

На правах рукописи



Малов Виктор Игоревич

Геохимия и минералогия компонентов системы Онежского озера

1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков
полезных ископаемых

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических
наук

Новосибирск, 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

Научный руководитель: **Страховенко Вера Дмитриевна**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии благородных и редких элементов ФГБУН Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск).

Официальные оппоненты: 1) **Федотов Андрей Петрович**, доктор геолого-минералогических наук, директор ФГБУН Лимнологического института СО РАН (г. Иркутск).

2) **Михайлик Павел Евгеньевич**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории региональной геологии и тектоники ФГБУН Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук (г. Миасс).

Защита состоится «05» февраля 2025 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.050.02, созданного на базе ФГБУН ИГМ СО РАН, в конференц-зале.

Отзыв в одном экземпляре, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3, Гаськовой О.Л. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61 e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН ИГМ СО РАН https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/malov/dis-Malov.pdf.

Автореферат разослан «27» декабря 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геол.-минер. наук

О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Актуальность темы исследования.

Актуальность изучения Онежского озера базируется на сохранившейся в донных отложениях информации об эволюции экосистемы озера от плейстоцена до современных времен, изучение которых позволит проследить изменение условий озерного седиментогенеза от ледникового периода до антропогена.

Изучение факторов, влияющих на формирование системы Онежского озера и понимание механизмов потоков вещества и энергии посредством изучения осадочного вещества, обеспечит формирование детальной модели процесса литогенеза Онежского озера. Данная модель может быть использована в изучении других уникальных водных объектов, а также может лечь в разработку основ рационального природопользования Онежского озера.

Степень разработанности темы исследования.

Геологическое строение и эволюция Онежского озера и его водосборного бассейна обсуждаются во многих публикациях (Бискэ и др., 1971; Бабак и др., 1979; Saarnisto and Saarinen, 2001; Шелехова и др., 2005; Демидов, 2006; Субетто, 2009; Subetto et al., 2017; Hang et al., 2019 и др.).

Геохимический состав донных отложений Онежского озера детально изучалась с 1960 годов, с создания отдела водных проблем КФАН СССР (ныне Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН). Результатом этих исследований является серия научных статей, материал которых вошел в коллективные монографии (Экосистема..., 1990; Онежское..., 1999; Биоресурсы..., 2008; Онежская ..., 2011; Крупнейшие..., 2015)

В тоже время, знание минералогического состава донных отложений Онежского озера имеет фрагментарный характер и в основном базируется на аналитических данных в основном полученных в 70 – 80 годах, и охватывают лишь горизонты верхнего голоцена и отдельные районы озера (Биске, 1971; Квасов и др., 1976, Демидов, 2006. Семенович, 1973, Поляков, 1973; Поляков и Родькина, 1981; Васильева и Фрейндлинг, 1985 и др.).

Изучение взвеси в воде Онежского озера ограничивалось количественными оценками поступления химических элементов и, в редких случаях, сопровождалось другими аналитическими работами в рамках гидрохимических и экологических исследований (Румянцев, 1972; Помазовский и др., 1981; Пирожкова, 1985; Лифшиц, 1988; Лозовик и Ефремов, 2017; Лозовик и др., 2020).

Современные исследования донных осадков Онежского озера и взвеси проводились в рамках лимнологических исследований, целью которых являлась оценка состояния экосистемы под влиянием антропогенных факторов (Белкина, 2011; Бородулина, 2011; Белкина и др., 2016; Субетто и др., 2016; Игнатов и др., 2017; Лозовик и Ефремов 2017; Бородулина и др., 2019; Лозовик и др. 2020; и др.).

Таким образом, комплексных работ по совместному изучению минералогического геохимического состава донных отложений и взвеси на всей акватории Онежского озера ранее не проводилось.

Объект исследования – Онежское озеро.

Предмет исследования – вода, взвешенное вещество, донные отложения Онежского озера.

Цель работы: комплексная оценка характеристик процесса современного литогенеза Онежского озера на основе геохимических и минералогических исследований.

Задачи:

1) определить вещественный состав осадочного вещества в воде и донных отложениях системы Онежского озера;

2) определить уровень содержания и характер латерального и вертикального распределения макро- и микроэлементов в донных отложениях Онежского озера;

3) определить уровень содержания и характер латерального распределения макро- и микроэлементов в осадочном веществе в воде Онежского озера;

4) оценить скорости осадконакопления в разных районах акватории Онежского озера, на базе метода радиометрического датирования с использованием неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$ в сопоставлении с распределением радионуклида ^{137}Cs в донных осадках по реперным точкам;

5) выявить закономерности распределения потенциально токсичных элементов (на примере ртути) в системе вода-взвешенное вещество-донные отложения.

Фактический материал и методы исследования.

В ходе полевых работ с 2016 по 2022 г. отобрано: 2 керна донных отложений длиной до 10 м; 93 колонки донных отложений длиной до 3 м (в сумме 836 проб донных отложений); 24 седиментационных ловушки (которые включали осадочный материал (24 пробы), воду (24 пробы) и фильтры (24 проб)), 36 проб воды Онежского озера и взвеси из нее (36 проб). Отбор материала проводился с борта НИС «Эколог» при помощи ряда пробоотборников: батометр «Limnos» (Limnos Ltd., Финляндия), батометр Рутера RT (Hydrometpribor, Латвия), стратометр Алексона, трубка «ГОИН ТГ-1», стратометр «Limnos», ударная грунтовая трубка, упрощенный и модернизированный вариант седиментационной ловушки УСЛ–100 (ИВПС КарНЦ РАН). Также отбор керна проводился при помощи поршневого устройства для отбора колонок донных отложений UWITEC.

Отобранный материал изучался аналитическими методами: методом атомно-абсорбционной спектроскопии «Solaar M6» (Thermo Electron, США), «РА-915М» (Люмэкс, Россия) с приставкой «РП-91С» (Люмэкс, Россия); методом «холодного пара» атомно-адсорбционной спектроскопии (Perkin Elmer 3030В (США); рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (силикатный) «ARL-9900-XP» (Applied Research Laboratories, США); методом рентгеновской дифрактометрии «ARLX'TRA» (излучение $\text{CuK}\alpha$) (Thermo Fisher Scientific (Ecuublens) SARL, Швейцария); методом рамановской спектроскопии Horiba LabRamHR800 (Labspec 5); сканирующей электронной микроскопией «TESCAN MIRA3» (Tescan, Чехия); методом полупроводниковой гамма-спектроскопии («EURYSIS MEASURES», Франция).

Автором принято непосредственное участие в экспедиционных работах и отборе материала, дальнейшей пробоподготовке для аналитических методов исследования. Автор самостоятельно изучал материалы на сканирующем электронном микроскопе, принимал активное участие в обработке полученных аналитических данных, подготовке и публикации результатов в научных журналах.

Исследования, выполнялись в ходе работы по грантам РФФ 24-17-00206, 18-17-00176 и 18-17-00176П и РФФИ 19-05-50014_микромир.

Положения, выносимые на защиту:

1) В результате диагенеза на редокс-границе в голоценовых донных отложениях Онежского озера, выраженного в перераспределении ряда элементов (Fe, Mn, Ba, P, Cd, Ni, Zn, Mo и Hg) образуются аутигенные минералы двух парагенетических ассоциаций: пиролюзит, бернессит, голландит, гетит разной степени кристалличности в окислительном диагенезе; вивианит, родохрозит, сидерит в восстановительном диагенезе.

2) Осадочное вещество Онежского озера достигает дна без существенных изменений и представлено минералами терригенной фракции, биогенной составляющей, а также частицами антропогенного происхождения. Отличия в вещественном составе заключаются в доле биогенной составляющей (в 2-3 раза выше в поступающем осадочном веществе) и в катионном составе иллита и хлорита (в донных отложениях появляются аутигенные Fe-иллиты и хлориты). Скорость седиментации варьирует как по акватории Онежского озера, так и в пределах одного района от 0,03 см/год до 0,14 см/год.

3) Общее содержание ртути в воде Онежского озера в среднем составляет $0,32 \pm 0,07$ мкг/л. Увеличение содержания ртути в донных отложениях вверх по разрезу незначительно в среднем от $0,041 \pm 0,001$ мкг/г до $0,067 \pm 0,003$ мкг/г обусловлено миграцией Hg и ее переотложением на геохимическом барьере совместно с Fe и Mn и антропогенным загрязнением. Преобладающая форма нахождения ртути в воде - раствор+коллоид.

Научная новизна.

Впервые получены данные по минеральному и геохимическому составу всего разреза четвертичных отложений, слагающих котловину Онежского озера.

Установлено, что для голоценовых отложений Онежского озера важную роль в распределении химических элементов играют процессы диагенеза, которые проявляются в перераспределении ряда элементов и формировании аутигенных минералов.

Детальное изучение всех этапов формирования донного осадка из осадочного материала, поступающего из разных источников в озеро, впервые позволило установить факторы, отвечающие за состав минеральных ассоциаций донных отложений, и проследить изменение вещественного состава в процессе осаждения.

Практическая и теоретическая значимость работы.

Новые данные о минералогическом составе донного осадка Онежского озера, особенно о формировании вивианита ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$) в значительных количествах, как основного «контейнера», изымающего и захороняющего фосфор в них, позволяют в будущем выстроить модели эвтрофикации Онежского озера, что необходимо учитывать при разработке рационального подхода в рыбохозяйственной деятельности, которая является ключевым моментом доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации.

Показано отсутствие влияния дигенетических изменений на вертикальное распределение $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$ и ^{137}Cs в донных отложениях. Это позволяет другим исследователям уверенно использовать метод радиометрического датирования с использованием неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{атм}}$ в сопоставлении с распределением

радионуклида ^{137}Cs в донных осадках по реперным точкам для отложений, подвергающихся диагенетическим изменениям.

Соответствие результатов работы научным специальностям.

Результаты работы соответствуют пунктам 3, 13, 19, 20 и 22 паспорта научной специальности 1.6.4 «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Апробация результатов и публикации. Полученные результаты были опубликованы в: 1 монографии, 4 статьях, которые вошли в международные реферативные базы данных ВАК, Web of Science и Scopus, 9 материалах конференций. Кроме того, результаты исследований были представлены устными и стендовыми докладами на 6 международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем работы. Текст работы представлен на 120 страницах, состоит из введения, шести глав, заключения и библиографического списка, включающего 149 наименований. Работа, кроме текста, включает в себя 8 таблиц, 63 рисунка.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность за руководство и поддержку в ходе выполнения исследования своему научному руководителю профессору, доктору геолого-минералогических наук, Вере Дмитриевне Страховенко.

Автор выражает признательность и благодарность преподавателям и сотрудникам Геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета.

Отдельно автор выражает благодарность следующим людям: Овдиной Е.А., Субетто Д.А., Белкиной Н. А., Ефременко Н. А., Кулик Н. В., Орлову А. В., Беляеву П. Ю., Потахину М. С., Рыбалко А. Е., Лазаревой Е.В., Букреевой Л.Н., Лудиной Г.С., Ивановой Л.Д., Мичуриной Л.П., Савиной О.А., Бадмаевой Ж.О., Маликову Ю.И., Густайтис М.А., Мягкой И.Н., Айриянц Е. В., Киселевой О. Н., Белянину Д. К., Жмодику С.М., Мельгунову М.С., Малову Г.И.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

В соответствии с последними актуальными данными (Subetto et al., 2020) дно озера слагают (снизу в верх): 1) ледниковые и флювиогляциальные отложения верхнего плейстоцена. Они состоят из крупного песка с галькой, глин с валунами и валунных суглинков; 2) выше находятся верхнеплейстоценовые лимногляциальные отложения Приледникового Онежского озера, представленные ленточными глинами, которые постепенно переходят в гомогенные глины; 3) выше с несогласием залегают голоценовые отложения Онежского озера.

В основу изучения особенностей химического состава исследуемых отложений положены различные петрохимические модули, широко применяемые в литохимической практике и используемые в генетических и классификационных целях. Данные модули характеризуют тенденции химического преобразования исходных материала в процессе седиментогенеза. А также указывают на климатические условия формирования осадочных пород. Гидролизатный модуль (ГМ) по (Юдович, 1981; Юдович и Кетрис, 2000) в основе своей отражает гипергенные процессы дифференциации вещества (выщелачивание и гидролиз). Железный модуль (ЖМ) косвенно может свидетельствовать о наличии или отсутствии пирокластики в осадках (Юдович и Кетрис, 2000) и о климатических условиях их формирования.

Для донных отложений, сформированных в плейстоцене характерны значения гидролизатного модуля (ГМ) в диапазоне от 0,05 до 0,49 и значениями железного модуля (ЖМ) от 0,27 до 0,47 (рис. 1) и относятся, согласно (Юдович и Кетрис, 2000), к силитам и сиаллитам.

Голоценовые донные отложения отличаются более высокими значениями ГМ и ЖМ. Значения ГМ варьируют от 0,27 до 1,47, ЖМ варьируют от 0,38 до 5,73, что позволяет относить голоценовые донные отложения к сиферлитам и гидролизатом.

Полученные различия литохимических характеристик плейстоценовых и голоценовых донных отложений объясняется тем, что плейстоценовые донные отложения формировались в нивальном типе седиментогенеза, для которого характерно преобладание механического выветривания. Формирование голоценовых донных отложений происходила в более гумидном климате, для которого характерно увеличение доли химического выветривания (рис. 1).

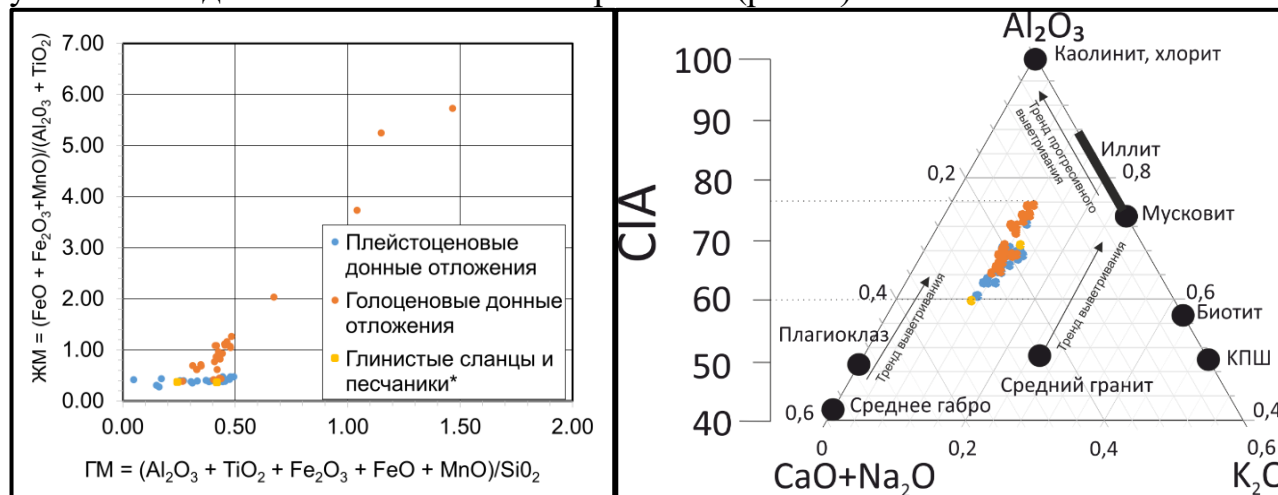


Рисунок 1. а) модульная диаграмма по (Юдович и Кетрис, 2000); б) диаграмма А-СN-К (Nesbitt and Young, 1982). * - по данным (Химическое строение земной..., 1990).

Сравнительный анализ вертикального распределения макро- и микроэлементов в донных отложениях показал, что для голоценовых отложений характерны более высокие концентрации Mn, Fe, Hg, P, Mo, Cd, относительно плейстоценовых отложений (рис. 2), что объясняется также переходом к гумидному типу литогенеза в голоцене.

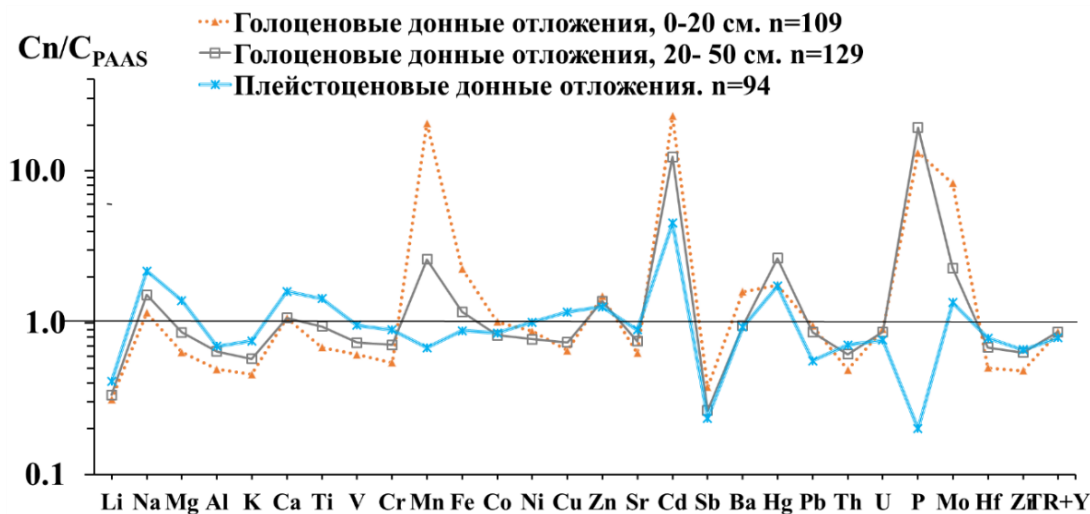


Рисунок 2. Среднее распределение содержаний элементов в донных отложениях, нормированное на PAAS (Тейлор и МакЛеннан, 1988). n- количество проб.

Схожесть спектров для голоценовых и плейстоценовых отложений по всем остальным элементам объясняется тем, преобладающий поступающий материал сохранил тот же вещественный состав, что подтверждается минералогическими исследованиями данной работы.

В более ранних работах установлено, что в верхней части голоценовых донных отложений Онежского озера существуют два типа стратификации, которые обусловлены глубиной нахождения редокс-границы в донных отложениях (Палеолимнология ..., 2022; Strakhovenko et al., 2018; Strakhovenko et al., 2020a; Strakhovenko et al., 2020b). Первый тип стратификации донных отложений характеризуется наличием мощной зоны (20-35 см), сложенной окисленным илом. Во втором типе окисленная часть представлена наилком, состоящим из частиц охристого или коричнево-красного цвета толщиной от 1 до 4-5 мм. Ниже окисленной части в обоих типах разрезов залегает гомогенный ил.

Детальный минералого-геохимический анализ верхней части голоценовых донных отложений (0-60 см) для двух типов стратификации показал, что химические элементы можно разделить на две группы по характеру вертикального распределения (рис. 3).

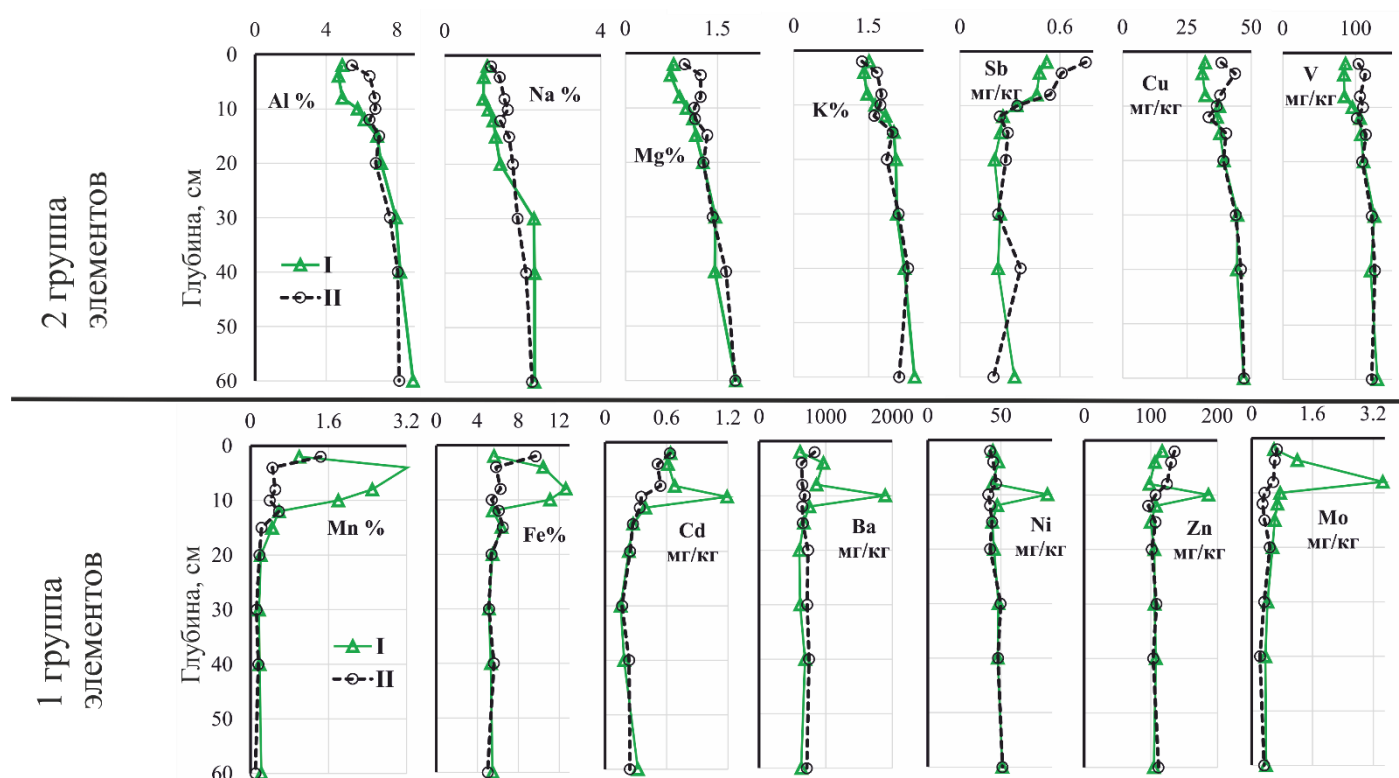


Рисунок 3. Вертикальное распределение элементов в колонках двух типов стратификации кернов донных отложений из Онежского озера (треугольный маркер – 1-й тип стратификации, круг – 2-й тип стратификации).

В первую группу входят Fe, Mn, которые формируют рудные слои на границе окислительно-восстановительных условий в первом типе стратификации донных отложений. С ними же сгруппированы Ba, P, Cd, Ni, Zn, Mo, которые сорбируются железомарганцевыми минеральными фазами, что подтверждается исследованиями СЭМ (рис. 4).

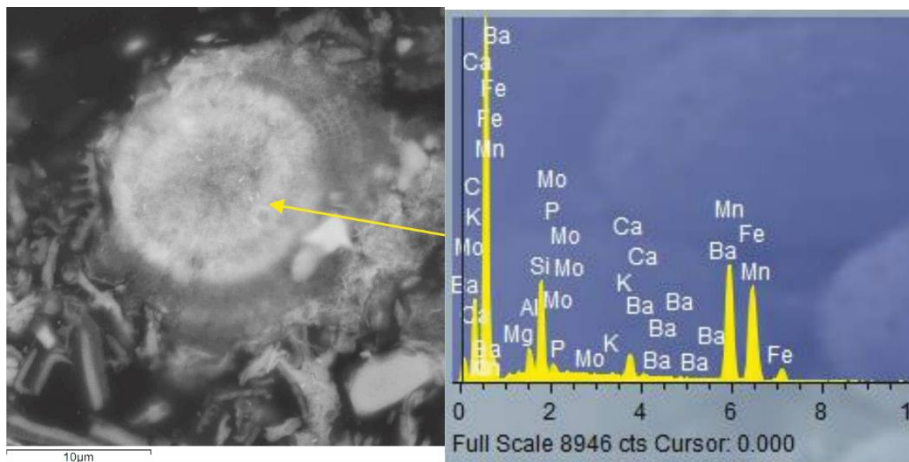


Рисунок 4. Маргенцевая микроконкреция и её состав.

К второй группе относятся остальные изученные элементы, для которых различия в вертикальном распределении в разрезах разных типов стратификации не выявлены.

Таким образом, характер вертикального распределения элементов регулируется двумя факторами: 1) гумидизацией климата, что приводит к

увеличению поступления таких элементов, как Mn, Fe, Hg, P, Mo, Cd в Онежское озеро в голоцене 2) диагенетическим преобразованием в голоценовых отложениях, что приводит к перераспределению Fe, Mn, Ba, P, Cd, Ni, Zn, Mo на окислительно-восстановительной границе в донных отложениях.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА.

Изученные верхнеплейстоценовые лимногляциальные отложения Приледникового Онежского озера представлены тремя пачками ленточных глин. Это ритмичные ленточные глины серого и серо-коричневого цвета с прослоями песка, которые разделяются на пачки по характеру слоистости и цвету (Subetto et al., 2020; Беляев и др., 2021).

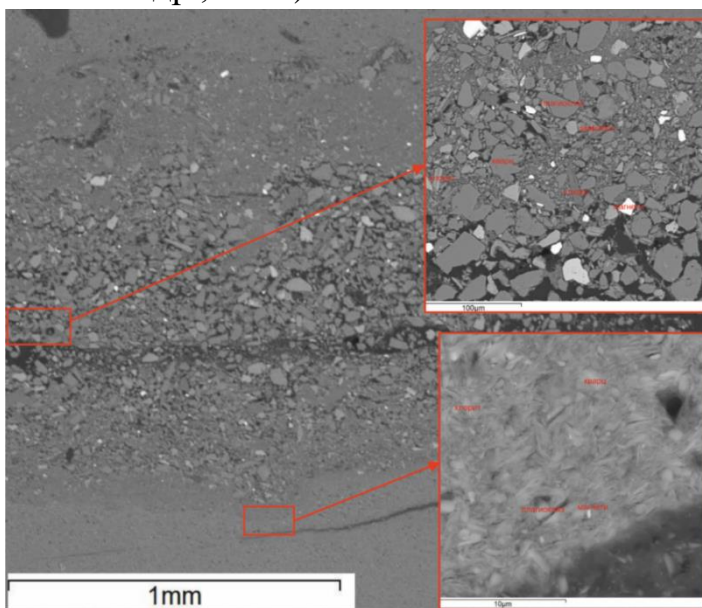


Рисунок 5. Серо-зеленый варв мощностью 10–15 мм грубообломочного и тонкого, алевро-пелитового материала.

Минеральный состав внутри слоев, слагающих варв подобен. Отличия заключаются в морфологии зерен и размерности внутри одного варва и между отдельными пачками варв. Это наблюдается на примере отдельного варва, изученного на электронном микроскопе (рис. 5). Мощность варва около 1 мм.

Плейстоценовые отложения состоят преимущественно из кварца, полевых шпатов, постоянно присутствуют пластинки мусковита, крупные и мелкие чешуйки хлорита, иллита, биотита (рис. 6). В меньших количествах установлен актинолит, эпидот, диопсид, эгирин, алмадин, каолинит. Различий в

минеральном составе между пачками ленточных глин не установлено.

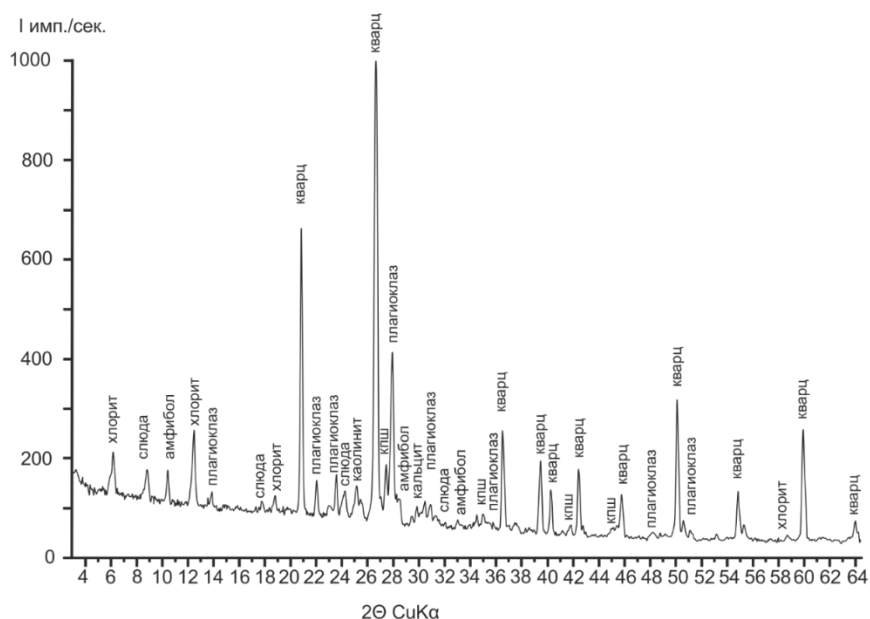


Рисунок 6. Рентгенограмма лимногляциальных отложений Онежского Приледникового озера (нижняя пачка).

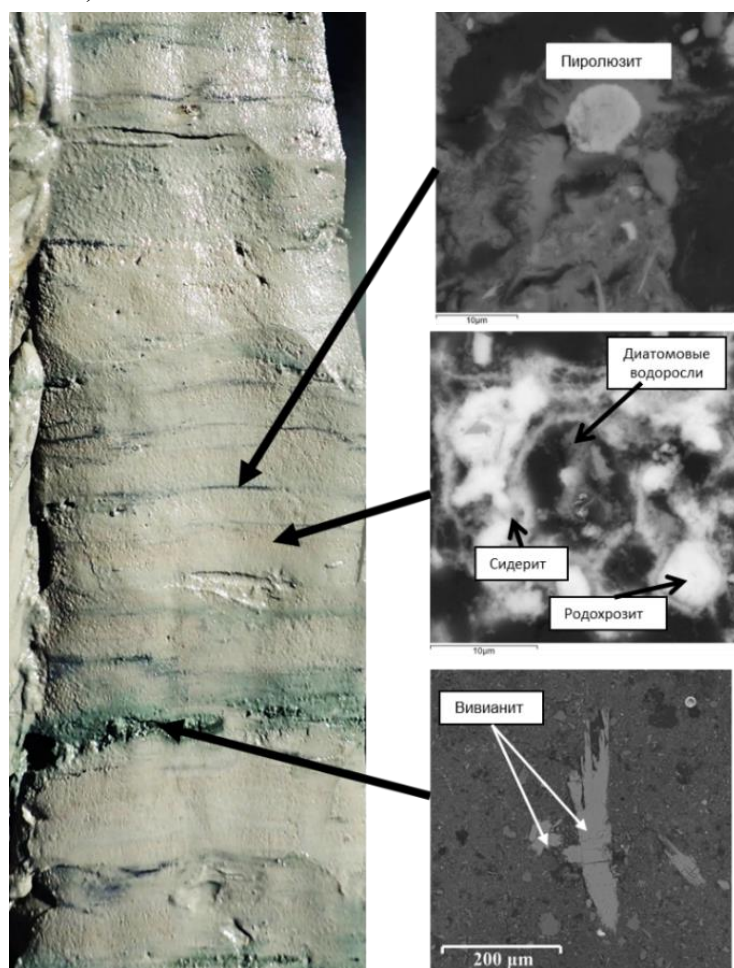


Рисунок 7. Прослои и стяжения аутигенных минералов в серо-зеленых гомогенных илах и фотографии аутигенных минералов.

Нижняя часть голоценовых отложений представлена коричневатосерым алевропелитом пластичным, гомогенным (гомогенные илы).

По всей длине керна гомогенных илов во всех скважинах отбора постоянно присутствуют тонкие слойки (0,5 мм – 1 см) и стяжения зеленого, черного и кремового цветов (рис. 7). Они характеризуются неравномерным распределением по глубине керна. Количество и распределение тонких слойков сильно отличается от керна к керну независимо от района акватории озера, глубины отбора керна.

Основными компонентами гомогенных илов являются минералы терригенной фракции (кварц, плагиоклаз Ab70-100, К-полевой шпат) пелитовой размерности, створки диатомовых водорослей, Fe-иллит и Fe-хлорит, мусковит, биотит. Пироксены, амфиболы, эпидот и акцессорные минералы, такие как рутил, ильменит, магнетит, титанит, циркон и гематит, встречаются в микроколичествах (рис. 8).

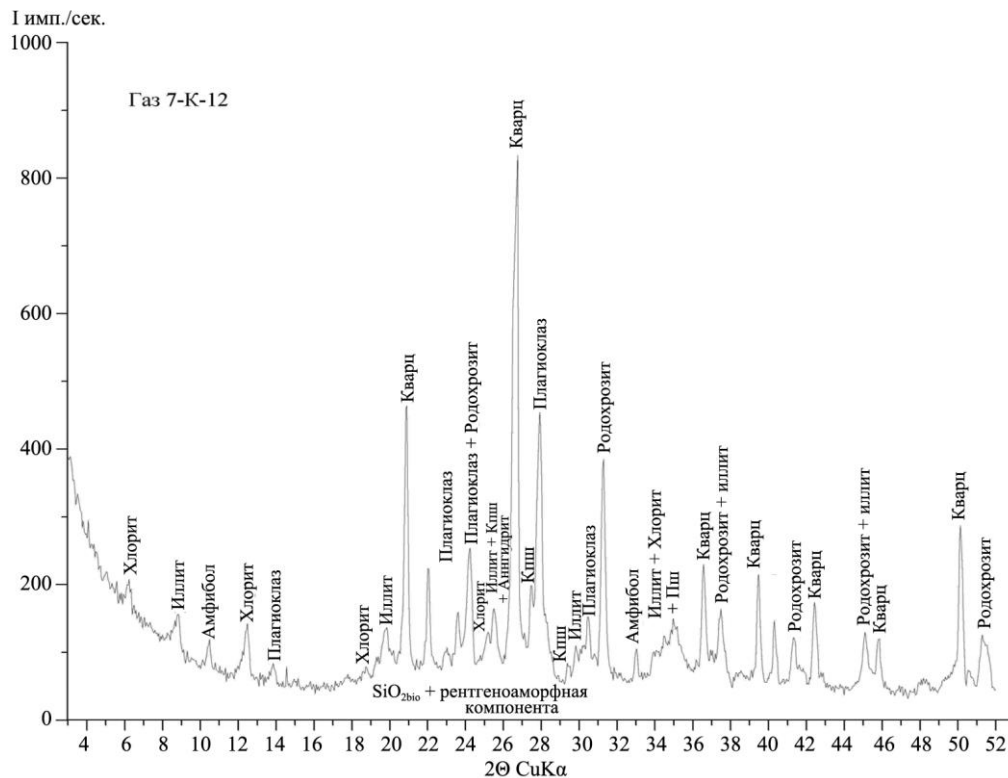


Рисунок 8. Рентгенограмма голоценовых озерных отложений Онежского озера (гомогенных илов)

Детальное изучение минерального состава отдельных слойков и стяжений позволило установить, что зеленые прослойки сложены вивианитом; черные - пиролюзитом, кремновые - родохрозитом и сидеритом (рис. 7).

В верхней части современных донных отложений Онежского озера существуют два типа стратификации. Первый тип характеризуется наличием мощной зоны сложенной окисленным илом. Во втором типе окисленная часть представлена наилком. Ниже окисленной части в обоих типах разрезов залегает гомогенный ил, который описан выше.

Окисленная часть преимущественно состоит из кварца, плагноклаза, калиевого полевого шпата, иллита, хлорита, гидроксидов Fe и Mn и аморфного кремнезема, слагающие панцири диатомовых водорослей (рис. 9).

В нижней части окисленного донного осадка в первом типе разрезов, располагается зональный рудный слой, который состоит из черной (марганцевый слой) и бурой (железистый слой) части (рис. 10).

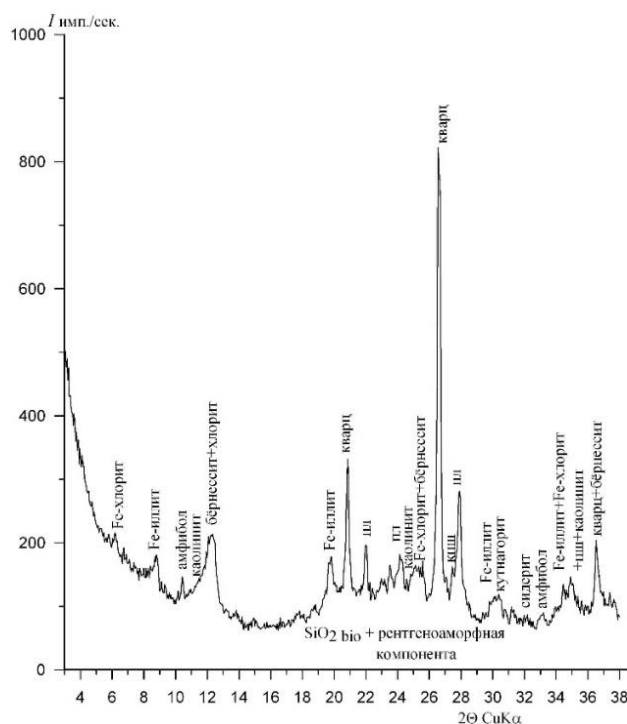


Рисунок 9. Рентгенограмма голоценовых озерных отложений Онежского озера (окисленных илов)

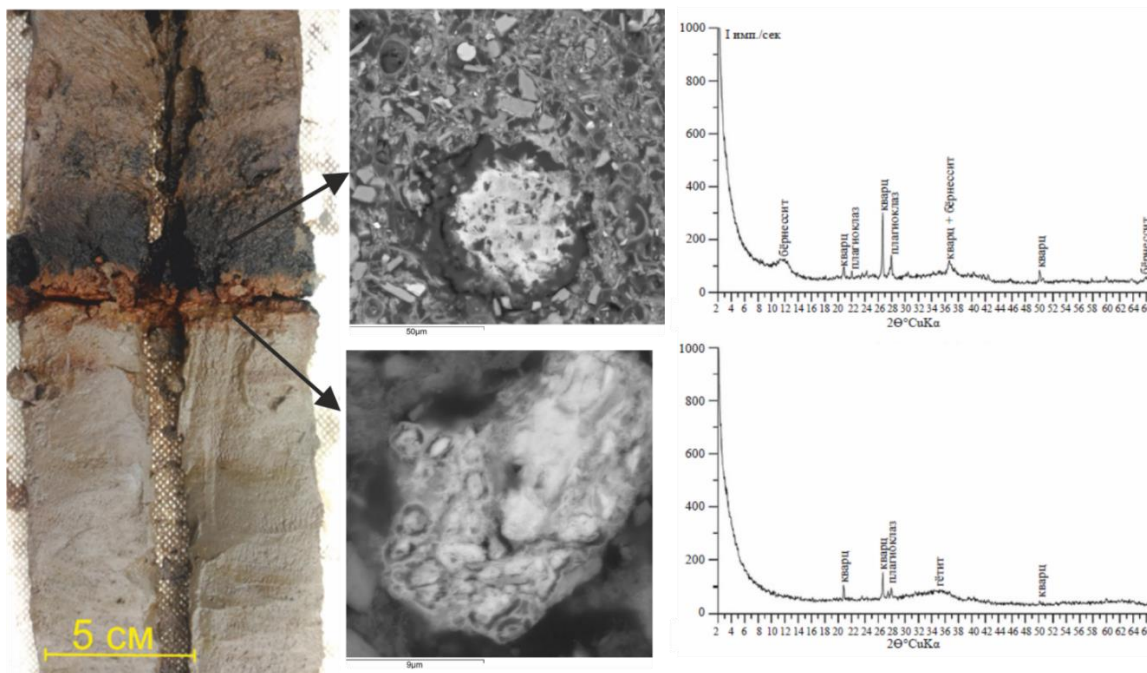


Рисунок 10. Керн голоценовых донных отложений Онежского озера I типа.

Марганцевый слой сложен обособленными микроконкрециями Mn в ассоциации со створками диатомей, Fe-иллитом или Fe-хлоритом и зернами терригенных минералов (рис. 10). Все микроконкреции Mn независимо от размера имеют сферическую форму, радиально-лучистое строение, осложненное внутренней, иногда несимметричной структурой, состоят из ядра и облегающих его оболочек. По данным рентгеноструктурного анализа и анализа рамановской микросондовой спектроскопии марганцевый слой состоит из бернессита, пиролюзита, голландита.

Ниже марганцевого образуется железистый слой, сложенный гидроксидами железа, колломорфными образованиями с различной морфологией и степенью кристалличности выделений от микроконкреций до тонкоигольчатых, листоватых кристаллов и псевдоморфоз по органическим остаткам в ассоциации с терригенными минералами, фрагментами диатомовых водорослей, слоистых силикатов (Fe-иллитом или Fe-хлоритом) (рис. 10).

Определение минеральных фаз Fe в микроконкрециях довольно сложно из-за наличия большого количества псевдоморфоз гидроксидов Fe по органическим остаткам, а также наличия плохо кристаллизованных и рентгеноаморфных фаз. Часть микроконкреций состоит из кристаллического гетита.

Выше описанное ложится в основу обоснования **первого защищаемого положения**.

ОСАДОЧНОЕ ВЕЩЕСТВО ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

В водах озера концентрация взвешенных веществ колеблется от 0,4 до 1,9 мг/л (в среднем – 0,7 мг/л).

Основными компонентами взвешенного вещества вод Онежского озера являются минеральные зерна, имеющие тонкопелитовую (<1 мкм) и пелитовую (от 1 до 10 мкм) размерность и биогенные частицы (панцири и биодетрит диатомовых водорослей, пыльца и споры) (рис. 11).

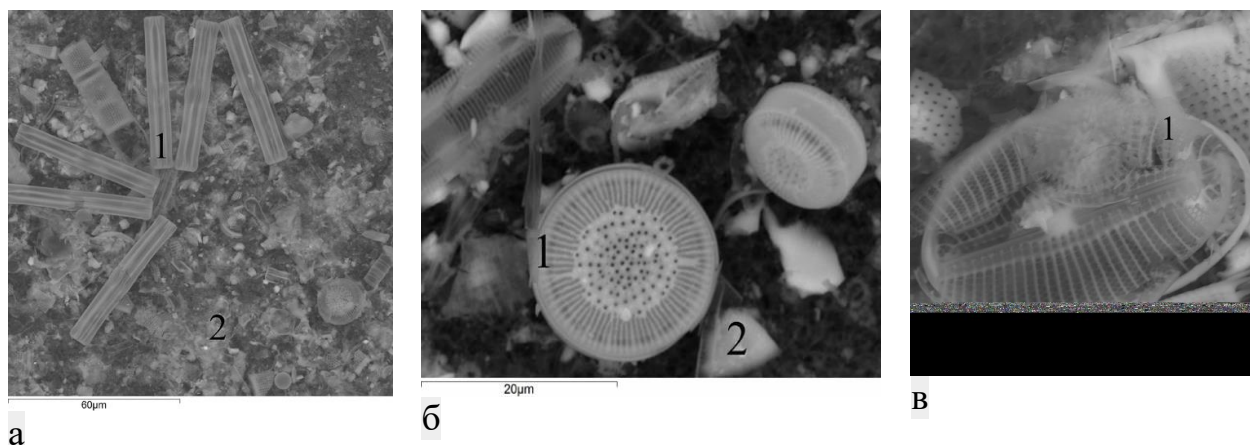


Рисунок 11. Осадочное вещество фильтра из (а) Малого Онего: 1 – диатомеи; 2 – терригенная фракция; (б) Повенецкого залива 1 – диатомеи; 2 – терригенная фракция; осадочное вещество фильтра. (в) Центрального Онего: 1 – диатомеи.

Терригенная составляющая взвеси вод из разных частей озера имеет сходный состав: кварц, гидроксиды железа (резко преобладают), плагиоклаз, калиевые полевые шпаты, мусковит, иллит (Mg, Fe), хлорит (Mg, Fe). Присутствуют также роговая обманка, тремолит-актинолит, диопсид-геденбергит, эпидот и каолинит.

Отдельные антропогенные частицы в пробах взвешенного вещества вод установлены в разных районах озера и представлены мелкими (от 2 до 25 мкм) зернами неправильной формы с химическим составом, который не встречается в природе (рис. 12).

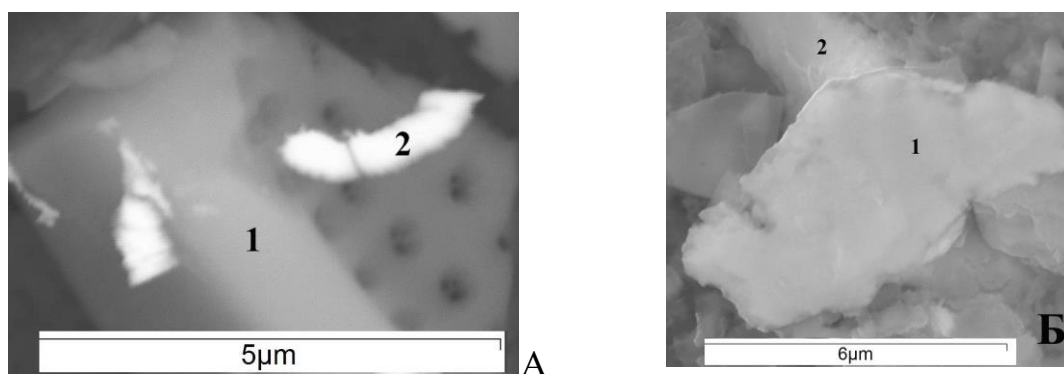


Рисунок 12. Большое Онего (А): 1 – многочисленные виды диатомей; 2 – выделение неправильной формы оксидов Cu, Zn; Малое Онего (Б): 1 – крупное выделение неправильной формы оксидов Cu, Zn; 2 – удлиненное зерно кальцита.

Сотрудниками ИВПС КарНЦ РАН под руководством Белкиной Н.А. в разных участках озера установлены седиментационные ловушки (упрощённый вариант УСЛ–100 (СЛ) (Lukashin et. al., 2011)). Время экспозиции седиментационных ловушек составляло 1 год.

Осадочный материал седиментационных ловушек схож для разных районов и состоит преимущественно из кварца, альбита, олигоклаза, калиевого полевого шпата, мусковита, биотита, гидроксидов железа, иллита и хлорита. А также в меньшей степени встречается (рис. 13). Количество амфиболов, диопсида, эпидота, доломита и аксессуарных минералов, их соотношение может значительно варьировать в разных частях Онежского озера и зависит от состава горных пород прилегающих водосборных территорий.

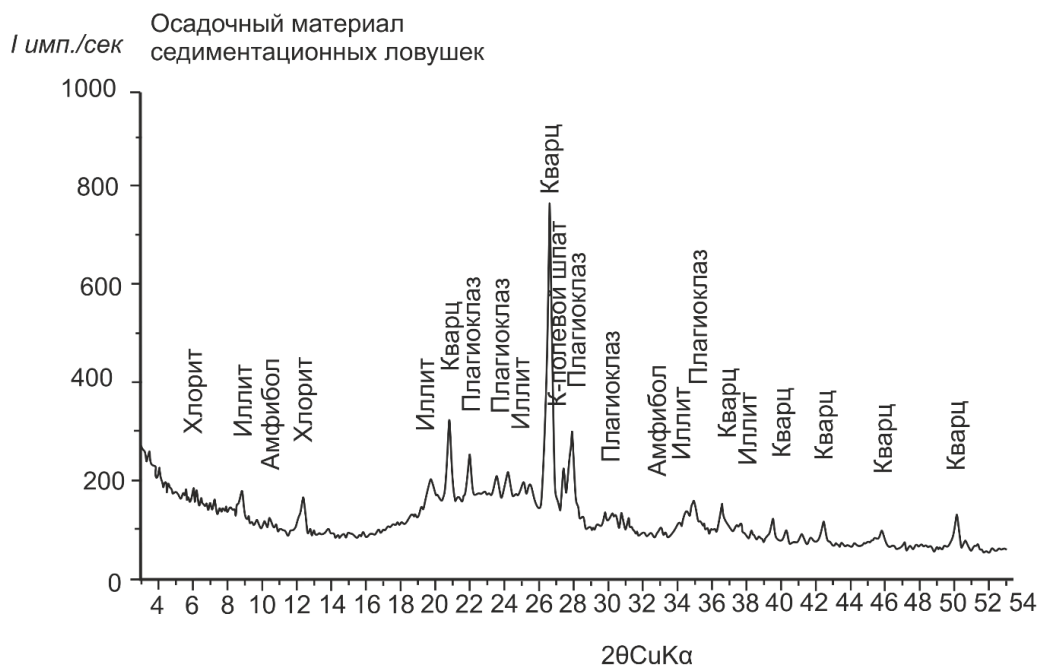


Рисунок 13. Рентгенограмма материала седиментационных ловушки из Центрального Онего, год отбора 2021.

Сравнение вещественного состава осадочного вещества и современных донных отложений (0-20 см) показало, что отличие заключается в доле биогенной и минеральной составляющей. В донных отложениях биогенной составляющей меньше.

Отличие в составе минералов, поступающих со взвесью в Онежское озеро, и минералов донных отложений отмечается лишь для слоистых силикатов. В составе иллита и хлорита донных отложений резко преобладает железо в отличие от их состава во взвеси на фильтрах и в материале седиментационных ловушек (рис. 14).

На образование железистых хлоритов и иллитов непосредственно в озере указывает их морфология, тончайшие срастания с створками диатомовых, и изменение химического состава непосредственно в толще воды (рис. 14, 15).

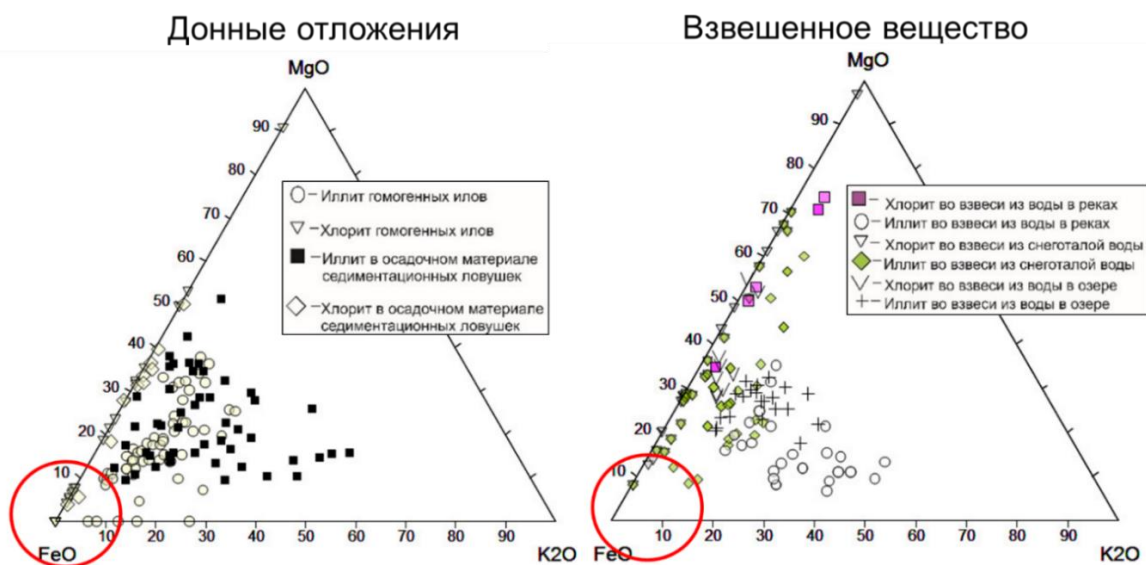


Рисунок 14. Диаграмма FeO-MgO-K2O составов иллитов и хлоритов из разных компонентов Онежского озера.

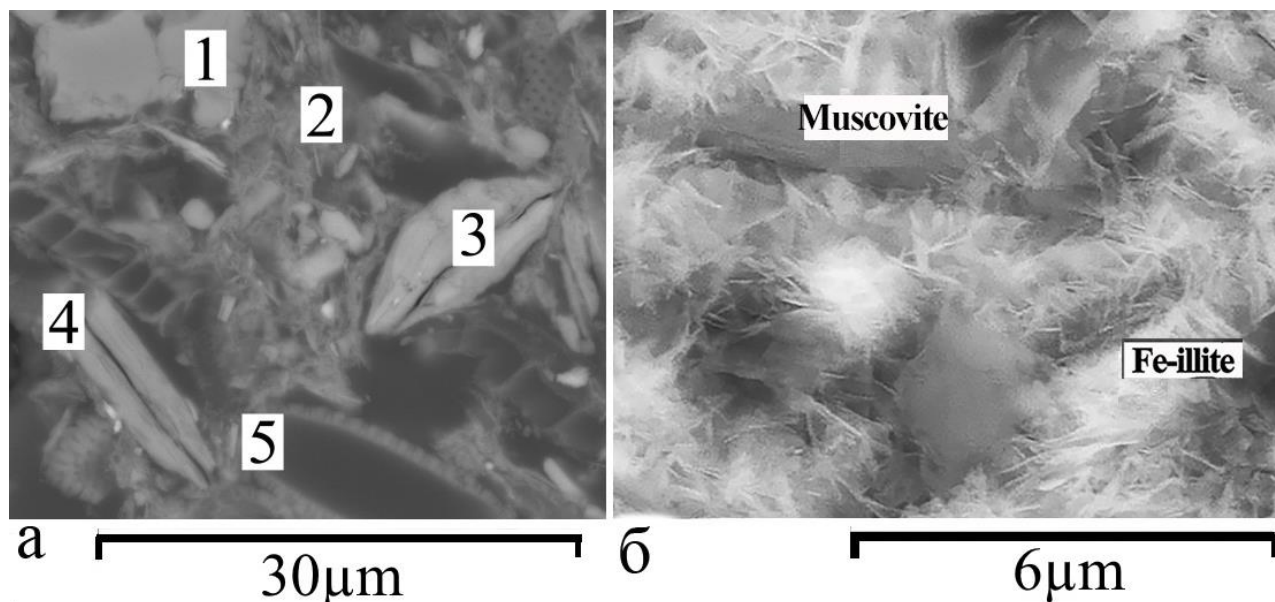


Рисунок 15. Микрофотографии, выполненные с использованием СЭМ, взвешенного материала седиментационной ловушки (а) и донного осадка (б), отобранного в Малом Онего: (а) 1 – отдельные зерна альбита; 2 – мелкие ватоподобные чешуйчатые агрегаты иллита (Mg, Fe); 3 – отдельные кристаллы мусковита; 4 – отдельные зерна хлорита (Mg, Fe); 5 – скелеты и обломки панцирей диатомовых; (б) Fe-иллит – мелкие ватоподобные чешуйчатые агрегаты иллита (Fe); Мусковит – отдельные крупночешуйчатые агрегаты мусковита.

СКОРОСТИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В ОНЕЖСКОМ ОЗЕРЕ

В кернях донных отложений разных районов Онежского озера, относящихся к разным типам стратификации, проведено детальное изучение распределения ^{210}Pb и ^{137}Cs (рис. 16). Расчёт возраста осадка в соответствии с законом радиоактивного распада при учете допущений модели CRS (Constant Rate Supply) (Appleby&Oldfield, 1978), для проанализированных проб позволили дать оценки скорости ненарушенной седиментации в пределах последних 100 лет.

Согласно расчетам скоростей седиментации по модели CRS во всех разрезах донных отложений в различных районах Онежского озера пик содержания ^{137}Cs в глубоких интервалах керна приходится на 1961-1965 гг. Пик активности ^{137}Cs в этом временном интервале свидетельствует о первоначальном загрязнении донных отложений в результате ядерных испытаний, проведенных на Новоземельском полигоне (Ядерные..., 2000). Важно отметить, что графики распределения ^{210}Pb и ^{137}Cs в колонках 1 и 2 типа стратификации одинаковые и, следовательно, на распределения ^{210}Pb и ^{137}Cs не влияет тип диагенеза.

Скорость седиментации варьирует как по акватории Онежского озера, так и в пределах одного района: Большое Онего – 0,05 см/год, Малое Онего – 0,14 см/год, Лижемская губа – 0,07 см/год; Южное Онего – 0,09 см/год; Центральное Онего – 0,03 см/год, Уницкая губа – 0,11 см/год.

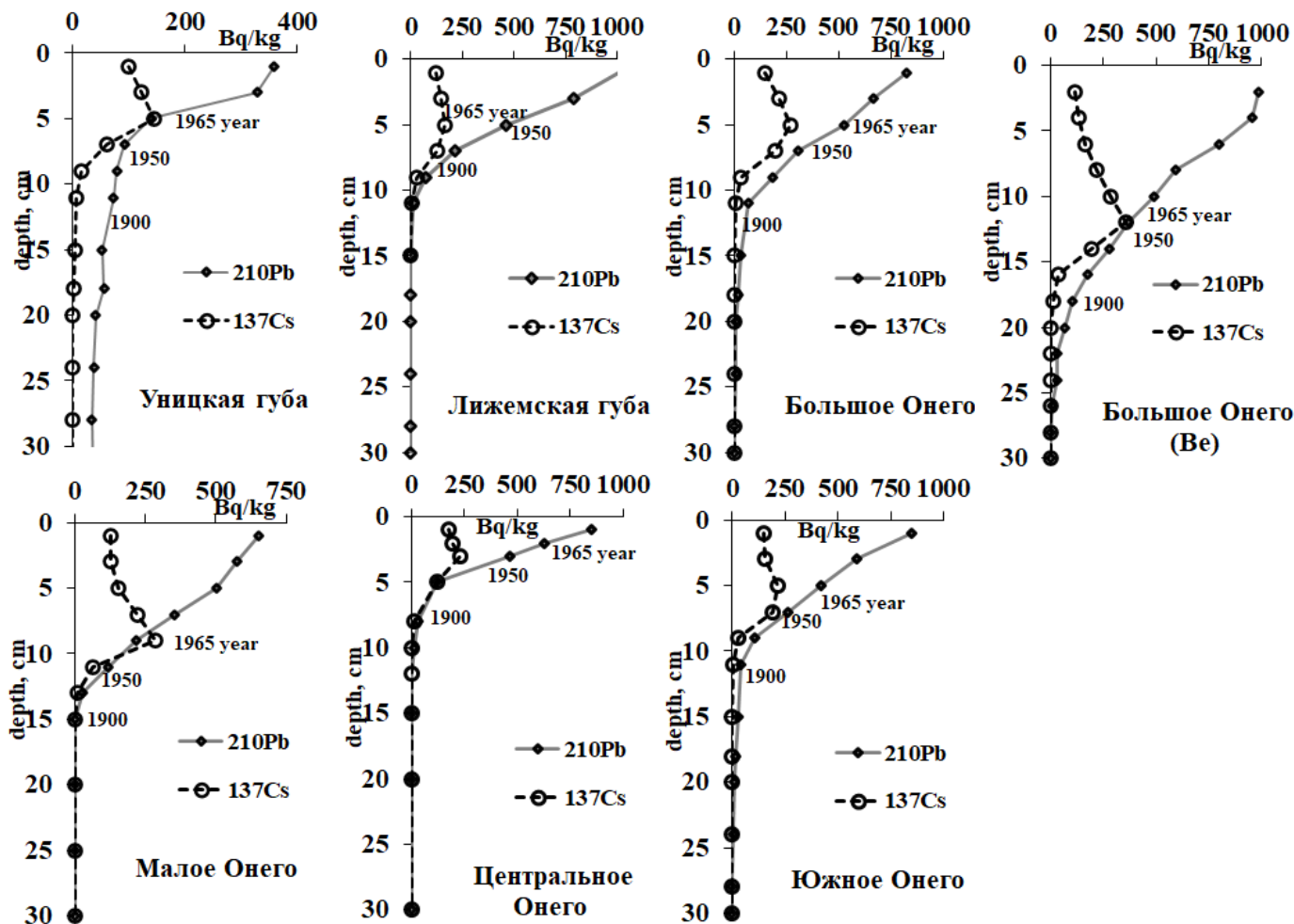


Рисунок 16. Вертикальное распределение удельной активности ^{137}Cs (Бк/кг) и ^{210}Pb в донных отложениях разных районов Онежского озера.

Выше описанное ложится в основу обоснования **второго защищаемого положения**.

РТУТЬ В СИСТЕМЕ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

В работах предшественников сообщалось об обнаружениях концентраций ртути, превышающих допустимые значения в питьевой воде (Горбунов и др., 2020; Игнатьева и др., 2015), однако комплексного изучения поведения ртути в системе не проводилось и потенциальных источников ртути не выявлено.

Общее содержание ртути в воде Онежского озера в среднем составляет $0,32 \pm 0,07$ мкг/л; минимальные значения – 0,022 мкг/л (Повенецкий залив), максимальные значения 0,852 мкг/л (Южное Онего).

Концентрации ртути во взвешенных частицах в воде Онежского озера варьируют от 0,002 мкг/л (Лижемская губа) до 0,073 мкг/л (Заонежский залив), среднее содержание – $0,024 \pm 0,006$ мкг/л. Преобладающая форма нахождения ртути в воде – раствор+коллоид (рис. 17). Только лишь в Кондопожской губе и Повенецком заливе преобладает ртуть во взвешенной форме.

Содержания ртути в материале седиментационных ловушек варьируется в широком диапазоне от 0,062 мкг/г до 4,37 мкг/г. Стоит отметить, что высокие значения наблюдаются лишь в двух районах Онежского озера: в районе Лижемской губы (4,37 мкг/г) и в Повенецком заливе (0,76 мкг/г). Для остальных районов средняя

концентрация ртути в материале седиментационных ловушек равна 0,12 мкг/г. Выявлено, что на всей акватории Онежского озера, концентрации ртути в материале седиментационных ловушек выше, чем содержание ртути в соответствующих им ядрах донных отложений. Различия в концентрациях ртути в материале седиментационных ловушек в разное время и мозаичный характер распределения, предположительно, обусловлено единичными антропогенными выбросами ртути в водную экосистему озера.

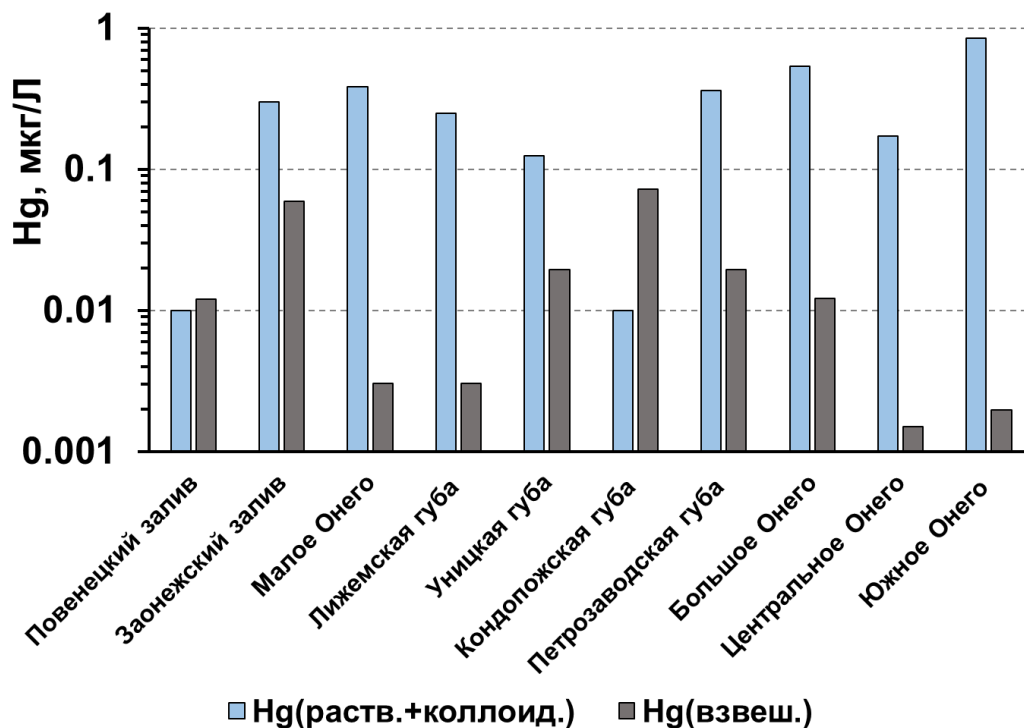


Рисунок 17. Форма нахождения ртути в воде в разных районах Онежского озера.

Из анализа концентраций ртути в разрезе донных отложений установлено, что ниже 20 см и до 200 см распределение равномерное не изменяется вдоль всего интервала и в среднем составляет $0,041 \pm 0,001$ мкг/г (рис. 18).

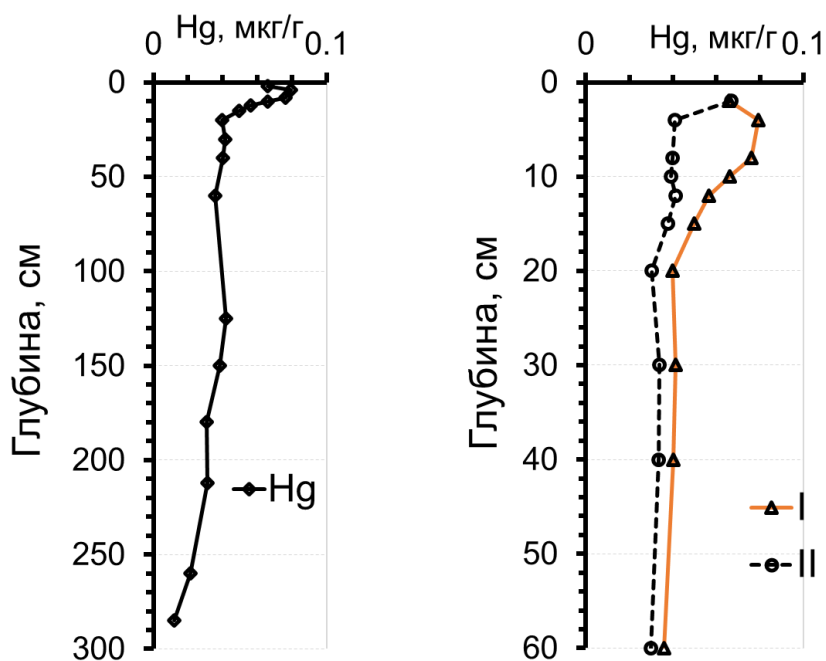


Рисунок 18. Распределение ртути: а) в усредненном разрезе донных отложений Онежского озера; б) в I и II типе разрезов донных отложений Онежского озера.

В верхней части разреза (выше 20 см) наблюдается резкое повышение концентраций Hg, среднее значение составляет $0,067 \pm 0,003$ мкг/г. Наиболее высокие концентрации характерны для окисленных слоев, обогащенных Fe-Mn.

В ходе работы впервые изучено латеральное распределение ртути в донных отложениях на всей акватории Онежского озера.

Содержаний ртути в верхней части разреза донных отложений по латерали варьируют в диапазоне от 0,041 до 0,089 мкг/г (рис. 19).

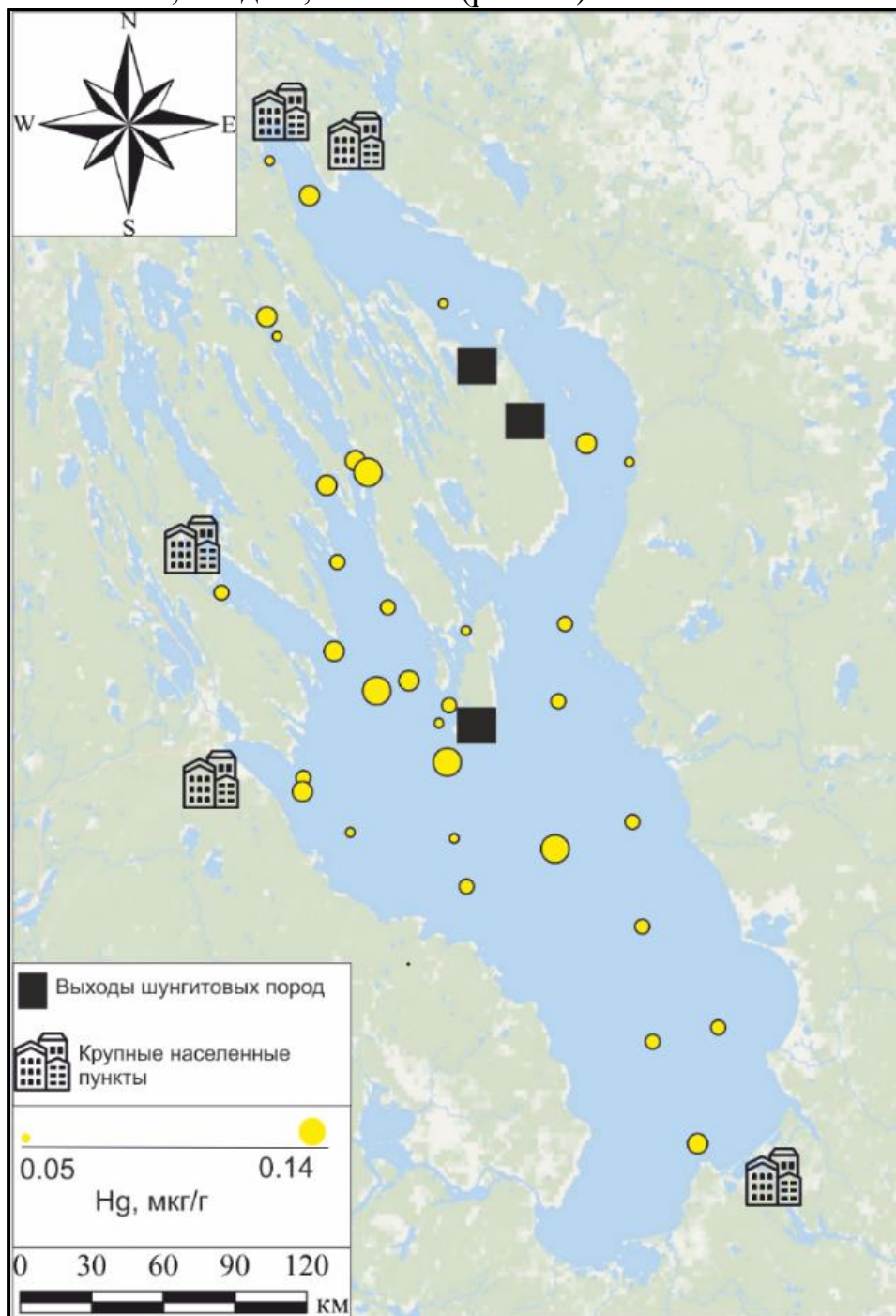


Рисунок 19. Латеральное распределение концентраций ртути в верхней части донных отложениях Онежского озера.

Для северо-восточной части Онежского озера (Повенецкий и Заонежский заливы, Малое Онего) характерны более низкие значения, чем для остальной части акватории озера. Максимальные значения содержания ртути в верхней части донных отложений установлены в Кондопожской губе (0,089 мкг/г).

Более высокие концентрации ртути в верхней части донных отложений могут указывать на увеличение потока поступления ртути и на перераспределение содержаний ртути в донных отложениях в процессе диагенеза.

Источником ртути может выступать Кондопожский целлюлозно-бумажный комбинат. В настоящее время сточные воды, сбрасываемые целлюлозно-бумажным комбинатом (ЦБК) (~ 40 млн. м³ в год), выносят в водоем значительное количество загрязняющих веществ (Kulik et al., 2022). Именно в донных отложениях Кондопожской губы выявлены высокие концентрации ртути в донных осадках (0,19 мг/кг), что на порядок выше, чем в других частях озера. Высокие концентрации ртути в осадочном материале седиментационных ловушек практически во всех губах (Повенецкий залив – 0,76 мкг/г; и особенно в Лижемской губе (4,3 мкг/г)) могут указывать на ветровой разнос загрязненной пыли.

Также потенциальным источником ртути могут служить шунгитовые породы, коренные выходы которых встречаются в северо-восточной части водосборной территории озера. В соответствии с современными литературными данными, шунгитовые породы представляют собой группу докембрийских углеродсодержащих пород Карелии вулканогенного и осадочного генезиса (Онежская ..., 2011; Дейнес и др. 2021) Шунгитовые породы, как и другие углеродсодержащие горные породы (черные сланцы), характеризуются повышенным содержанием ряда микроэлементов. Согласно литературным данным шунгитовые породы (Melezhik et al. 1999; Филиппов, 2013; Кулешевич и др., 2019; Кондрашова и Медведев, 2021), как и углистые сланцы (Ketris and Yudovich, 2009) обогащены следующими элементами относительно верхней континентальной коры (Teylor & Mclennan, 1985): V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Mo, Ag, Cd, Sb, U, Hg.

Согласно графикам вертикального распределения содержаний ртути, в донных отложениях можно сделать вывод, что в позднем плейстоцене и голоцене поток ртути в донные отложения был постоянен. И лишь в современное время (около 200 лет) наблюдается повышение концентраций ртути в донных отложениях. При этом наиболее высокие концентрации выявлены в окисленной части донных илов. По данным радиометрического датирования с использованием неравновесного ²¹⁰Pb (Strakhovenko et al., 2020a) повышение концентраций ртути наблюдается в донных отложениях с возрастом до 150 лет назад, при этом резкое повышение наблюдается с 80 лет назад.

Тесная связь ртути с Fe и Mn, которая установлена для верхней части разреза донных отложений, объясняется сорбцией Hg гидроксидами Fe и Mn. Гидроксиды Fe и Mn играют важную роль в круговороте и транспорте микроэлементов из-за их большой площади поверхности и высокой способности сорбировать и соосаждать металлы (Nelson et al., 2002) Увеличение поступления гидроксидов Fe и Mn в голоцене, вызванное гумидизацией климата, может являться причиной увеличения поступления ртути совместно с гидроксидами Fe и Mn. Источником ртути в этом случае могут выступать шунгитовые породы, для которых преобладание физического выветривания в позднем плейстоцене, сменилось на химическое в голоцене. Также источником ртути выступают атмосферные осадки. Увеличение поступления ртути из атмосферы связано с глобальным увеличением поступления ртути в окружающую среду, вызванное индустриальной деятельностью человека (Beal et al., 2015).

Еще одним объяснением тесной связи Fe и Mn может служить механизм, по которому формируются рудные Fe-Mn слои. А именно, ртуть мигрирует вверх по

разрезу совместно с Fe и Mn, где повторно сорбируется новообразованными гидроксидами Fe-Mn.

Выше описанное ложится в основу обоснования **третьего защищаемого положения**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе минералогических и геохимических исследований можно дать следующую оценку процессу литогенеза в Онежском озере.

1) Скорость седиментации варьирует как по акватории Онежского озера, так и в пределах одного района: Большое Онего – 0,05 см/год, Малое Онего – 0,14 см/год, Лижемская губа – 0,07 см/год; Южное Онего – 0,09 см/год; Центральное Онего – 0,03 см/год, Уницкая губа – 0,11 см/год.

2) Состав осадочного вещества, поступающего в Онежское озеро, достигает донный осадок без существенных изменений и представлен минералами терригенной фракции, биогенной составляющей, а также частицами антропогенного происхождения.

3) Донные отложения преимущественно состоят из кварца, полевых шпатов и мусковита вне зависимости от части Онежского озера. Темноцветными минералами являются эпидот, биотит, пироксены (в основном диопсид) и амфиболы (чаще всего актинолит).

4) В верхней части голоценовых отложений наблюдается перераспределение ряда элементов (Fe, Mn, Ba, P, Cd, Ni, Zn, Mo и Hg) в условиях окислительно-восстановительного диагенеза. Перераспределение ряда элементов приводит к формированию аутигенных минералов на границе окислительно-восстановительных условий. Для отложений с восстановительными условиями диагенеза наблюдаются образования вивианита, родохрозита и сидерита. Совместно с этим установлен аутигенный генезис железистых разностей иллита и хлорита в донных отложениях.

5) Спектры распределения элементов для плейстоценовых и голоценовых отложений Онежского озера в целом имеют схожий характер распределения. Отличия заключаются в более высоких концентрациях Mn, Fe, Hg, P, Mo, Cd для голоценовых отложений, что объясняется увеличением поступления этих элементов, вызванным гумидизацией климата в голоцене и перераспределением этих элементов в процессе окислительно-восстановительного диагенеза.

Проведенные работы также позволили дополнить и подтвердить результаты по изучению содержания концентраций ртути в компонентах системы Онежского озера и предположить, что увеличение содержания ртути в донных отложениях вверх по разрезу обусловлено антропогенным загрязнением и миграцией Hg и ее переотложением на геохимическом барьере совместно с Fe и Mn.

Список публикаций по теме диссертации:

Монография:

Палеолимнология Онежского озера: от приледникового озера к современным условиям / Д. А. Субетто., Н. А. Белкина, В. Д. Страховенко, ..., **В.И. Малов**, и др.; ответственный редактор Д. А. Субетто; Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук», Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН. — Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2022. — 320 с.

Статьи:

Malov V., Distribution of Mercury in the Water-Suspended Matter-Bottom Sediments System of the Lake Onego Water Area / V. Malov, D. Subetto, V. Strakhovenko, E. Ovdina, N. Belkina // Minerals. — 2022. — Vol. 12, iss. 11. — P. 1410;

Kulik N., Geochemical Features of River Runoff and Their Effect on the State of the Aquatic Environment of Lake Onego/ N. Kulik, N. Efremenko, V. Strakhovenko, N. Belkina, G. Borodulina, E. Gatal'skaya, **V. Malov**, I. Tokarev // *Water*. — 2023. — Vol. 15, iss. 5. — P. 964;

Strakhovenko V.D. The spatio-temporal distribution of elements in the bottom sediments of Lake Onego and small lakes located on the catchment area of Onego Ice Lake / V.D. Strakhovenko, N.A. Belkina, N.A. Efremenko, M.S. Potakhin, D.A. Subetto, **V.I. Malov**, E.A. Ovdina // *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*. — 2023. — Vol. 68, iss. 4.

Malov V. I. Alterations of High-Carbon (Shungite) Rocks by the Lake Onega Waters: Mineralogy and Geochemistry of the Process / V. Malov, V. Strakhovenko, D. Subetto, E. Ovdina, M. Potakhin, N. Belkina, G. Malov // *Russian Geology and Geophysics*. — 2024. — Vol. 65, iss. 7. — P. 848-858.

Тезисы:

Малов В.И., Страховенко В.Д., Субетто Д.А., Белкина Н.А. Изменение минерального состава шунгитовых пород острова Березовец при выветривании // *Геология морей и океанов: Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. II. — М.: ИО РАН, 2021. — 295 с.;

Малов В.И., Страховенко В.Д., Белкина Н.А., Потахин М.С., Овдина Е.А. Сопоставление скоростей осадконакопления донных отложений онежского озера // *Пути эволюционной географии*. Выпуск 2: Материалы II Всероссийской научной конференции, посвященной памяти профессора А.А. Величко (Москва, 22–25 ноября 2021 г.).— М.: Институт географии РАН, 2021.;

Malov V. I., Strakhovenko V. D., Ovdina E. A.. Vivianite in bottom sediments of Lake Onego // *X International Siberian Early Career GeoScientists Conference : Proceedings of the Conference, Novosibirsk, 13–17 июня 2022 года*. — Novosibirsk State University: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. — P. 29-30;

Malov V.I., Strakhovenko V.D., Subetto D.A., Ribalko A.V., Belyaev P.S., Belkina N.A., Potakhin M.S. Geochemical and mineral composition of bottom sediments of the complete section of sediments of the last glaciocementation cycle, taken from ice in the Petrozavodsk Bay // *The 5-th International Conference Paleolimnology of Northern Eurasia and Young Scientists School*;

Malov V.I., Strakhovenko V.D., Belkina N.A., Kulik N.V. , Efremenko N.A. Distribution of mercury content in the system water-suspended matter-bottom sediments of the water area of Lake Onega // *Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты*;

Страховенко В.Д., Овдина Е.А., **Малов В.И.**, Белкина Н.А., Потахин М.С., Ефременко Н.А. Сопоставление геохимического и минерального состава речной взвеси и осадочного материала седиментационных ловушек различных районов Онежского озера // *Геология морей и океанов: Материалы XXIV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. II. — М.: ИО РАН, 2021. — 295 с.;

Малов В.И., Страховенко В.Д., Субетто Д.А., Белкина Н.А., Овдина Е.А. Латеральные различия в минеральном и геохимическом составе донных отложений Онежского озера // *Геология морей и океанов: Материалы XXV Международной научной конференции (Школы) по морской геологии*. Т. III. — М.: ИО РАН, 2023. — 228 с.

Малов В.И., Страховенко В.Д., Субетто Д.А., Потахин М.С., Белкина Н.А. Особенности геохимического состава различных пачек ленточных глин Онежского приледникового озера по данным микро-XRF санирования // *Материалы Второй Всероссийской научной конференции, посвященной памяти академика РАН Н.Л. Добрецова (18–26 июля 2024 г. Новосибирск-Горный Алтай, Россия)* / Програм. и орг. комитет: В.Н. Пармон [и др.]; Отд-ние наук о Земле РАН [и др.]. — Новосибирск: СО РАН, 2024;

Малов В. И., Страховенко В. Д., Субетто Д. А., Потахин М. С., Белкина Н. А. Литохимические характеристики донных отложений Онежского приледникового озера // *материалы VII Всерос. молодежной науч.-практ. школы-конф. Геологический полигон «Шира», Республика Хакасия, Россия*. 2–8 августа 2024 г. / Новосибир. гос. ун-т. — Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2024. — 214 с.