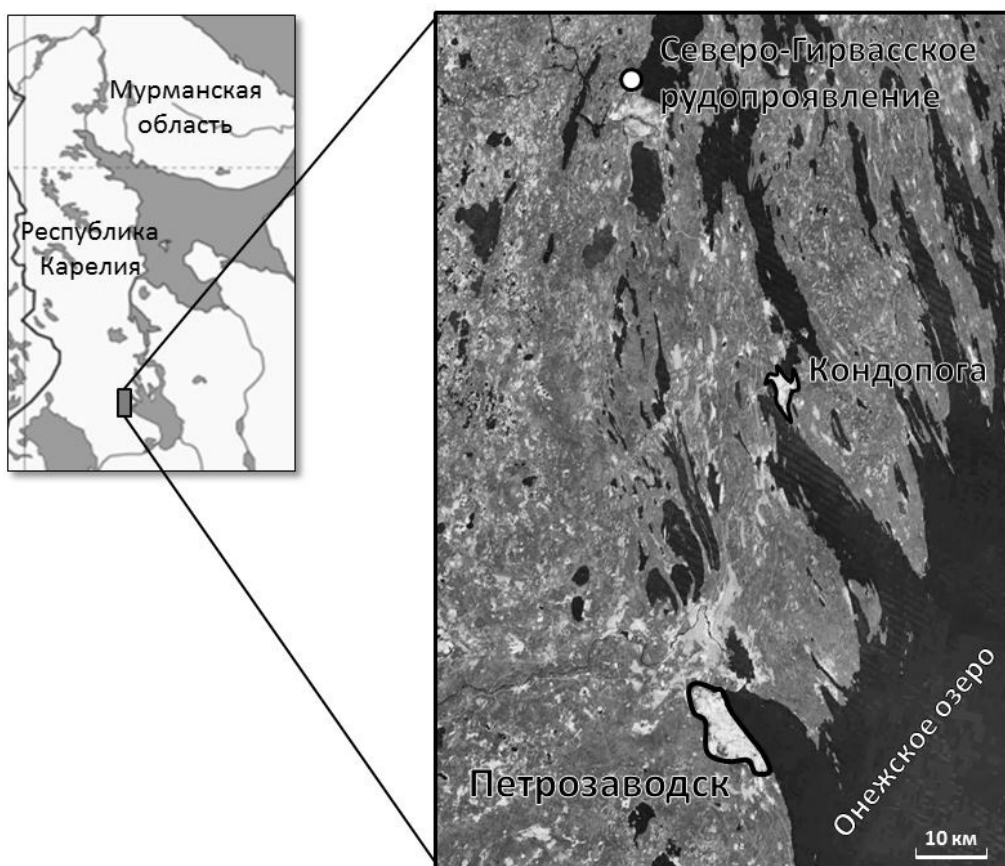


Рис. 2. Месторасположение находки самородного кадмия в Северо-Гирвасском рудопроявлении

Установлено, что содержание Cd в горизонте ВС поверхностно-подзолистых песчаных почв на флювиогляциальных отложениях (по: Федорец, 2008) не коррелирует с концентрациями цинка, который геохимически наиболее близок к Cd. Корреляционных связей между содержанием Cd и Zn в отложениях рек Лососинки и Неглинки (как городских, так и пригородных участков) также не обнаружено. Однако почти во всех исследованных образцах проб установлена значимая положительная корреляционная связь ($>0,8$ при $p < 0,05$) между кадмием, цирконом, гафнием. В ряде случаев значения Cd коррелируют с концентрациями титана, хрома, ванадия и редкоземельных элементов. Природу этих геохимических ассоциаций установить пока не удалось, при этом отсутствие взаимосвязи Cd с другими экологически опасными микроэлементами (никель, свинец, медь, цинк, вольфрам и др.) дает основание говорить о природном происхождении Cd в исследуемых водных объектах.

Против антропогенного происхождения Cd в речных отложениях свидетельствуют и те факты, что высокие концентрации одного из самых опасных канцерогенов не вызывают деградации видового разнообразия донной флоры (на примере диатомовых водорослей р. Лососинки) и донной фауны (на примере макрозообентоса р. Неглинки) (Слуковский, Полякова, 2012; Климатические..., 2013). При этом в

петрозаводских реках в телах олигохет, питающихся за счет поглощения донного грунта, было установлено содержание Cd, концентрации которого варьируют от 0,72 до 2,48 мг/кг. Скорее всего, в ДО исследованных рек Cd находится в кристаллической или силикатной формах, что обуславливает его слабую мобильность и, как следствие, слабую биологическую доступность.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно заключить следующее:

1. Концентрации Cd в ДО рек Лососинки и Неглинки превышают (в ряде случаев до двух порядков) содержание данного металла в земной коре и в верхних горизонтах почв территории Карелии. Техногенный вклад в накопление Cd в русловых отложениях городских водотоков происходит за счет выбросов промышленных предприятий Петрозаводска.

2. Донные отложения зарегулированных участков р. Лососинки, характеризующиеся высоким содержанием самых тонких фракций, имеют более низкие концентрации Cd по сравнению с участками с естественным русловым режимом, где накапливаются песчаные отложения. При этом установлено, что в ДО городской части р. Неглинки самые высокие концентрации металла приурочены к глинисто-алевритопесчаной фракции осадков.

3. Аномально высокие концентрации Cd (до 28,74 мг/кг), скорее всего, генетически связаны с ми-

нералами самородного кадмия, найденного в 90 км к северу от г. Петрозаводска, и экзарационной деятельностью ледника на северо-западном побережье Онежского озера.

4. Природное происхождение Cd (в кристаллической или силикатной форме) подтверждается отсутствием негативного воздействия на видовое разнообразие

растений и животных, населяющих воды и донные отложения рек г. Петрозаводска. Поэтому в дальнейших работах по изучению химического состава ДО Лососинки и Неглинки следует с осторожностью относиться к высоким (по отношению к фону для территории Карелии) концентрациям Cd, указывая на его экологическую опасность.

ЛИТЕРАТУРА

Ариушикина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970. 373 с.

ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Пер. с англ. М., 1989. 439 с.

Климатические и геохимические аспекты формирования экологических рисков в Республике Карелия / Д. С. Рыбаков и др. СПб., 2013. 130 с.

Лавров О. Б., Кулешевич Л. В. Самородный кадмий Северо-Гирвасского рудопоявления (Центральная Карелия) // Записки Российского минералогического общества. 2013. № 1. С. 64–74.

Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. М., 1982. 74 с.

Перельман А. И. Геохимия. М., 1989. 528 с.

Рыбаков Д. С., Слуковский З. И. Геохимические особенности загрязнения донных осадков зарегулированной городской реки // Учен. зап. Петрозаводского гос. ун-та. 2012. № 4 (125). С. 67–73.

Слуковский З. И. Свинец, кадмий, цинк в донных отложениях р. Неглинки // Науки о земле: задачи молодых. Материалы 64-й науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Петрозаводск, 2012. С. 64–69.

Слуковский З. И., Бубнова Т. П. Химический состав фракции <0,1 мм отложений реки Неглинки – индикатор загрязнения городского водотока // Учен. зап. Петрозаводского гос. ун-та. 2013. № 4 (133). С. 50–56.

Слуковский З. И., Полякова Т. Н. Макрозообентос реки Неглинки и его связь с химическим составом донных

отложений водоема // Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии: Материалы XXIII молодежной науч. конф., посвящ. памяти чл.-корр. АН СССР К. О. Кратца. Петрозаводск, 2012. С. 89–91.

Федорец Н. Г. Почвы Карелии: геохимический атлас. М., 2008. 47 с.

Химическая энциклопедия. Т. 2. М., 1990. 671 с.

Чаженгина С. Ю., Кикеева А. В. Влияние природных особенностей и техногенных разработок шунгитовых пород на состав и свойства почв // Материалы 2-й междунар. науч.-практ. конф. «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы». Воронеж, 2011. С. 207–209.

Янин Е. П. Формы нахождения кадмия в техногенных илах реки Пахры и оценка его миграционных способностей // География и природные ресурсы. 2011. № 1. С. 42–46.

Dauvalter V., Kashulin V., Sandimirov S. et al. Chemical composition of lake sediments along a pollution gradient in a Subarctic watercourse // Journal of Environmental Science and Health, part A. 2011. N 46. P. 1020–1033.

Förstner U. Sediment-associated contaminants – an overview of scientific bases for developing remedial options // Hydrobiologia. 1987. Vol. 149. P. 221–246.

Jarva J., Tarvainen T., Lintinen P., Reinikainen J. Chemical characterization of metal-contaminated soil in two study areas in Finland // Water, Air and Soil Pollution. 2009. N 198. P. 373–391.

Songa Y., Ji J., Yang Z. et al. Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River // Catena. 2011. N 85. P. 73–81.