

ЭКОЛОГИЯ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 504.054(470.22)

DOI: 10.17072/2079-7877-2021-1-81-95

**ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА И
ВОЛЬФРАМА ПРИ АНТРОПОГЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ГЕОСИСТЕМ ПРИОНЕЖЬЯ****Дмитрий Сергеевич Рыбаков**ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7103-3107>, SPIN-код: 8010-8790, AuthorID: 63119e-mail: rybakovd@krc.karelia.ru*Карельский научный центр РАН, Петрозаводск, Россия***Наталья Владимировна Крутских**ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3596-1218>, SPIN-код: 8460-5089, AuthorID: 169034e-mail: [natkrut@gmail.com](mailto:natkirut@gmail.com)*Карельский научный центр РАН, Петрозаводск, Россия*

Молибден и вольфрам в загрязненных геосистемах исследованы крайне недостаточно. Целью работы является сравнительная характеристика распределения Mo, W и Mo/W соотношения в компонентах геосистем вблизи западного побережья Онежского озера. Для достижения этой цели содержание металлов определяли в почвах и грунтах, донных осадках, речной воде и, дополнительно, уличной пыли и дорожном асфальте, строили графики зависимостей, рассчитывали значения коэффициентов линейной корреляции. Наиболее загрязнены почвы и грунты центральной части Петрозаводска, меньше – почвы остальной части города. Среднее геометрическое содержание Mo и W максимально во фракции < 0,1 мм почв и грунтов бывшей площадки Онежского тракторного завода (20,4–20,9 мг/кг и 68,7–70,9 мг/кг соответственно), в крупных фракциях 1,0–0,1 мм содержание меньше (4,84–8,26 и 15,6–26,3 мг/кг). Величина Mo/W соотношения в почвах и грунтах заводской площадки в среднем ниже, чем в почвах остальной части города. Не загрязнены изученными металлами почвы юго-западного Прионежья. В большинстве почв, за исключением наиболее загрязненных, статистически значимая корреляционная связь между Mo и W отсутствует. В донных осадках городской р. Лососинки в среднем содержится 2,70 мг/кг Mo и 3,73 мг/кг W, загородного участка р. Шуи – 0,573 и 0,572 мг/кг соответственно. В воде городской реки среднегеометрическая величина Mo/W соотношения изменяется от 0,090 (сухая погода) до 0,385 (дождь). Обе величины существенно отличаются от литературных данных из-за значительного загрязнения W. В перспективе при проведении геоэкологического мониторинга следует больше внимания уделить различным источникам загрязнения опасными металлами. Проведенные исследования имеют важное значение для снижения экологических рисков здоровью населения.

Ключевые слова: молибден, вольфрам, Mo/W соотношение, компоненты геосистем, техногенное загрязнение, миграция химических элементов, коэффициенты линейной корреляции.

**GEOECOLOGICAL REGULARITIES OF THE MOLYBDENUM AND TUNGSTEN DISTRIBUTION
DURING ANTHROPOGENIC TRANSFORMATION OF THE GEOSYSTEMS OF PRIONEZHYE****Dmitry S. Rybakov**ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7103-3107>, SPIN-код: 8010-8790, AuthorID: 63119e-mail: rybakovd@krc.karelia.ru*Karelian Research Center of the RAS, Petrozavodsk, Russian Federation***Natalya V. Krutskikh**ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3596-1218>, SPIN-код: 8460-5089, AuthorID: 169034e-mail: [natkrut@gmail.com](mailto:natkirut@gmail.com)*Karelian Research Center of the RAS, Petrozavodsk, Russian Federation*

Molybdenum and tungsten in polluted geosystems have been insufficiently studied. The goal of this work is to compare the distribution of Mo, W and Mo/W ratio in the components of geosystems near the western shores of Lake Onega. To achieve this goal, the content of the metals in soils, bottom sediments, river water and, additionally, street dust and road asphalt was determined, dependence graphs were constructed, linear correlation coefficients were calculated. The most polluted soils are those in the central part of Petrozavodsk, while the least polluted are those in the rest of the city. The geometric mean content of Mo and W is maximum in the fraction < 0,1 mm of the soils at the former Onega Tractor Plant site (20,9 and 70,9 mg/kg, respectively); the content is lower in large fractions 1,0–0,1 mm (4,84–8,26 and 15,6–26,3 mg/kg). Mo/W ratio in the soils of the industrial site is on average lower than in the soils of the rest of the city. The soils of the South-Western Onega region are not polluted with the studied metals. There is no statistically significant correlation between Mo and W in most soils, with the exception of the most contaminated ones. Bottom sediments of the urban Lososinka River contain an average of 2,70 mg/kg Mo and 3,73 mg/kg W, while the suburban section of the Shuya River contains 0,573 and 0,572 mg/kg, respectively. In the urban river water, the geometric mean of Mo/W ratio varies from 0,090 (dry weather) to 0,385 (rain). Both values differ considerably from the literature data due to significant tungsten contamination. When conducting geoecological monitoring in the future, more attention should be paid to various sources of harmful metal pollution. These studies are important for reducing health risks associated with pollution.

Key words: molybdenum, tungsten, Mo/W ratio, components of geosystems, anthropogenic pollution, migration of chemical elements, linear correlation coefficients.

Введение

В различных геосферах и компонентах геосистем Mo и W ведут себя неоднозначно. Их среднее содержание в земной коре близко (1,1 и 1,3 мг/кг соответственно); среднее содержание Mo в почве составляет 2 мг/кг [21]. Между тем для последнего установлены значительные вариации в зависимости от локальных условий, связанных как с техногенным воздействием, так и наличием геохимических аномалий в горных породах [3]. Среднее (фоновое) содержание W в минеральных горизонтах почв Заонежского полуострова (север Онежского озера) составило 0,22 мг/кг, максимальное – 0,62 мг/кг, Mo – 0,61 и 3,4 мг/кг соответственно [15]. Оценки по Московской области [4] показали фоновое содержание как Mo, так W в пылевых выпадениях из атмосферы равное 1 мг/кг, что совпало с региональной оценкой по дерново-подзолистым почвам – также 1 мг/кг каждого элемента.

Среднемировое содержание Mo и W в воде рек составило 0,42 и 0,1 мкг/л соответственно [27], а соотношение массовых концентраций – 4,2. В то же время для отдельных рек значения Mo/W соотношения, рассчитанные благодаря данным М.Л. Фирдауса с соавт. [26], достигают 13,4–49,8. В эти же пределы укладывается значение по приведенным В.С. Савенко [5; 18] средним концентрациям Mo (0,50 мкг/л) и W (0,03 мкг/л) в речных водах – 16,7.

Геохимия Mo тесно связана с живым веществом и продуктами его распада. Его характерные спутники в биосфере – U, V, Se, Re, частично W [12]. Критический недостаток в почвах составляет менее 1,5 мг/кг, избыток в растениях – более 4 мг/кг [24]. Антагонисты Mo и в почвах, и в растениях – Cu и Fe [9]. Избыток Mo ведет к нарушению P–Ca обмена, деформации костей, подагре, мышечной атонии, артериальной гипотонии, угнетению функции костного мозга [24]. Обследование 1857 взрослых людей показало статистическую связь гепатоксичности (химически обусловленное повреждение печени) с содержанием в моче Mo и U [28]. Вольфрам токсичен для растений при превышении фонового уровня 2,7 мг/кг в 18 раз [9]. При высоких дозах в организме человека он блокирует активность Mo, снижает активность ферментов дыхания и роста [24]. В то же время твердая металлическая пыль W и Mo снижает устойчивость легких к инфекции, что приводит к вспышкам инфекционных заболеваний в тех районах, где отмечался контакт с подобными веществами [23]. Концентрация W и U в моче обуславливали заболеваемость астмой [28]. Таким образом, важность обнаружения повышенного содержания и изучения поведения Mo и W в различных геокомпонентах несомненна.

Основной техногенный источник поступления Mo в компоненты геосистем – металлургический процесс переработки и обогащения Mo-содержащих руд. Кроме того, источниками являются фосфорные удобрения, производство цемента, выбросы ТЭС. Поступление W в природную среду связано с добычей вольфрамовых руд, их обогащением и переработкой. В составе производственной пыли имеются высокодисперсные и даже ультрамикроскопические фракции. В атмосферном воздухе W может появиться в результате выпадения радиоактивных осадков в виде оксидов W [2].

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

Несмотря на проводимые на мировом и национальном уровнях исследования на территории Карелии практически не уделялось внимание экологической геохимии Mo и W. Начало исследованиям положено недавно, в том числе нами [15–17; 20; 25]. Вместе с тем особенности совместного распределения и миграции Mo и W в антропогенно преобразованных и близких к естественным геосистемам пока еще не рассматривались.

В связи с этим цель настоящего исследования – на основе изучения распределения содержания Mo и W, величины Mo/W соотношения в различных природных и природно-техногенных средах установить наиболее вероятные закономерности миграции и накопления данных потенциально опасных металлов в компонентах геосистем, в том числе значительно химически загрязненных. Работы проведены в пределах территории, примыкающей к западному побережью Онежского озера.

Материалы и методы

В ходе проведенного исследования отбирали и анализировали образцы химически загрязненных почв и грунтов г. Петрозаводска, почв условно чистого ландшафта района п. Рыбрека на юго-западном побережье Онежского озера и донных осадков городской (Лососинка) и загородной (Шуя) рек (рис. 1, 2).

В границах Петрозаводска опробованы: бывшая промышленная площадка Онежского тракторного завода (ОТЗ) площадью 20 га, близко расположенные к ней природно-рекреационные территории (ПРТ) – заводской парк «Ямка» и Александровский сквер площадью 2,2 и 0,6 га соответственно. Расстояние от места отбора проб в парке до ближайших основных ранее функционировавших в пределах промплощадки источников загрязнения – 25–150 м, в сквере – 800–900 м к востоку от этих источников.

Объектом исследования в районе п. Рыбрека являлись подзолы иллювиально-железистые, гумусово-железистые песчаные и супесчаные, в целом широко развитые на территории Карелии, а также развитые в меньшей степени в пределах средней тайги подзолы торфяные и торфянисто-глеевые иллювиально-гумусовые песчаные. Дополнительно изучали пробы уличной пыли, материала демонтированного дорожного покрытия (асфальт в твердом виде) и речных вод, отобранные в пределах урбанизированной территории (г. Петрозаводск). Количество образцов варьировало от сотен и десятков (почвы, донные осадки, природные воды) до нескольких или единичных экземпляров, в том числе в зависимости от трудоемкости пробоподготовки (материал асфальта).

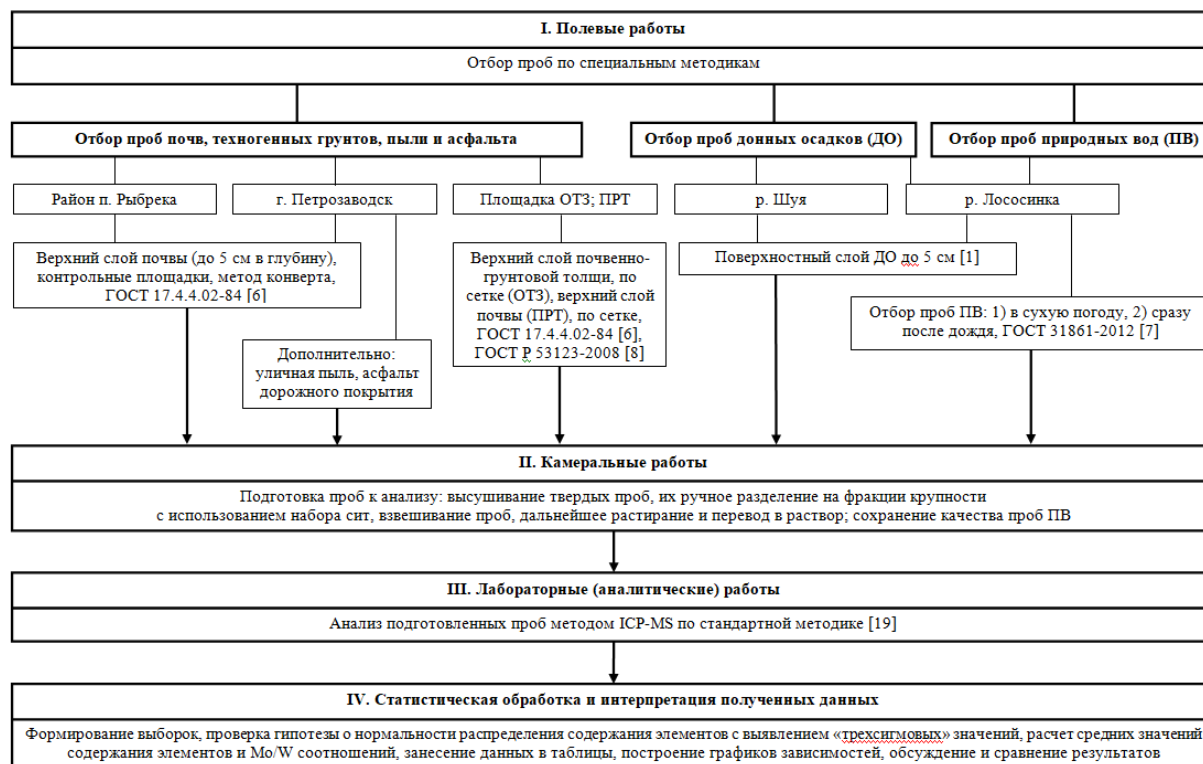


Рис. 1. Блок-диаграмма, отражающая методику основных и дополнительных работ
Fig. 1. Block diagram showing the methods of the main and additional works

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

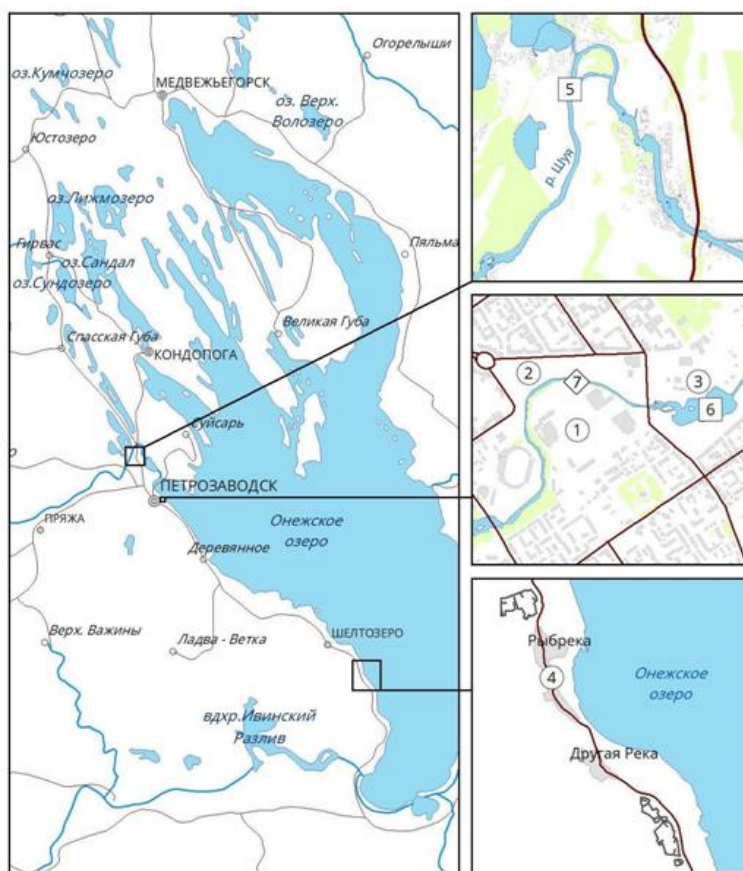


Рис. 2. Карта-схема района работ. Основные объекты исследования: 1–4 – почвы: 1 – площадка Онежского тракторного завода, 2 – заводской парк «Ямка», 3 – Александровский сквер, 4 – п. Рыбрека; 5–6 – донные осадки: 5 – р. Шуя, 6 – р. Лососинка; 7 – природные воды: р. Лососинка

Fig. 2. The map scheme of the work area. The main objects of the research: 1–4 – soils: 1 – site of the Onega Tractor Plant, 2 – park of the Onega Tractor Plant, 3 – Alexander garden, 4 – Rybreka area; 5–6 – bottom sediments: 5 – Shuya River, 6 – Lososinka River; 7 – natural waters: Lososinka River

Пробы почв и грунтов урбанизированной территории после высушивания при комнатной температуре, очистки от крупных обломков, остатков растительности и других посторонних объектов подвергались ручному разделению на фракции крупности с использованием набора сит с размерами ячеек 1, 0,5, 0,25 и 0,1 мм. Донные осадки после аналогичных манипуляций изучались по фракции < 0,1 мм, как наиболее информативной в плане выявления загрязняющих компонентов. В пыли, отобранной с бортов эксплуатируемого в городе автомобиля (2017 г. – 2 пробы, 2018 г. – 2 пробы, 2020 г. – 2 пробы), размеры частиц не превышали 0,18–0,22 мм (в том числе частицы ≤ 0,1 мм составляли 64–68%). Одна проба отобрана с лобового стекла автомобиля в 2018 г. (частицы ≤ 0,1 мм составили порядка 90%). При подготовке пробы асфальта материал просеивался через сито с размером ячеек 1 мм.

Пробы речной воды отбирались летом как в сухую погоду, так и сразу после выпадения кратковременных осадков, непродолжительное время хранились в холодильнике до проведения анализа. Осадок в течение хранения не выпадал.

Все полученные пробы почв, грунтов, пыли, асфальта, природных вод анализировали методом ICP-MS по стандартной методике (см. рис. 1).

Все статистические расчеты и графические построения осуществлены с помощью пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel.

Результаты

В табл. 1 представлены результаты определений Mo и W в различных средах (компонентах) антропогенно измененных и близких к естественным геосистемам.

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

Таблица 1

Молибден и вольфрам в компонентах геосистем г. Петрозаводска и Прионежья
Molybdenum and tungsten in the components of the geosystems of Petrozavodsk and Prionezhie

Наименование	Фракция крупности, мм	Mo, мг/кг	W, мг/кг	Mo/W	n
1	2	3	4	5	6
Городские почвы (г. Петрозаводск)	< 1	$\frac{0,396-14,1}{1,34}$	$\frac{0,320-8,71}{1,06}$	$\frac{0,157-10,4}{1,26}$	170
Почвы и грунты заводской площадки	< 0,1	$\frac{1,26-198}{20,4}$	$\frac{1,78-2490}{70,9}$	$\frac{0,019-2,69}{0,288}$	63
Почвы и грунты заводской площадки (n = 24)	1–0,5	$\frac{3,53-17,9}{7,86}$	$\frac{4,65-49,1}{18,0}$	$\frac{0,172-0,980}{0,437}$	6
	0,5–0,25	$\frac{2,29-12,8}{4,84}$	$\frac{5,61-54,1}{15,6}$	$\frac{0,152-0,519}{0,310}$	6
	0,25–0,1	$\frac{2,56-22,9}{8,26}$	$\frac{4,18-114}{26,3}$	$\frac{0,201-0,612}{0,315}$	6
	< 0,1	$\frac{5,98-49,1}{20,9}$	$\frac{10,4-232}{68,7}$	$\frac{0,212-0,572}{0,304}$	6
Почвы заводского парка (n = 44)	1–0,5	$\frac{2,55-8,12}{4,98}$	$\frac{2,09-15,7}{4,87}$	$\frac{0,369-3,55}{1,02}$	11
	0,5–0,25	$\frac{2,08-8,65}{5,32}$	$\frac{1,76-13,7}{4,25}$	$\frac{0,575-2,96}{1,25}$	11
	0,25–0,1	$\frac{1,96-12,0}{4,95}$	$\frac{2,44-19,1}{5,13}$	$\frac{0,283-3,79}{0,965}$	11
	< 0,1	$\frac{2,06-11,8}{4,08}$	$\frac{3,93-32,9}{8,56}$	$\frac{0,162-2,58}{0,476}$	11
	< 1*	$\frac{3,23-9,69}{5,23}$	$\frac{2,30-17,8}{5,11}$	$\frac{0,360-3,21}{1,02}$	11
Почвы Александровского сквера (n = 56)	1–0,5	$\frac{1,86-9,14}{4,14}$	$\frac{1,99-6,43}{3,30}$	$\frac{0,367-2,70}{1,25}$	14
	0,5–0,25	$\frac{0,758-7,41}{3,04}$	$\frac{1,74-5,59}{2,80}$	$\frac{0,356-2,37}{1,09}$	14
	0,25–0,1	$\frac{2,25-16,5}{4,44}$	$\frac{1,75-8,29}{4,11}$	$\frac{0,469-3,12}{1,08}$	14
	< 0,1	$\frac{1,63-7,87}{2,71}$	$\frac{3,16-11,0}{6,29}$	$\frac{0,281-1,49}{0,431}$	14
	< 1*	$\frac{2,48-6,73}{4,07}$	$\frac{1,92-7,18}{3,47}$	$\frac{0,465-1,82}{1,17}$	14
Асфальт в г. Петрозаводске (ориентировочно)	< 1	10,8	2,78	3,88	1
Уличная пыль с борта автомобиля, 2017, 2018, 2020 гг. (г. Петрозаводск)	< 0,2 (< 0,1 – 64–68%)*	$\frac{1,39-1,88}{1,66}$	$\frac{15,3-24,3}{20,1}$	$\frac{0,072-0,101}{0,082}$	6
Уличная пыль с лобового стекла автомобиля, 2018 г. (г. Петрозаводск)	< 0,3 (< 0,1 – 89,9%)	1,24	5,75	0,216	1
Почвы вблизи п. Рыбрека (Прионежский район)	< 1	$\frac{0,376-4,56}{0,849}$	$\frac{0,356-8,47}{0,982}$	$\frac{0,073-6,26}{0,864}$	40
Донные осадки р. Лососинка	< 0,1	$\frac{1,22-6,20}{2,70}$	$\frac{2,56-6,19}{3,73}$	$\frac{0,340-2,36}{0,723}$	48**
Донные осадки р. Шуя	< 0,1	$\frac{0,276-1,71}{0,573}$	$\frac{0,293-0,864}{0,572}$	$\frac{0,612-2,41}{1,0}$	21**
Вода р. Лососинка (в сухую погоду), мг/м ³	–	$\frac{0,150-0,201}{0,170}$	$\frac{1,52-2,28}{1,88}$	$\frac{0,066-0,119}{0,090}$	4

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
То же (после дождя), мг/м ³	–	0,252–0,302	0,588–0,887	0,328–0,463	10
		0,276	0,716	0,385	

Примечание: в числителе – пределы содержания, в знаменателе – среднее геометрическое содержание; n – число проб; *расчеты на основе средневзвешенных значений по четырем фракциям крупности; **исключены пробы с «трехсигмовыми» значениями логарифмов содержания W: 1,76 мг/кг (р. Лососинка) и 6,62 мг/кг (р. Шуя); ***гранулометрический состав определен по образцам 2018 г.

Note: in the numerator – the content limits, in the denominator – the geometric mean content; n – the number of samples; *calculations are based on weighted average for four size fractions; **samples with ‘three-sigma’ values of W content logarithms were excluded: 1.76 mg/kg (Lososinka River) and 6.62 mg/kg (Shuya River); ***granulometric composition was determined from samples taken in 2018.

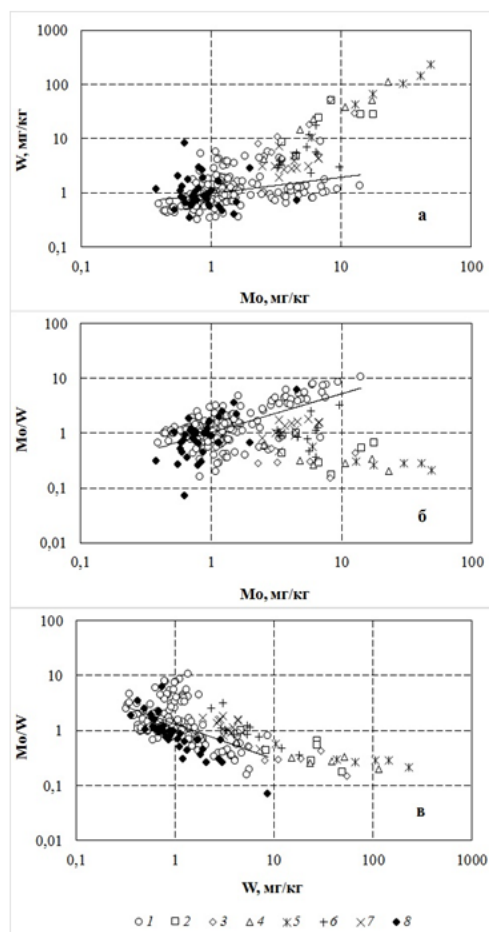


Рис. 3. Содержание Mo, W и Mo/W соотношение в почвах г. Петрозаводска:

1 – городские почвы в целом (фракция < 1 мм),
2–5 – почвы и грунты заводской площадки (фракции 1–0,5; 0,5–0,25; 0,25–0,1 и < 0,1 мм соответственно); почвы (размер частиц < 1 мм – см. табл. 1); 6 – заводского парка,
7 – Александровского сквера, 8 – района п. Рыбрека;
тренды показаны для городских почв в целом

Fig. 3. Content of Mo, W and Mo/W ratio in the soils of Petrozavodsk:

1 – urban soils in general (fraction < 1 mm),
2–5 – soils of the industrial site (fractions 1–0,5; 0,5–0,25; 0,25–0,1 and < 0,1 mm, respectively); soils (particle size < 1 mm – see Table 1); 6 – park of the Onega Tractor Plant,
7 – Aleksandrovsky Garden, 8 – Rybreka area; trends are shown for urban soils in general

Отличительной особенностью почв природно-рекреационных территорий явилось отсутствие статистически значимой связи между логарифмами содержания W и Mo, в том числе для всех фракций крупности (табл. 2). В случае промышленной территории, наоборот, эта связь для всех фракций, кроме

Для почв г. Петрозаводска установлены более широкие пределы содержания металлов, чем для почв района п. Рыбрека, удаленного от промышленных центров и урбанизированных территорий (см. табл. 1, рис. 3). При этом наиболее загрязненными оказались почвы и грунты центральной части города, подвергавшейся воздействию выбросов объектов ныне ликвидированной площадки Онежского тракторного завода, в частности, экологически опасного литейного производства.

Установлено, что содержание изученных металлов снижается по мере удаления от источника выбросов в ряду: заводская площадка > заводской парк > Александровский сквер > город в целом. Исключение составила фракция 0,5–0,25 мм почв парка, в которой содержание Mo оказалось в 1,1 раза выше, чем в почвах и грунтах заводской площадки.

Изучение дифференциации элементов по почвенным фракциям выявило и другие ее особенности. Одной из них явилось более высокое, чем в крупных фракциях (1–0,5–0,25–0,1 мм), содержание W во фракции < 0,1 мм на всех загрязненных территориях, а Mo – только в случае заводской площадки.

Максимальное превышение среднего содержания Mo в крупных фракциях почв и грунтов заводской площадки над его средним содержанием в таких же фракциях в почвах природно-рекреационных территорий составило 1,9 раза, в то время как для W оно находилось в пределах 3,7–6,4 раза (см. табл. 1). Снижение среднего содержания Mo во фракции < 0,1 мм по сравнению с площадкой завода составило 5,1 и 7,7 раза для парка и сквера соответственно, что тем не менее меньше, чем для W – 8,0 и 10,9.

Расчеты показали, что средние величины Mo/W соотношения, полученные для фракции < 0,1 мм почв парка и сквера, в 1,4–1,7 раза выше, чем в случае заводской площадки, а для более крупных фракций в 2,3–4 раза выше (см. табл. 1).

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

самой крупной, при выбранном уровне значимости оказалась статистически значимой. Как нетрудно заметить, величина Mo/W соотношения по всем фракциям в большей степени зависит от содержания W в наиболее загрязненных почвах (заводская площадка и заводской парк), а от содержания Mo – в менее загрязненных (Александровский сквер).

Таблица 2

Коэффициенты линейной корреляции между логарифмами содержания Mo , W и Mo/W соотношения в поверхностных слоях почв, грунтов и донных осадков
Coefficients of linear correlation between logarithms of the Mo , W content and Mo/W ratio in the surface layers of soils and bottom sediments

Наименование	Фракция крупности, мм	$Mo-W$	$Mo-Mo/W$	$W-Mo/W$	n	$r_{0,05}$
Городские почвы (г. Петрозаводск)	< 1	0,328	0,633	-0,523	170	0,152
Почвы и грунты заводской площадки	< 0,1	0,867	-0,305	-0,739	63	0,248
Почвы и грунты заводской площадки ($n = 24$)	1–0,5	0,713	0,010	-0,694	6	0,811
	0,5–0,25	0,870	-0,167	-0,630	6	
	0,25–0,1	0,978	-0,766	-0,884	6	
	< 0,1	0,988	-0,867	-0,933	6	
Почвы заводского парка ($n = 44$)	1–0,5	-0,226	0,647	-0,889	11	0,602
	0,5–0,25	0,531	0,342	-0,615	11	
	0,25–0,1	0,083	0,571	-0,771	11	
	< 0,1	0,192	0,518	-0,740	11	
	< 1*	0,249	0,294	-0,852	11	
Почвы Александровского сквера ($n = 56$)	1–0,5	0,026	0,845	-0,512	14	0,532
	0,5–0,25	0,267	0,897	-0,186	14	
	0,25–0,1	0,367	0,724	-0,375	14	
	< 0,1	0,280	0,775	-0,389	14	
	< 1*	0,222	0,580	-0,666	14	
Почвы вблизи пос. Рыбрека (Прионежский район)	< 1	-0,086	0,604	-0,846	40	0,312
Донные осадки р. Лососинка	< 0,1	0,200	0,927	-0,181	48	0,285
Донные осадки р. Шуя	< 0,1	0,727	0,885	0,325	21	0,433

Примечание: $r_{0,05}$ – критические значения коэффициента корреляции при уровне значимости 0,05; *см. табл. 1.

Note: $r_{0,05}$ – critical values for the correlation coefficient at a significance level of 0.05; *see Table 1.

Для фракции < 1 мм почв сквера (расчеты выполнены на основе средневзвешенных значений – см. табл. 1) отрицательный коэффициент корреляции между содержанием W и величиной Mo/W соотношения статистически значим, при этом, как видно из таблицы, зависимость последней от содержания Mo , по сравнению с остальными фракциями, несколько снижена. Данные обстоятельства, как установлено, связаны с двумя определениями наиболее высокого для данного участка содержания W (7,18 и 4,77 мг/кг) в пробах почв, отобранных в точках, самых близких к городской дороге. Исключение этих проб из выборки снижает коэффициент корреляции между содержанием W и Mo/W соотношением до -0,255 ($r_{0,05} = 0,576$; $n = 12$). В точке, наиболее удаленной от дороги, содержание W минимально (1,92 мг/кг).

Диаграммы на рис. 3 хорошо показали различия положений точек, соответствующих значениям проанализированных выборок (см. табл. 1). Из рисунка видно, что для многих проб почв города (выборка $n = 170$) свойственно повышенное содержание или Mo (> 2 мг/кг), или W ($\geq 2,5$ мг/кг), что сказывается на величине Mo/W соотношения (> 1 или < 1 соответственно).

Содержание Mo и величина Mo/W соотношения в асфальте превысили их средние значения в городских почвах в 8 и 3 раза соответственно, однако в отдельных случаях эти значения в почвах, наоборот, были выше, чем в асфальте, в 1,3 и 2,7 раза соответственно (см. табл. 1).

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

В почвах и грунтах наиболее загрязненных территорий (заводская площадка) отмечено одновременное изменение содержания Mo и W (см. рис. 3, а), что приводит к менее резким, в отличие от городских почв в целом, колебаниям Mo/W соотношения (см. рис. 3, б, в).

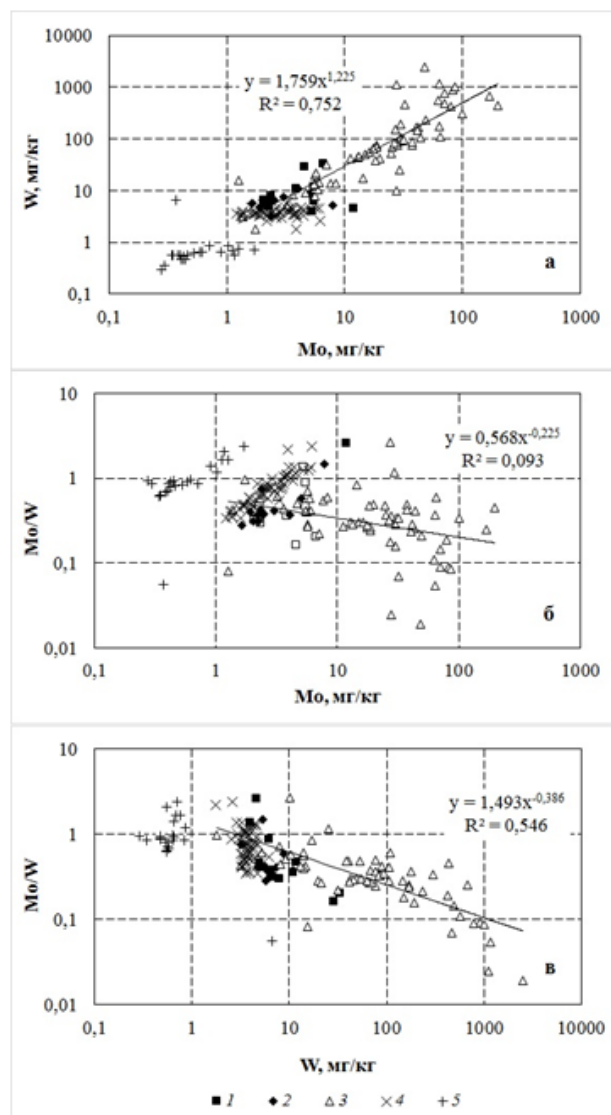


Рис. 4. Содержание Mo, W и Mo/W соотношение во фракции < 0,1 мм почв и грунтов загрязненных территорий г. Петрозаводска и донных осадках рек: 1–3 – почвы и грунты: 1 – заводской парк, 2 – Александровский сквер, 3 – заводская площадка; 4–5 – донные осадки: 4 – р. Лососинка, 5 – р. Шуя (коэффициенты корреляции см. в табл. 2); тренды показаны для заводской площадки

Fig. 4. The content of Mo, W and Mo/W ratio in the fraction < 0,1 mm of soils of polluted territories of Petrozavodsk and in bottom sediments of rivers: 1–3 – soils: 1 – park of the Onega Tractor Plant, 2 – Alexander garden, 3 – site of the Onega Tractor Plant; 4–5 – bottom sediments: 4 – Lososinka River, 5 – Shuya River (see table 2 for correlation coefficients); trends are shown for the site of the Onega Tractor Plant

Точки, соответствующие почвам природно-рекреационных территорий, заняли на графиках промежуточное положение между данными в целом по городу и данными по заводской площадке.

При увеличении объема выборки и расширении таким образом диапазона содержания элементов во фракции < 0,1 мм почв заводской площадки (см. табл. 2, рис. 4, а) значимая положительная корреляционная связь между Mo и W сохранилась. Также подтверждено статистически значимое влияние W на величину Mo/W соотношения (рис. 4, в; см. табл. 2). Рост содержания Mo это соотношение не увеличил (рис. 4, б). Почвы природно-рекреационных территорий по положению точек на графиках рис. 4 больше соответствуют наименее загрязненным почвам и грунтам заводской площадки.

В уличной пыли г. Петрозаводска обнаружено (см. табл. 1) содержание W, промежуточное между его содержанием в мелких фракциях загрязненных почв и грунтов заводской площадки и почв природно-рекреационных территорий центральной части города. Полученное содержание Mo в пыли не столь велико.

Геолого-геохимические условия окрестностей п. Рыбрека и юго-восточной застроенной части г. Петрозаводска в значительной степени совпадают (рис. 5). На этих территориях, в частности, развиты вепсийские породы Онежской палеопротерозойской структуры [11]. Фоновое содержание Mo (по W данные отсутствуют) в этих породах, слагающих шокшинскую и петрозаводскую свиты вепися, составляет 2,2 и 3 г/т соответственно [22]. Литогеохимические факторы нашли отражение в распределении Mo, W и Mo/W соотношения в изученных почвах (см. рис. 3). А именно, точки, соответствующие на рис. 3 содержанию элементов в почвах района п. Рыбрека, преимущественно расположились среди точек, характеризующих меньшие количества Mo в городских почвах (< 2 мг/кг). То же самое наблюдается и на рис. 3, б. Для W отмечен более широкий разброс значений (см. рис. 3, в).

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

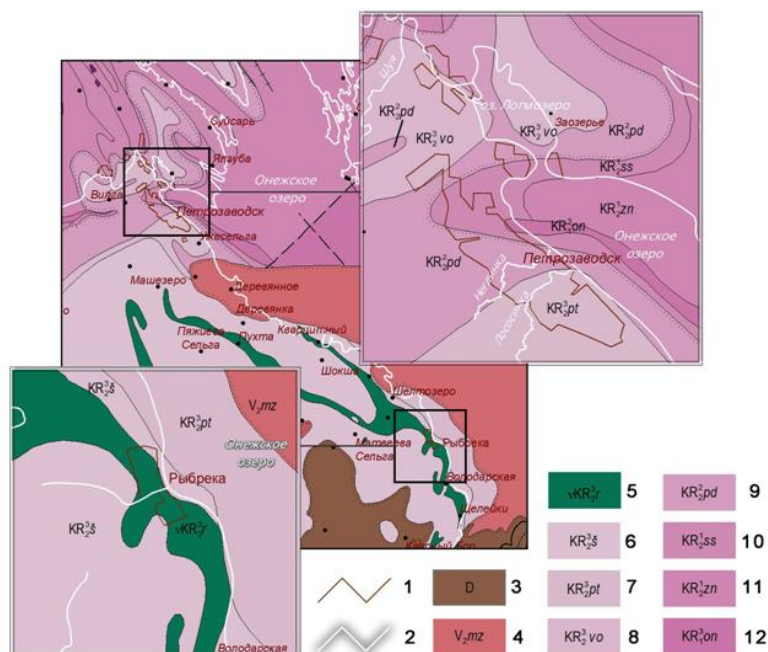


Рис. 5. Фрагмент геологической карты (по [14]):

1 – населенные пункты, 2 – реки и Онежское озеро; 3 – девонская система: глины пестроцветные; 4 – верхний протерозой, венд, мезенская свита: алевролиты, аргиллиты, зеленоцветные песчаники; 5–8 – нижний протерозой, верхний карелий, вепсий: 5 – Ропручейский габродолеритовый комплекс: долериты, габродолериты, габбро; 6 – шокшинская свита: песчаники, кварцитопесчаники, алевролиты розово- и красноцветные; 7 – петрозаводская свита: углеродсодержащие серые метапесчаники, полимиктовые конгломераты; 8 – вазозерская свита: углеродсодержащие алевролиты, известняки, метапесчаники; 9 – калевий, падоская свита: метаморфизованные песчаники, алевролиты с углеродистым веществом, ритмично-слоистые аргиллиты; 10–11 – людиковий: 10 – суйсарская свита: базальты, пикритобазальты, пикриты с прослоями сланцев; 11 – заонежская свита (осадочно-вулканогенный комплекс): сланцы, в том числе шунгитсодержащие, известняки, доломиты; 12 – нижний карелий, ятулий: онежская серия: доломиты, известняки, сланцы, кварцитопесчаники

Fig. 5. Fragment of the Geological map (after [14]):

1 – localities; 2 – rivers and Onega Lake coast; 3 – Devonian system: variegated clays; 4 – Upper Proterozoic, Vend, Mezen formation: siltstones, mudstones, green sandstones; 5–8 – Lower Proterozoic, Upper Karelii, Vepsian superhorizon: 5 – Ropruchey gabbrodolerit complex: dolerites, gabbrodolerites, gabbros; 6 – Shoksha formation: sandstones, quartzitosandstones, pink and red siltstones; 7 – Petrozavodsk formation: carbonaceous grey metasandstones, polymictic conglomerates; 8 – Washezero formation: carbonaceous siltstones, limestones, metasandstones; 9 – Kalevian superhorizon, Pados formation: metamorphosed sandstones, siltstones with carbonaceous matter, rhythmically layered mudstones; 10–11 – Ludikovian superhorizon: 10 – Suisar formation: basalts, picrobasalts, picrites with shale interlayers; 11 – Zaonezhskaya formation (sedimentary-volcanogenic complex): shales, including shungite-containing ones, limestones, dolomites; 12 – Lower Karelii, Jatulian superhorizon, Onega series: dolomites, limestones, shales, quartzitosandstones

Для городских почв в целом и почв района п. Рыбрека отмечены незначимые различия выборочных дисперсий (по F-критерию) и средних (по t-критерию) логарифмов содержания W ($p_F = 0,985$ и $p_t = 0,501$). Для Mo при значимости различий дисперсий ($p_F = 0,045$) различия средних незначимы ($p_t = 0,059$) только в диапазоне логарифмических значений его содержания в почвах г. Петрозаводска от $-0,402$ до $0,248$ или $0,396$ – $1,77$ мг/кг при среднем геометрическом $0,975$ мг/кг (выборка $n = 132$). Для полной выборки ($n = 170$) с включением в нее данных с большим содержанием Mo ($1,85$ – $14,1$ мг/кг) значимые различия выявлены и для средних ($p_F < 0,001$ и $p_t < 0,001$).

Для донных осадков городской (Лососинка) и загородной (Шуя) рек установлены отличия как по содержанию Mo и W (см. табл. 1, рис. 4), так и уровню корреляционной связи между этими элементами (см. табл. 2). В первом случае при большем содержании металлов статистически значимая корреляционная связь между ними отсутствует, а во втором – она статистически значима. Для донных осадков обеих рек установлена зависимость величины Mo/W соотношения от содержания Mo. При этом аналогичная зависимость от содержания в донных осадках W не обнаружена.

Донные осадки р. Лососинка по содержанию Mo (в отличие от W) оказались сопоставимыми (анализ по фракции $< 0,1$ мм) с почвами Александровского сквера (см. табл. 1, рис. 4), в связи с чем величины Mo/W соотношения в этих объектах, являющихся компонентами единого геохимического

ландшафта (субаквальный и элювиальный элементарные ландшафты), подвергнувшегося загрязнению из одного и того же комплексного источника (площадка Онежского тракторного завода), отличаются 1,7 раза.

Содержание Мо в воде р. Лососинка (см. табл. 1) ниже, чем в водах других рек (см. Раздел «Введение»), а W – намного выше. Сразу после прохождения дождя количество W в речной воде уменьшилось в среднем в 2,6 раза по сравнению с условиями сухой летней погоды, а количество Мо – увеличилось в 1,6 раза.

Обсуждение результатов

Содержание в изученных почвах Мо и W определяется как геолого-геохимическими условиями, так и загрязнением на урбанизированных территориях. В почвах Петрозаводска (за исключением наиболее загрязненной центральной части города) и юго-западного Прионежья (район п. Рыбрека) определены близкие средние геометрические значения содержания W (1,06 и 0,982 мг/кг соответственно). Для Мо выявлены различия, подтвержденные статистически (1,34 и 0,849 мг/кг). Для сравнения в почвах Заонежского полуострова, расположенного в северной части Онежского озера, среднее геометрическое содержание Мо составляет 0,606, а W – 0,223 мг/кг [15].

Значительным остаточным промышленным загрязнением отличается центральная часть города. Так, в почвах и грунтах бывшей площадки тракторного завода содержание Мо в разных по размеру частиц фракциях достигает десятков, иногда первых сотен, а W – даже первых тысяч мг/кг. В среднем более крупные фракции (1–0,5–0,25–0,1 мм) содержат гораздо меньше Мо и W, чем самая мелкая (< 0,1 мм).

В почвах, ближайших к заводской площадке природно-рекреационных территорий, уровни загрязнения снижаются по мере удаления от источника выбросов, величина Мо/W соотношения увеличивается в более крупных фракциях в среднем с 0,310–0,437 до 0,965–1,25, а во фракции < 0,1 мм – только с 0,288–0,304 до 0,431–0,476. Эти различия объясняются как неодинаковым распределением элементов в разных по размеру выброшенных техногенных частицах и разной атомной массой Мо и W (95,94 и 183,85 а.е.м. соответственно), так и более активным выносом из городских почв Мо по сравнению с малоподвижным W.

Благодаря таким сложным механизмам загрязненные почвы и грунты (особенно более мелкие почвенные фракции) отличаются наличием значимой положительной корреляционной связи между Мо и W, а также большей зависимостью Мо/W соотношения от содержания W. В менее загрязненных почвах корреляционная связь между элементами становится статистически незначимой, а Мо/W соотношение постепенно оказывается все более зависимым от содержания Мо.

Снижение величины Мо/W соотношения происходит при меньших размерах частиц, поскольку техногенный W достаточно прочно закрепляется преимущественно в наиболее мелкой почвенной фракции, в том числе, возможно, в виде ультрамикроскопической производственной пыли. В менее загрязненных почвах содержание Мо в среднем выше в более крупных фракциях, чем во фракции < 0,1 мм.

Дополнительным фактором поступления Мо в почвы города (случаи содержания Мо > 2 мг/кг с Мо/W соотношением > 1) может являться уличная (дорожная) пыль, загрязняемая в результате использования молибденовых присадок в автомобильных двигателях и истирания содержащего Мо асфальтового покрытия городских дорог движущимся автотранспортом.

Ранее установлено превышение среднего содержания элементов в снеге в г. Петрозаводске (n = 21) по сравнению с загородной зоной: Мо – в 3,9 раза (0,117 мг/м³), W – в 3,2 раза (0,064 мг/м³) [16]. Таким образом, средняя величина определяемого для снега урбогеосистемы Мо/W соотношения составляет 1,83. Это значение в 8,5–25 раз выше, чем в уличной пыли. Данное несоответствие требует дополнительного исследования, тем не менее можно предположить, что колебания величины Мо/W соотношения, особенно в случае геохимической миграции в подвижных средах, зависит от неодинакового содержания элементов в различных по размеру частицах, наличия нескольких источников загрязнения (бывших и предполагаемых) и, соответственно, форм поступления Мо и W в изучаемые компоненты геосистем.

Отметим, что наиболее высокое содержание Мо на некоторых участках города может быть обусловлено геолого-геохимическими особенностями данной территории, а именно повышенным содержанием этого элемента в коренных породах и рыхлых отложениях района [10; 11; 22].

Экология и природопользование
Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

Геологические образования района вряд ли являются источником высокого содержания W в дорожной пыли из-за его не очень большого содержания в породах [11] и отсутствия данных о наличии вольфрамовой минерализации в районе работ [10]. При уточнении реальных источников следует обратить внимание на все более широкое использование различных вольфрамовых присадок, добавляемых в моторное масло для лучшей эксплуатации автотранспортных средств.

Еще одним аспектом, подчеркивающим важную роль Mo и W в загрязнении городской среды, является их повышенное среднее содержание в осадках городской р. Лососинки по сравнению с донными осадками протекающей за пределами города р. Шуи (Mo – в 4,7 и W – в 6,5 раза). Причиной сдерживания аккумуляции W в донных осадках может являться его большее, по сравнению с Mo, закрепление в загрязненных почвах примыкающих элементарных ландшафтов.

Значительно более низкое содержание Mo и намного более высокое содержание W в воде р. Лососинка, по сравнению со средним содержанием в воде других рек [5; 18; 26; 27], подтверждает значительную роль последнего в загрязнении урбогеосистемы г. Петрозаводска. В связи с этими отличиями величины Mo/W соотношения в воде р. Лососинка также существенно отличаются от значений для других рек, рассчитанных с использованием средних концентраций элементов, приведенных в отечественной и зарубежной литературе (см. раздел «Введение»).

Исследования изменчивости вод р. Лососинки (сравнение их химического состава в сухую погоду и сразу после дождя) подтвердили дифференциацию Mo и W в природных средах. Степень миграции изученных элементов зависит от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, которые изменяются при прохождении осадков. Эти изменения активизируют вынос Mo из загрязненных почв и грунтов города и снижают вынос W, контролируют степень растворимости и осаждения элементов в речной воде.

Рассмотренные в данной статье металлы, наряду с другими элементами-загрязнителями [15; 16], вызывают беспокойство в плане воздействия на здоровье населения в связи с их установленным высоким содержанием в компонентах городской среды. Так, при ветровой эрозии возникает опасность попадания в городской воздух частиц загрязненной почвы. Вероятность этого увеличивается при вытаптывании почв, а также повреждении почвенно-растительного покрова при строительстве объектов, прокладке коммуникаций, благоустройстве озелененных территорий вблизи источников загрязнения – промышленных площадок и городских автодорог.

Существующими нормативами [13] рекомендованы референтные уровни ингаляционных воздействий на органы и системы человека многих веществ. В частности, для W при хроническом ингаляционном воздействии на органы дыхания референтной концентрацией считается $0,1 \text{ мг/м}^3$. Для Mo определен уровень $0,012 \text{ мг/м}^3$. Установленные пороговые значения и полученные в настоящем исследовании результаты определяют необходимость контроля концентраций в атмосферном воздухе опасных для здоровья химических элементов и снижения экологического риска для населения путем борьбы с запыленностью городской среды.

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты и их обсуждение приводят к следующим выводам:

1. Компоненты антропогенно трансформированной геосистемы (г. Петрозаводска) по степени загрязнения Mo и W расположились в следующей последовательности: почвы и техногенных грунты заводской площадки (центральная часть города) > почвы заводского парка > почвы Александровского сквера > донные осадки р. Лососинка (= Mo, > W) > город в целом.

2. Промышленное (литейное) производство является источником совместного привноса Mo и W в городскую среду, что контролируется статистически значимой положительной корреляционной связью между содержанием этих элементов в почвах и грунтах заводской площадки.

3. Распространение Mo и W в выбросах зависит от содержания металлов в частицах разной крупности и атомной массы элементов. В загрязненных почвах и грунтах заводской площадки Mo и W концентрируются преимущественно в самой мелкой из изученных почвенных фракций (< 0,1 мм). В почвах ближайших природно-рекреационных территорий техногенный W закрепляется прочнее, чем Mo.

4. Значения среднего геометрического содержания Mo и W в незагрязненных почвах района п. Рыбрека (0,849 и 0,982 мг/кг соответственно) и в донных осадках р. Шуя (0,573 и 0,572 мг/кг) могут быть приняты в качестве фоновых для Западного Прионежья.

*Экология и природопользование**Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.*

5. В воде реки в пределах загрязненной городской территории после дождя содержание Мо по сравнению с сухой погодой возрастает, а W – падает, что связано с изменением кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств почв и самой речной воды.

Дальнейшее изучение загрязнения региональных и локальных геосистем требует проведения мониторинга изменения содержания и поведения потенциально опасных химических элементов в зонах воздействия бывших и существующих промышленных и энергетических объектов, учета дополнительных возможных источников загрязнения, а также оценки влияния загрязнения на живые организмы, включая человека.

Благодарности. Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт геологии КарНЦ РАН).

Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

Acknowledgements. The research was financed from the federal funds allocated for the state assignment of the KarRC RAS (Institute of Geology of the KarRC RAS).

The studies were carried out on the scientific equipment of the Center for Collective Use of the Federal Research Center “Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences”.

Библиографический список

1. Алексинская Л.Н., Саэт Ю.Е., Янин Е.П. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982. 74 с. URL: <http://www.geokniga.org/books/15001> (дата обращения: 30.07.2020).
2. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д., Гудзовский Г.А. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V–VIII групп: справочное издание / под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1989. 592 с.
3. Волкова Т.П., Попова Ю.С., Омельченко А.А. Эколого-геологическая характеристика особенностей накопления химических элементов в почвах Приазовья // Наукові праці ДонНТУ. Сер. : Гірничо-геологічна. 2005. Вип. 96. С. 84–91. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Npdntu_gg_2005_96_19 (дата обращения: 30.07.2020).
4. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин, Р.С. Смирнова, И.Л. Башаркевич, Т.Л. Онищенко, Л.Н. Павлова, Н.Я. Трефилова, А.И. Ачкасов, С.Ш. Саркисян. М.: Недра, 1990. 335 с.
5. Геохимия окружающей среды : учеб. пособ. для вузов / В.А. Алексеенко, С.А. Бузмаков, М.С. Панин; Перм. гос. нац. иссл. ун-т. Пермь, 2013. 359 с.
6. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа // Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2008. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17-4-4-02-84> (дата обращения: 30.07.2020).
7. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2019. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200097520> (дата обращения: 30.07.2020).
8. ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005). Качество почв. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы. М.: Стандартинформ, 2009. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200074384> (дата обращения: 30.07.2020).
9. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
10. Михайлов В.А., Лодыгин А.Н., Кушнеренко В.К. Особенности геологического строения и металлоносность Шуйско-Петрозаводской площади (Республика Карелия) // Региональная геология и металлогения. 2014. № 59. С. 61–69.
11. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минералогия) / отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: Изд-во Карельского научного центра РАН, 2011. 431 с.
12. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 528 с.
13. Р 2.1.10.1920-04 Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 143 с.
14. Р-(35),36 (Петрозаводск) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Третье поколение. Балтийская серия. Геологическая карта дочетвертичных образований, масштаб: 1 : 1 000 000. ФГБУ «ВСЕГЕИ», 2015. Ред.: Ю.Б. Богданов. URL: <http://www.geokniga.org/maps/17327> (дата обращения: 29.03.2020).
15. Рыбаков Д.С. Геоэкология Карелии: геохимический подход к проблемам оценки риска. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2017. 311 с.
16. Рыбаков Д.С., Крутских Н.В., Шелехова Т.С., Лаврова Н.Б., Слуковский З.И., Кричевцова М.В., Лазарева О.В. Климатические и геохимические аспекты формирования экологических рисков в Республике Карелия / отв. ред. А.В. Яблоков. СПб.: Изд-во «ЭлекСис», 2013. 130 с.
17. Рыбаков Д.С., Шелехова Т.С. Диатомей в донных осадках – индикаторы загрязнения водных экосистем в условиях урбанизации // Экология. 2014. № 1. С. 45–52. doi: 10.7868/S0367059714010119.

Экология и природопользование

Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

18. Савенко В.С. Биофильность химических элементов и ее отражение в химии океана // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1997, №1. С. 3–7.
19. Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Рыбникова З.П., Михайлова А.И., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Колодей В.С. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54–73. doi: 10.17076/geo140.
20. Служковский З.И. Геоэкологическая оценка состояния малых рек крупного промышленного города по данным о содержании тяжелых металлов в донных отложениях // Метеорология и гидрология. 2015. № 6. С. 81–88.
21. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. М.: Недра, 1990. 480 с.
22. Томилиня О.В., Паламарчук С.Ф., Яхнин Э.Я., Егоров А.И. Комплект карт геохимической основы государственной геологической карты Российской Федерации // Геохимическое картирование севера европейской территории России в рамках международной программы «Экогеохимия Баренцева региона» и проведение опережающего этапа составления геохимических основ Госгеолкарты-1000 третьего поколения на листы Р-35,36. Т. 2: Отчет о научно-исследовательской работе / отв. исп. В.А. Чекушин. СПб., 2004. 146 с.
23. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: пер. с нем. М.: Мир, 1997. 232 с.
24. Чертко Н.К. Геохимия и экология химических элементов: справочное пособие / Н.К. Чертко, Э.Н. Чертко. Мн.: Издательский центр БГУ, 2008. 140 с.
25. Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма / ред. кол.: Е.П. Иешко (отв. ред.), Н.А. Белкина, Г.С. Бородулина, Н.В. Виноградова, А.И. Голубев, А.А. Лукин, А.И. Максимов, А.К. Полин, Д.С. Рыбаков, Л.П. Рыжков, А.И. Слабунов, О.М. Федоренко, Н.Г. Федорец. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 110 с.
26. Firdaus M.L., Norisuye K., Nakagawa Y., Nakatsuka S., Sohrin Y. Dissolved and Labile Particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the Western North Pacific Ocean // J. Oceanogr. 2008. V. 64, No. 2. P. 247–257. doi: 10.1007/s10872-008-0019-z.
27. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in river waters // In Treatise on Geochemistry, Vol. 3 / Ed. by H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, Amsterdam. 2005. P. 225–272.
28. Mendy A., Gasana J., Vieira E.R. Urinary heavy metals and associated medical conditions in the US adult population // Int. J. Environ. Health Res. 2012. V. 22, No 2. P. 105–118. doi: 10.1080/09603123.2011.605877

References

1. Aleksinskaya, L.N., Saet, Yu.E., and Yanin, E.P. (1982), *Metodicheskie rekomendatsii po geokhimicheskoi otsenke zagryazneniya poverkhnostnykh vodotokov khimicheskimi elementami* [Guidelines for geochemical assessment of surface water pollution by chemical elements], IMGRE, Moscow, Russia, available at: <http://www.geokniga.org/books/15001> (Accessed 30 July 2020).
2. Bandman, A.L., Volkova, N.V., Grekhova, T.D., Gudzovsky, G.A., etc. (1989), *Vrednye khimicheskie veshhestva. Neorganicheskie soedineniya ehlementov V–VIII grupp: Spravochnoe izdanie* [Harmful chemicals. Inorganic compounds of elements of V–VIII groups: Reference edition], Himiya, Leningrad, USSR.
3. Volkova, T.P., Popova, Ju.S., and Omel'chenko, A.A. (2005), “Ecological and geological characteristics of the accumulation of chemical elements in the soils of the Azov region”, *Proceedings of DonNTU. Ser. Mining and Geology*, no. 96, pp. 84–91, available at: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Npndntu_gg_2005_96_19 (data obrashhenija: 30.07.2020).
4. Saet, Yu.E., Revich, B.A., Yanin, E.P., Smirnova, R.S., Basharkevich, I.L., Onishchenko, T.L., Pavlova, L.N., Trefilova, N.Ya., Achkasov, A.I., and Sarkisyan, S.Sh. (1990), *Geohimiya okruzhayushchej sredy* [Geochemistry of the Environment], Nedra, Moscow, Russia.
5. Alekseenko, V.A., Buzmakov, S.A., and Panin, M.S. (2013), *Geohimiya okruzhayushchej sredy* [Geochemistry of the Environment], Perm. Gov. Nat. Issl. Un-t, Perm, Russia.
6. GOST 17.4.4.02-84 (2008), *Okhrana prirody. Pochvy. Metody otbora i podgotovki prob dlya khimicheskogo, bakteriologicheskogo, gel'mintologicheskogo analiza* [Nature protection. Soils. Methods for sampling and preparation of soil for chemical, bacteriological, helminthological analysis], Standartinform, Moscow, Russia, available at: <http://docs.cntd.ru/document/gost-17-4-4-02-84> (Accessed 30 July 2020).
7. GOST 31861-2012 (2019), *Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob* [Water. General requirements for sampling], Standartinform, Moscow, Russia, available at: <http://docs.cntd.ru/document/1200097520> (Accessed 30 July 2020).
8. GOST R 53123-2008 (ISO 10381-5:2005) (2009), *Kachestvo pochv. Otbor prob. Chast' 5. Rukovodstvo po izucheniyu gorodskikh i promyshlennykh uchastkov na predmet zagryazneniya pochvy* [Soil quality. Sampling. Part 5. Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination], Standartinform, Moscow, Russia, available at: <http://docs.cntd.ru/document/1200074384> (Accessed 30 July 2020).
9. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. (1989), *Mikroelementy v pochvah i rasteniyah* [Trace Elements in Soils and Plants], Mir, Moscow, Russia.
10. Mikhailov, V.A., Lodygin, A.N., and Kushnerenko, V.K. (2014), “Geological structural features and metal content of the Shuya-Petrozavodsk area (Republic of Karelia)”, *Regional Geology and Metallogeny*, no. 59, pp. 61–69.

Экология и природопользование

Рыбаков Д.С., Крутских Н.В.

11. Glushanin, L.V., Sharov, N.V., and Shchiptsov, V.V. (eds.) (2011), *Onezhskaya paleoproterozojkaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i minerageniya)* [Oneza Paleoproterozoic Structure (Geology, Tectonics, Deep Structure, and Minerageny)], KarRC of RAS, Petrozavodsk, Russia.
12. Perelman, A.I. (1989), *Geohimiya* [Geochemistry], Vysshaya shkola, Moscow, Russia.
13. Federal Center for State Sanitary and Epidemiological Surveillance of the Ministry of Health of Russia (2004), *P 2.1.10.1920-04 Rukovodstvo po ocenke riska dlya zdorov'ya naseleniya pri vozdeystvii himicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchih okruzhayushchuyu sredu* [G 2.1.10.1920-04 Guidelines for assessing the risk to public health when exposed to chemicals that pollute the environment]. Moscow, Russia.
14. Bogdanov, Yu.B. (ed.) (2015), *P-(35),36 (Petrozavodsk) Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossijskoj Federacii. Tret'e pokolenie. Baltijskaya seriya. Geologicheskaya karta dochetvertichnyh obrazovanij, masshtab: 1:1 000 000* [P-(35),36 (Petrozavodsk) State Geological Map of the Russian Federation, Scale 1:1,000,000. Third generation. The Baltic series. Geological map of pre-Quaternary formations], FSBI VSEGEI, St. Petersburg, Russia, available at: <http://www.geokniga.org/maps/17327> (Accessed 29 March 2020).
15. Rybakov, D.S. (2017), *Geoekologiya Karelii: geokhimicheskij podkhod k problemam otsenki riska* [Geoecology of Karelia: a Geochemical Approach to the Problems of Risk Assessment], KarRC of RAS, Petrozavodsk, Russia.
16. Rybakov, D.S., Krutskikh, N.V., Shelekhova, T.S., Lavrova, N.B., Slukovsky, Z.I., Krichevskaya, M.V., and Lazareva, O.V. (2013), *Klimaticheskie i geokhimicheskie aspekty formirovaniya ehkologicheskikh riskov v Respublike Kareliya* [Climatic and Geochemical Aspects of Environmental Risks Formation in the Republic of Karelia], ElekSis Ltd., St. Petersburg, Russia.
17. Rybakov, D.S., and Shelekhova, T.S. (2014), "Diatoms in bottom sediments as indicators of pollution of urban aquatic ecosystem", *Russian Journal of Ecology*, no. 1, pp. 45–52. doi: 10.7868/S0367059714010119.
18. Savenko, B.C. (1997), "Biophilic properties of chemical elements and their reflection in the chemistry of ocean", *Bulletin of MSU. Ser. 5. Geography*, no. 1, pp. 3–7.
19. Svetov, S.A., Stepanova, A.V., Chazhengina, S.Yu., Svetova, E.N., Rybnikova, Z.P., Mikhailova, A.I., Paramonov, A.S., Utitsina, V.L., Ekhova, M.V., and Kolodey, V.S. (2015), "Precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) Analysis of the Composition of Rocks and Minerals: Methods and Evaluation of the Accuracy of Results on the Example of Early Precambrian Mafic Complexes", *Proceedings of KarRC of RAS*, no. 7, pp. 54–73. doi: 10.17076/geo140.
20. Slukovskii, Z.I. (2015), "Geoecological assessment of small rivers in the big industrial city based on the data on heavy metal content in bottom sediments", *Russian Meteorology and Hydrology*, V. 40, no. 6, pp. 420–426.
21. Voitkevich, G.V., Kokin, A.V., Miroshnikov, A.E., and Prokhorov, V.G. (1990), *Spravochnik po geohimii* [Handbook of Geochemistry], Nedra, Moscow, Russia.
22. Tomilina, O.V., Palamarchuk, S.F., Yakhnin, E.Ya., and Egorov, A.I. (2004), *Geokhimicheskoe kartirovanie severa evropejskoj territorii Rossii v ramkah mezhdunarodnoj programmy «Ekogeohimiya Barentseva regiona» i provedenie operezhayushchego etapa sostavleniya geokhimicheskikh osnov Gosgeolarty-1000 tret'ego pokoleniya na listy P-35,36* [Geochemical Mapping of the North of the European territory of Russia within the framework of the international program "Ecogeochemistry of the Barents Region" and conducting the advanced stage of compiling the geochemical bases of the state geolokarta-1000 of the third generation on sheets P-35,36], vol. 2, Report on research work, St. Petersburg, Russia.
23. Fellenberg, G. (1997), *Zagryaznenie prirodnoj sredy. Vvedenie v ekologicheskuyu himiyu* [Pollution of the Environment. Introduction to Environmental Chemistry], Mir, Moscow, Russia.
24. Chertko, N.K., and Chertko, E.N. (2008), *Geohimiya i ekologiya himicheskikh elementov: Spravochnoe posobie* [Geochemistry and Ecology of the Chemical Elements: a Reference Guide], Publishing center of BSU, Mn., Belarus.
25. Ieshko, E.P. (ed.), Belkina, N.A., Borodulina, G.S., Vinogradova, N.V., Golubev, A.I., Lukin, A.A., Maximov, A.I., Polin, A.K., Rybakov, D.S., Ryzhkov, L.P., Slabunov, A.I., Fedorenko, O.M., and Fedorets, N.G. (2005), *Ekologicheskie problemy osvoeniya mestorozhdeniya Srednyaya Padma* [Ecological Problems of Development of the Srednyaya Padma Deposit], KarRC of RAS Petrozavodsk, Russia.
26. Firdaus, M.L., Norisuye, K., Nakagawa, Y., Nakatsuka, S., and Sohrin, Y. (2008), "Dissolved and Labile Particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the Western North Pacific Ocean", *J. Oceanogr.*, vol. 64, no. 2, pp. 247–257. doi: 10.1007/s10872-008-0019-z
27. Gaillardet, J., Viers, J., and Dupre, B. (2005), "Trace elements in river waters". P. 225–272, *Treatise on Geochemistry*, vol. 3, ed. by H.D. Holland and K.K. Turekian. Elsevier, Amsterdam.
28. Mendy, A., Gasana, J., and Vieira, E.R. (2012), "Urinary heavy metals and associated medical conditions in the US adult population", *Int. J. Environ. Health Res.*, vol. 22, no 2, pp. 105–118. doi: 10.1080/09603123.2011.605877.

Поступила в редакцию: 13.05.2020.

Сведения об авторах

Дмитрий Сергеевич Рыбаков

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Карельский

About the authors

Dmitry S. Rybakov

Candidate of Geologo-Mineralogical Sciences, Senior Researcher, Institute of Geology, Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia;

научный центр Российской академии наук);
Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,
ул. Пушкинская, д. 11, Институт геологии Карельского
научного центра РАН

e-mail: rybakovd@krc.karelia.ru

Наталья Владимировна Крутских

кандидат географических наук, старший научный
сотрудник Института геологии, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр «Карельский
научный центр Российской академии наук»;

Россия, 185910, Республика Карелия, г. Петрозаводск,
ул. Пушкинская, д. 11, Институт геологии Карельского
научного центра РАН;

e-mail: natkrut@gmail.com

Natalya V. Krutskikh

Candidate of Geographical Sciences, Senior Researcher,
Institute of Geology, Karelian Research Center of the
Russian Academy of Sciences;

11, Pushkinskaya st., Petrozavodsk, 185910, Republic of
Karelia, Russia

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Рыбаков Д.С., Крутских Н.В. Геоэкологические закономерности распределения молибдена и вольфрама при антропогенной трансформации геосистем Прионежья // Географический вестник = Geographical bulletin. 2021. №1(56). С. 81–95 doi 10.17072/2079-7877-2021-1-81-95.

Please cite this article in English as:

Rybakov D.S., Krutskikh N.V. Geoeological regularities of the molybdenum and tungsten distribution during anthropogenic transformation of the geosystems of Prionezhye. *Geographical Bulletin*. 2021. No. 1(56). Pp. 81–95. doi 10.17072/2079-7877-2021-1-81-95.

УДК 504.54

DOI: 10.17072/2079-7877-2021-1-95-108

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТНОГО ФОНОВОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ПЕРМСКОГО КРАЯ

Екатерина Алексеевна Дзюба

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6097-745X>, Scopus Author ID: 57217048414, SPIN: 1070-5404

e-mail: aea_eco@mail.ru

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Согласно закону В.И. Вернадского химические элементы в природных объектах распространены повсеместно, но неравномерно. Знание содержания химических элементов на конкретной территории дает возможность решать различные экологические проблемы. В результате хозяйственной деятельности происходит антропогенная трансформация природной среды, обуславливая изменение геохимических свойств ландшафтов. Для объективной оценки антропогенного воздействия в процессе исследования различных территорий необходимо учитывать фоновые содержания макро- и микроэлементов. В статье приводятся результаты исследования содержания некоторых (Sr, Pb, As, Zn, Ni, Co, Fe₂O₃, MnO, Cr, V, TiO₂) макро- и микроэлементов в ландшафтах на территории Пермского края. Для определения содержания данных элементов был применен метод рентгенофлуоресцентного анализа. В результате определена геохимическая специализация территории Пермского края и природных районов Пермского края (Северный Урал, Западный Урал, Средняя тайга, Южная тайга, Хвойно-широколиственные леса и Кунгурская лесостепь), построены геохимические ряды, выделены аккумулирующиеся и рассеивающиеся элементы. Кроме того, определено фоновое содержание исследуемых элементов для каждого природного района и Пермского края в целом, которое можно использовать при оценке антропогенного воздействия на природную среду.

Ключевые слова: геохимия ландшафтов, макро- и микроэлементы, местное фоновое содержание.

