

*Е. А. Петрова*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА**

Ладожское озеро – крупнейший природный пресноводный водоем Европы и одно из самых северных среди великих озер мира. Состояние экосистемы озера является результатом сложного взаимодействия процессов, происходящих на водосборе и в водоеме под воздействием природных и антропогенных факторов. Ладожское озеро – безальтернативный источник водоснабжения г. Санкт-Петербурга, и поэтому важность качества его вод трудно переоценить.

Озерная котловина образована разломами земной коры и обработана древними ледниками. Всего за свою историю она испытала четыре периода оледенения.

Озеро расположено в районе сочленения крупнейших структур Европы – Балтийского кристаллического щита и Русской платформы, и в геологическом его строении участвуют кристаллические породы докембрийского фундамента, перекрытые верхнепротерозойско-палеозойским осадочным чехлом.

Дно и берега в различных частях озера неодинаковы. На севере они сложены дислоцированными кристаллическими породами, и рельеф здесь сильно расчленен. В южной, мелководной, части озера рельеф дна и берегов достаточно ровный.

При формировании геохимического фона водного объекта важная роль принадлежит донным осадкам. Химический состав современных донных отложений часто более полно, в сравнении с водой, отражает реальное загрязнение водного объекта. Кроме того, донные осадки являются достаточно консервативной системой, способной накапливать и хранить информацию о состоянии и изменениях химических и динамических параметров водной среды в пространственно-временном измерении. Изучение состояния донных осадков способствует решению ряда эколого-геологических задач, выходящих за рамки обычной констатации наличия загрязнения водной системы.

Был проведен анализ донных отложений (409 проб) из западной части акватории Ладожского озера. Пробы отбирались из поверхностного слоя (0–5 см) донного осадка. Для подъема образцов донных отложений использовали дночерпатель ковшового типа марки «Океан-0,25».

Микроэлементный состав осадков определяли с помощью методов эмиссионного спектрального, атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализов с индуктивно связанной плазмой, результаты статистической обработки аналитических данных приведены в табл. 1.

На основе полученных аналитических данных были построены 29 геохимических карт распределения химических элементов в донных осадках западной части акватории Ладожского озера (рис. 1). Их анализ показал, что на изучаемом участке акватории имеются зоны с повышенными, по отношению к величине регионального фона и кларку в земной коре, концентрациями Pb (до 60 ppm), Cr (до 120 ppm), V (до 120 ppm) и некоторых других тяжелых металлов. Эти зоны локализуются преимущественно в осадках северной части изучаемой акватории. В ряде случаев относительно высокие концентрации тяжелых металлов установлены и в песчаных осадках зоны выноса р. Авлоги (Pb – до 40 ppm, Zn – до 180 ppm, Ni – до 50 ppm, Co – до 35 ppm, Mn – до 800 ppm, Mo – до 9 ppm, Cu – до 300 ppm) и в грун-

Таблица 1. Содержание микроэлементов в донных осадках западной части акватории Ладожского озера, определенное разными методами анализа

Химический элемент	Содержание в донных осадках, ppm	
	Среднее	Вариации
<i>Эмиссионный спектральный анализ</i> (n = 409)		
Cr	48,7	10,2–120,5
Zn	52,0	10,0–250,2
Pb	13,7	3,0–60,2
Ni	18,8	3,0–60,4
Cu	18,5	5,0–300,0
Mn	1090,0	500,0–8000,0
V	28,0	8,0–120,0
Co	8,0	2,0–30,0
Be	1,0	1,0–2,0
Sr	130,0	50,0–300,0
Ba	720,0	200,0–1500,0
Ti	1030,0	600,0–5000,0
Mo	1,0	1,0–5,0
Sn	2,0	1,0–6,0
Fe	19 080,0	4000,0–100 000,0
<i>ICP–MS анализ (n = 10)</i>		
Cr	52,96	12,34–95,81
Zn	116,47	45,69–191,14
Pb	28,96	10,03–53,12
Ni	30,01	12,26–55,99
Cu	23,83	4,93–45,70
Mn	2889,30	486,67–10 855,21
V	63,82	9,22–117,71
Co	13,55	4,25–21,75
Be	1,51	0,79–1,96
Sr	178,77	143,86–219,47
Ba	566,74	413,04–695,62
Ti	2259,37	468,95–4117,19
Mo	0,79	0,25–1,68
Sn	1,09	0,35–2,26
Fe	32 096,03	7788,18–48 141,54
Ag	0,87	0,21–1,70
Cd	0,68	0,42–1,01
Sb	0,95	0,09–4,20
Hg	0,00683	0,00134–0,01902
Tl	0,89	0,31–3,02
Th	13,86	3,11–19,42
U	2,49	0,68–3,69
<sup>133</sup> Cs	3,17	0,92–6,38

тах глубоководных участков опробования (Ti – до 4000 ppm, Mn – до 600–800 ppm, Pb – до 40 ppm, Zn – до 160 ppm). В глинисто-песчаных алевритах бухты Черемухино выявлены anomalно высокие содержания Sr (до 300 ppm), а также, по данным гамма-спектрометрии, в ее осадках зафиксированы максимально высокие концентрации <sup>137</sup>Cs (до 370 Бк/кг). Изучение содержаний микроэлементов в донных осадках методом ICP–MS анализа, выполненное для опорных проб, подтвердило и дополнило информацию об уровне концентраций токсичных элементов. Так, во всех опорных пробах установлено повышенное содержание Cd (до 1 ppm); в большинстве проанализированных образцов зафиксированы значительные концентрации As (до 13 ppm), U (до 4 ppm), Th (до 19 ppm).

Отметим, что в целом для северного сектора рассматриваемого участка акватории характерны более высокие концентрации тяжелых металлов, чем для южного. Среди пород кристаллического щита Северного Приладожья известны месторождения и рудопроявления различных металлов, которые и могли определять их повышенный фон в донных осадках. Кроме того, на накопление тяжелых металлов в северной части акватории Ладожского озера влияют глубина озера и особенности гранулометрического состава осадков.

Для оценки уровня загрязнения на изучаемом участке акватории донных осадков тяжелыми металлами были рассчитаны коэффициенты концентрации ( $K_k$ ) отдельных элементов относительно регионального фона [1]. Расчет производился по формуле

$$K_k = K_n / K_{\phi}$$

где  $K_n$  – концентрация отдельного элемента;  $K_{\phi}$  – фоновая концентрация.

В обобщенном виде формулу геохимической ассоциации, характеризующей состав загрязнения по отношению к региональному фону, можно выразить в следующем виде: Mn 2,0 – Cr 1,62 – V 1,35 – Zn 1,33 – Ni 1,25 – Cu 1,16 = Co 1,16 – Pb 1,14, где индекс справа от символа химического элемента – среднее значение коэффициента концентрации.

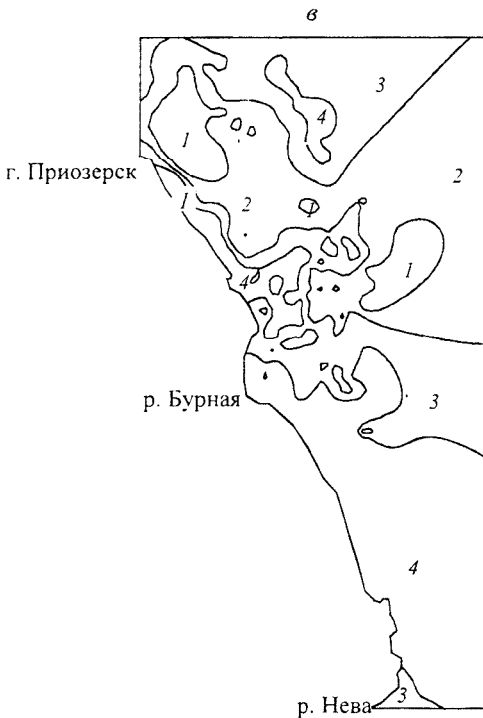
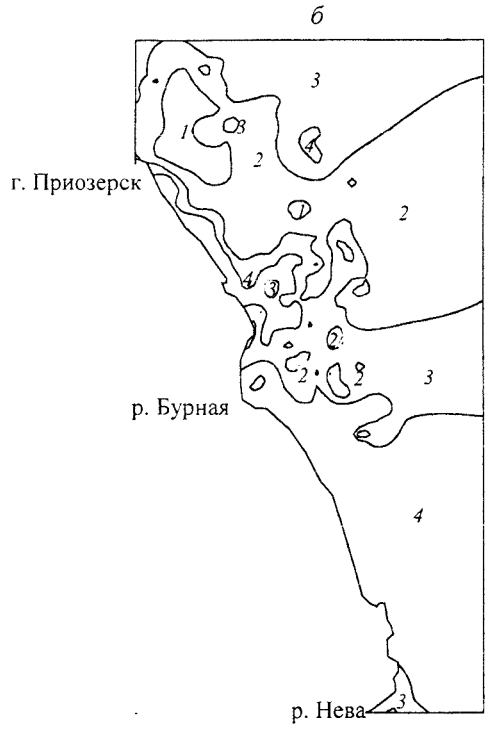
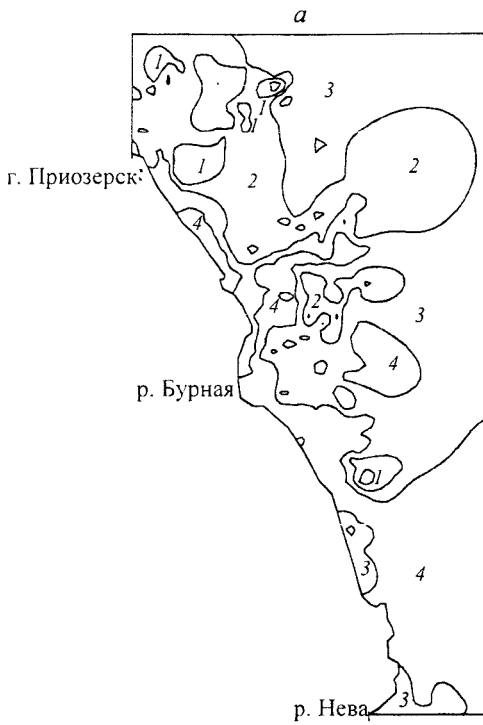


Рис. 1. Распределение Pb (а), Sr (б), V (в) в донных осадках западной части акватории Ладожского озера  
 1 -  $\bar{X}_i + 1,5\sigma < X_i < \bar{X}_i + 3\sigma$ ; 2 -  $\bar{X}_i + 0,5\sigma < X_i < \bar{X}_i + 1,5\sigma$ ;  
 3 -  $\bar{X}_i - 0,5\sigma < X_i < \bar{X}_i + 0,5\sigma$ ; 4 -  $\bar{X}_i - 1,5\sigma < X_i < \bar{X}_i - 0,5\sigma$

По полученным данным был определен уровень загрязнения донных грунтов с учетом классификации токсичности микроэлементов [1]. С целью выявления пространственной локализации различных уровней загрязнения построены геохимические карты-схемы распределения тяжелых металлов в донных осадках Ладожского озера в соответствии с рассчитанными значениями коэффициентов концентрации. В результате анализа этих карт выделены участки акватории с минимальным, низким, средним, высоким и очень высоким уровнем загрязнения донных отложений.

Для получения более обобщенной информации об экологической ситуации на изучаемом участке акватории определили суммарный показатель геохимического загрязнения [2], который характеризует степень химического загрязнения донных осадков микроэлементами и другими загрязняющими веществами и определяется как сумма коэффициентов концентрации отдельных компонентов:

$$Z_i = \sum K_k - (n - 1),$$

где  $n$  – количество компонентов, принимаемых в расчет.

На основе суммарного показателя загрязнения была построена интегральная геохимическая карта распределения тяжелых металлов (с учетом восьми загрязнителей) в донных грунтах западной части Ладожского озера. Ее анализ показывает, что в южном секторе изучаемого участка акватории уровень загрязнения токсичными компонентами низкий, но в примерно в 30 км к востоку от устья р. Авлоги он увеличивается. В северной части акватории озера уровень накопления химических элементов в донных осадках существенно выше.

В ходе проведенного геохимического картирования западной части акватории Ладожского озера было установлено, что в приустьевых зонах крупных водотоков (реки Вуокса и Авлога) отмечаются участки накопления некоторых токсичных микроэлементов. Особенно это характерно для Cr, Pb, Cd и V.

Результаты аналитических исследований были обработаны с помощью статистических методов. Выявлены две ассоциации химических элементов, одна из которых связана с литолого-минералогическим составом донных осадков озера, а другая – с составом вод водотоков, являющихся поставщиками элементов-загрязнителей в озеро. В связи с этим в 2003–2004 гг. проведено литохимическое опробование главных притоков озера (реки Вуокса, Волхов и Свирь), а также притоков собственного водосбора Ладоги (реки Олонка, Сясь, Янисъйоки, Паша, Оять, Бурная, Китеньйоки). Пробы отбирались из поверхностного слоя осадков (0–5 см), в котором наиболее активно протекают процессы взаимодействия с водной средой и накапливаются токсичные компоненты.

Микроэлементный состав осадков определен с помощью методов эмиссионного спектрального, атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализов с индуктивно связанной плазмой, результаты статистической обработки аналитических данных приведены в табл. 2.

В приустьевых зонах водотоков содержание большинства микроэлементов в осадках существенно ниже, чем на изучаемом участке акватории. Однако в ряде случаев установлены локальные, резко повышенные по отношению к фону и кларку концентрации некоторых токсичных компонентов. В приустьевых участках водотоков, протекающих по древним кристаллическим породам Балтийского щита, отмечены относительно высокие содержания Cd (до 1,6 ppm), As (до 2 ppm), Sb (до 13 ppm), Pb (до 290 ppm), Zn (до 110 ppm), Cu (до 160 ppm),  $^{133}\text{Cs}$  (до 9 ppm), Sr (до 370 ppm). В осадках рек, дренирующих осадочные породы Русской платформы, фиксируются концентрации Cd (до 0,6 ppm), As (до 3 ppm), Sb (до 1 ppm), Ni (до 102 ppm), Zn (до 104 ppm).

Для оценки загрязненности акватории озера важны данные не только о валовом содержании микроэлементов, но и о формах их нахождения, ибо последние определяют миграционную способность поллютантов. При исследовании экологической ситуации в Ладожском

Таблица 2. Содержание микроэлементов в донных осадках притоков Ладожского озера, определенное разными методами анализа

Химический элемент	Содержание в донных осадках, ppm			
	Ю		С	
	Среднее	Вариации	Среднее	Вариации
<i>Эмиссионный спектральный анализ (n = 95)</i>				
Cr	15,2	10,5–25,0	24,9	15,0–33,8
Zn	35,8	30,0–40,0	57,4	40,0–70,0
Pb	9,6	4,9–17,2	44,8	16,3–131,8
Ni	12,4	9,5–18,9	24,0	16,3–40,0
Cu	12,5	9,4–19,4	28,1	8,9–71,9
Mn	196,6	90,0–330,0	224,5	150,0–284,8
V	19,3	15,0–25,0	38,9	26,3–57,0
Co	5,4	3,0–9,0	10,0	6,9–14,3
Be	1,2	0,8–1,7	1,2	0–1,6
Sr	78,4	55,5–117,1	454,3	72,5–1847,8
Ba	125,5	100,0–192,9	630,5	100,0–2365,2
Ti	1097,6	760,0–1285,7	1322,0	1125,0–1734,8
Mo	0,6	0,1–1,3	0,6	0,2–1,2
Sn	1,4	1,0–2,6	5,5	1,2–8,3
Fe	13 817,0	7346,0–39 862,0	20 455,0	7486,0–27 977,0
<i>ICP-MS анализ (n = 10)</i>				
Cr	29,43	10,40–98,66	39,70	33,74–47,92
Zn	68,00	49,01–103,87	93,11	77,37–109,95
Pb	15,31	8,64–29,88	12,83	5,48–17,09
Ni	24,14	6,08–101,69	30,48	17,67–54,12
Cu	11,38	6,74–18,75	60,00	19,49–160,06
Mn	392,57	150,62–1268,37	573,30	423,40–665,17
V	24,75	13,77–59,73	37,41	0,26–68,18
Co	5,96	3,31–15,95	9,45	7,13–14,64
As	1,32	0,47–2,85	1,13	0,46–2,06
Hg	0,00172	0,0005–0,0190	0,0032	0,0006–0,0090
Be	0,92	0,72–1,23	1,87	1,17–3,74
Sb	0,43	0,12–1,05	3,45	0,03–13,05
Cd	0,45	0,25–0,60	0,69	0,35–1,63
Sr	134,57	110,43–214,25	299,48	257,80–369,84
Ba	426,18	291,65–596,26	676,42	574,83–777,53
Ti	1211,60	490,79–2407,53	1509,18	148,00–2371,22
Mo	0,58	0,07–1,30	0,64	0,17–1,20
Sn	0,68	0,03–2,55	0,74	0,16–1,46
Fe	13 817,15	7346,35–39 861,72	20 454,76	7485,78–27 977,44
U	1,17	0,88–1,97	1,69	1,27–2,34
Th	3,99	2,54–17,10	7,67	4,23–9,99
Pt	0,41	0,21–0,69	0,36	0,21–0,47
<sup>133</sup> Cs	1,25	0,75–2,20	3,87	1,29–8,95

Примечание. Ю – реки, дренирующие осадочные породы Русской платформы, С – реки, протекающие по кристаллическим породам Балтийского щита.

озере ранее были проведены работы по эвтрофикации вод, а также гранулометрическое изучение донных грунтов и валовое определение их состава. Однако формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Ладожского озера остаются практически неисследованными.

С целью изучения форм существования микроэлементов, важных при анализе эколого-геохимической ситуации в районе, в твердом скелете донных осадков были проведены эксперименты по выявлению их подвижных форм с помощью последовательного экстрагирования тяжелых металлов и их количественное определение в выделенных формах методами атомно-абсорбционного и ICP-MS анализов. Потенциальные концентраторы Pb, Cd, Cr и V в труднорастворимом остатке изучались с помощью электронно-зондового микроанализа и растровой электронной микроскопии.

В основе поставленных экспериментов лежат химические методы фазового анализа, заключающиеся в применении сводной схемы, использующей элюэнты на группу тяжелых металлов. Селективными растворителями служили реагенты, предложенные рядом исследователей [3–8]. На предварительном этапе выбора методики была рассмотрена эффективность воздействия выбранных экстрагентов на геохимические пробы донных осадков с учетом особенностей их литолого-минералогического состава и набора определяемых химических элементов. Экстракцию проводили в статических условиях, полнота извлечения элементов, расход раствора-вытеснителя в каждом случае установлены экспериментально.

Пробы последовательно обрабатывали различными экстрагентами фазового анализа по схеме, предусматривающей выделение следующих форм нахождения тяжелых металлов из твердого скелета донных осадков:

*1-я фаза* – водорастворимые соединения (водно-спиртовая вытяжка);

*2-я фаза* – сорбированные металлы (метод обменной сорбции с помощью раствора  $\text{BaCl}_2$ );

*3-я фаза* – формы, связанные с битумными органическими веществами (спирто-бензольная вытяжка);

*4-я фаза* – металлы, связанные с гумусовыми органическими веществами (пирофосфатная вытяжка);

*5-я фаза* – формы, связанные с карбонатными соединениями (ацетатно-буферная вытяжка);

*6-я фаза* – металлы, связанные с гидрооксидами и оксидами железа и марганца (извлечение раствором 6N HCl);

*7-я фаза* – металлы в труднорастворимом остатке.

Количественное определение всех изучаемых элементов в выделенных формах были выполнены на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией AAS5EA (AnalytikJena, Германия), позволяющем определять низкие концентрации ( $10^{-2}$ – $10^{-7}\%$ ) тяжелых металлов в растворах. В случае превышения этого уровня содержаний анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре с атомизацией в пламени Perkin Elmer 603, пламя ацетилен–воздух. Для построения градуировочных зависимостей использовали государственные аттестованные образцы состава ионов металлов, а также фирменные стандарты Perkin Elmer.

При изготовлении вытяжек применяли реактивы марки «ч.д.а», «х.ч», «ос.ч», чистота реактивов предварительно контролировалась аналитически. Производили обязательный контроль и учет холостых проб, а также анализ повторно приготовленных контрольных вытяжек для заверки полученных данных.

В результате проведенных экспериментов получены следующие данные.

В отношении форм проявления Pb на изученном участке акватории выявлено, что максимальное его извлечение производится кислотной вытяжкой, т. е. свинец присутствует в

Таблица 3. Формы нахождения тяжелых металлов в бассейне Ладожского озера

Форма нахождения	Концентрация элемента, ppb																						
	Западная часть акватории Ладожского озера									Притоки Ладожского озера													
	Pb			Cr			Cd			V			Pb			Cr			Cd				
	А	Ф	Ю	А	Ф	Ю	А	Ф	Ю	А	Ф	Ю	А	Ф	Ю	А	Ф	Ю	А	Ф	Ю		
Водорастворимая	0,02	0,04	1,06	0,14	0,05	0,005	0,005	0,005	0	0	0	0	0	0,37	0	0	0	0	0	0	0	0	
Сорбированная	0	0	0,48	0,02	0	0,16	0,02	0,76	0,78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,09	
Связанная с битумными органическими веществами	0,01	0,16	0,01	0,01	0,02	0,006	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Связанная с гумусовыми органическими веществами	5,68	2,31	1,43	2,28	6,02	4,52	0,51	4,49	4,49	1,23	6,56	6,61	10,12	5,03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Карбонатная	1,24	0,36	0,10	0,04	0,50	0,39	0,44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,05	0,05
Связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца	16,42	9,2	23,10	12,77	22,50	5,83	0,54	13,57	13,96	50,48	40,34	1,72	3,90	0,05	0,20	0,05	0,20	0,05	0,20	0,05	0,20	0,05	0,20

Примечание. А – районы повышенных концентраций, Ф – районы «фоновых» концентраций, Ю и С – то же, что и для табл. 2.

изучаемых осадках преимущественно в составе оксидных и гидроксидных соединений. С гумусовой составляющей осадка связано весьма значительное количество Pb, значит, последний также присутствует в составе органоминерального комплекса. В ацетатно-буферной и спирто-бензольной вытяжках его содержание варьирует от долей ppb до первых ppb. В составе сорбированных соединений этот элемент не установлен. Хотелось отметить, что при экстракции водно-спиртовым и спирто-бензольным растворами извлекается незначительное количество Pb, слабо превышающее аналитическую ошибку, но в фоновых пробах его содержание на порядок выше, чем в аномальных (табл. 3, рис. 2, а).

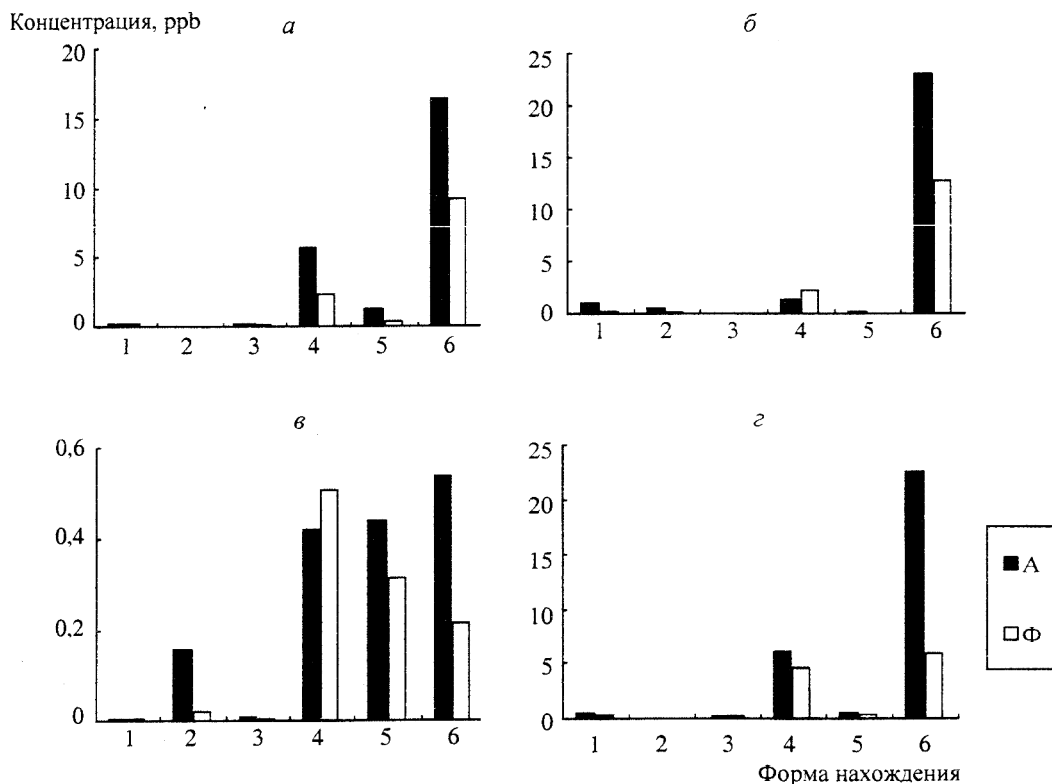


Рис. 2. Формы нахождения Pb (а), Cr (б), Cd (в) и V (г) в донных осадках западной части акватории Ладожского озера.

Формы: 1 – водорастворимые, 2 – сорбированные, 3–6 – связанные с битумной органической составляющей осадка (3), с гумусовой составляющей осадка (4), с карбонатными соединениями (5) и с гидроксидами железа и марганца (6).

Наибольшие содержания Cr (табл. 3, рис. 2, б) извлекаются раствором соляной кислоты. Значит, наиболее вероятно его присутствие в составе оксидных и гидроксидных комплексов. При обработке проб донных осадков остальными выше описанными элюэнтами извлечение этого элемента существенно ниже, а в спирто-бензольной вытяжке он не обнаружен. Особо хочется отметить, что количество Cr, перешедшего в раствор пиррофосфата натрия, в фоновых пробах выше, чем в аномальных. Из этого следует, что повышенные содержания Cr не связаны с соединениями гумусового органического вещества, которые обладают способностью вовлекаться в биологические циклы в виде металлоорганических соединений.



Поведение Cd (табл. 3, рис. 2, в) в изученных пробах осадков отличается от поведения других элементов. Максимальное извлечение производится кислотной, ацетатно-буферной и пирофосфатной вытяжками соответственно. В водно-спиртовой и спирто-бензольной вытяжках выход Cd незначителен, слабо превышает аналитическую ошибку. Существенным является тот факт, что довольно высокий процент Cd в пробах с повышенным его содержанием по отношению к фону присутствует в сорбированном виде, а при определенных физико-химических условиях может произойти десорбция Cd с образованием растворимых соединений. Для Cd, так же как и для Cr, степень извлечения для фоновых проб раствором пирофосфата натрия выше, чем для аномальных. Таким образом, в аномальных пробах доминирует ферри-форма, связанная с оксидами и гидроксидами, распространенными коллекторами донных осадков. А пробы с фоновых участков преимущественно присутствуют в формах, обусловленных гумусовой составляющей осадка.

Самые высокие содержания V (табл. 3, рис. 2; г) также выявлены в формах, связанных с комплексами оксидов и гидроксидов, в то же время довольно высокий процент общего ванадия растворяется в растворах пирофосфата натрия. Хотя водно-спиртовой вытяжкой извлекается незначительное количество исследуемого элемента, но в пробах с аномальных зон оно в 10 раз выше, чем в фоновых. В спирто-бензольной вытяжке концентрация V весьма незначительна, первые сотые ppb. С карбонатными соединениями связаны первые десятые ppb изучаемого элемента. В хлоридной вытяжке ванадий не установлен. В ряде проб с аномальных зон содержания V в некоторых выше рассмотренных группах вытяжек существенно выше, чем в фоновых пробах, однако в хлоридном, спирто-бензольном и ацетатно-буферном растворах этот элемент проявлен одинаково.

В результате электронно-зондового микроанализа труднорастворимого остатка после экспериментов не установлены потенциальные концентраторы Pb, Cd, Cr, V. Большинство выделенных зерен из труднорастворимой фазы представлены достаточно типичными комковато-угловатыми агрегатами. В осадках зон, характеризующихся наиболее высоким уровнем накопления химических элементов на изучаемом участке акватории Ладожского озера, наблюдаются необычные сфероидальные частицы, в которых соотношение содержания элементов (Fe, Mn, Si, Al, Ti, Mg, Na, K, Ca) не соответствует стехиометрии известных минералов. Образование таких частиц может быть следствием как техногенных, так и природных процессов. Однако механизм их возникновения требует дальнейшего исследования.

Степень извлечения тяжелых металлов различными экстрагентами в изучаемых водотоках приведена в табл. 3. Так, в отношении форм проявления Pb (табл. 3, рис. 3, а) установлено следующее: максимальное его извлечение производится солянокислой вытяжкой, в заметно меньших количествах он перешел в растворы пирофосфата натрия и хлористого бария. В остальных исследуемых формах этот металл не зафиксирован. Установлено, что в реках, протекающих по осадочным породам Русской платформы, в 3,5 раза выше содержание Pb в форме, связанной с гумусовой органической составляющей осадка. То есть Pb присутствует в основном в составе окисных и гидроксидных соединений, органоминерального и сорбционного комплексов, что в целом весьма похоже на распределение форм нахождения на изучаемом участке акватории озера.

Наибольшие количества Cr (табл. 3, рис. 3, б) переходят в растворы соляной кислоты и пирофосфата натрия. При водно-спиртовой экстракции, извлекающей водорастворимые соединения тяжелых металлов, в раствор перешли первые десятые ppb для рек, протекающих по кристаллическим породам Балтийского щита. В сорбционно-карбонатном комплексе и в формах, связанных с битумными органическими составляющими, Cr не установлен. В реках, дренирующих осадочные породы Русской платформы, степень его извлечения несколько выше (на 10 ppb) по сравнению с северными водотоками.

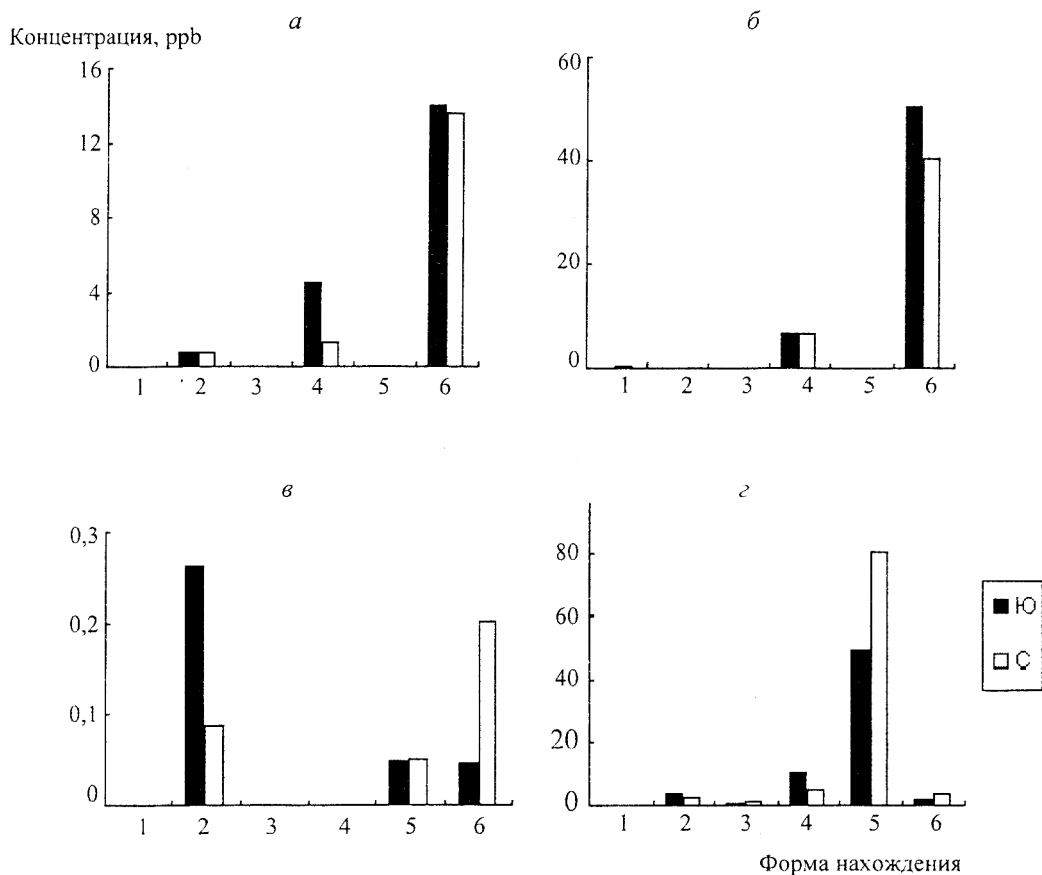


Рис. 3. Формы нахождения Pb (а), Cr (б), Cd (в), V (г) в донных осадках притоков Ладожского озера. Обозначения см. в табл. 2 и на рис. 2.

Поведение Cd (табл. 3, рис. 3, в) в балансе форм его проявления несколько отличается от поведения выше рассмотренных элементов. Для рек, протекающих по осадочным породам Русской платформы, максимальное его извлечение производится вытяжкой хлорида бария, т. е. в осадках с приустьевых зон южной части озера он присутствует преимущественно в сорбированной форме. А для рек, размывающих кристаллические породы Балтийского щита, превалирует форма, связанная с оксидами и гидроксидами железа и марганца. В водно-спиртовой, спирто-бензольной и пирофосфатной вытяжках извлечение этого элемента не происходит.

Высокая степень извлечения V (табл. 3, рис. 3, г) проявляется при использовании ацетатно-буферной смеси. В этом случае из донных осадков выделяются формы, связанные с карбонатными соединениями, причем для рек, протекающих по кристаллическим породам Балтийского щита, процент его извлечения практически в 2 раза выше, чем в осадках рек, дренирующих осадочные породы Русской платформы. При обработке образцов донных осадков другими выше перечисленными экстрагентами степень извлечения V существенно ниже, в водно-спиртовой вытяжке он не установлен. Тем не менее в водотоках, протекающих по кристаллическим породам, в 2 раза выше содержание в спирто-бензольной и соля-

нокислой вытяжках. В реках, размывающих осадочные породы, в 1,5–2 раза выше процент извлечения в растворах хлорида бария и пирофосфата натрия относительно рек, протекающих по породам Балтийского щита.

По данным электронно-зондового микроанализа труднорастворимого остатка не выявлены потенциальные концентраторы Pb, Cd, Cr, V. В составе донных осадков северных притоков озера важную роль играют разнообразные шлаковидные частицы, по-видимому, техногенной природы. В осадках рек Сясь, Янисъйоки и Вуокса установлены необычные сфероидальные частицы, в составе которых ведущую роль играют: р. Сясь – Fe, Mn, Si; р. Янисъйоки – Si, Al, Fe, K, Mg; р. Вуокса – Fe, Al, Si.

Труднорастворимые остатки после проведения серии экспериментов по выделению подвижных форм нахождения проанализированы масс-спектрометрическим анализом с индуктивно связанной плазмой (табл. 4). Было определено, что значительное количество исследуемых металлов сосредоточено в труднорастворимой фазе.

Таблица 4. Содержание металлов в исходной пробе и в труднорастворимых остатках по данным ICP–MS анализа (ppm)

Химический элемент	Зона опробования							
	Западная часть акватории Ладожского озера				Приустьевые части водотоков			
	А		Ф		Ю		С	
	И	Т	И	Т	И	Т	И	Т
Pb	52,00	5,54	23,25	6,10	15,31	4,94	82,71	8,72
Cr	76,25	35,65	37,50	17,41	29,43	11,66	39,75	21,77
V	91,50	42,75	45,50	21,97	24,75	16,02	37,32	22,64
Cd	0,81	0,34	0,47	0,27	0,45	0,30	0,69	0,39

Примечание. И – исходная концентрация в пробе, Т – концентрация в труднорастворимом остатке.

В результате исследований было установлено, что содержания всех микроэлементов в осадках изучаемого участка акватории существенно выше, чем в приустьевых зонах водотоков. Поэтому можно предположить, что химические элементы поступают в акваторию с речным стоком, преимущественно в составе взвеси, и накапливаются на дне озера. Однако при определенных физико-химических условиях может произойти процесс вторичного загрязнения воды за счет десорбции и растворения соединений тяжелых металлов.

В донных осадках северной части акватории озера в целом природный фактор (различие в геологическом строении обрамляющей озеро территории) доминирует. Однако отмечены и локальные участки, характеризующиеся высокими концентрациями химических элементов, имеющие техногенную природу. Они расположены в акватории, прилегающей к г. Приозерску, в 30 км к востоку от устья р. Авлоги и в бухте Черемухино.

На основе геохимического картирования в качестве наиболее важных микроэлементов для оценки эколого-геохимической ситуации в акватории Ладожского озера выделены Pb, Cd, Cr и V. В донных осадках изучаемой аквальной системы эти металлы связаны главным образом с гидроксидами железа и марганца, труднорастворимой фазой, а в ряде случаев – с карбонатами. Весьма важную роль в фиксации тяжелых металлов играет и гумусовое вещество.

Поведение Cd несколько отличается от поведения других рассмотренных элементов: для осадков с западной части акватории Ладоги одной из ведущих форм является карбонатная, на «фоновых» участках акватории он находится преимущественно в формах, связанных с гумусовой составляющей осадка. Весьма существенно, что значительное количество Cd в пробах с повышенным содержанием этого элемента в реках, дренирующих осадочные породы Русской платформы, обусловлено сорбированными формами, так как при определенных физико-химических условиях может произойти его десорбция.

Полученные материалы позволяют выделить отдельные участки в Ладожском озере (в первую очередь это приустьевые зоны рек Вуокса и Авлога, бухта Черемухино), где донные осадки как индикаторы состояния озера требуют регулярного мониторинга, выявления и устранения причин загрязнения тяжелыми металлами.

Автор благодарит сотрудников ВСЕГЕИ В. А. Шахвердова и Г. А. Сулова за предоставленные пробы донных осадков из западной части Ладожского озера, а также В. В. Гавриленко, В. В. Семенову и О. Л. Галанкину за консультации и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов для научно-исследовательской работы аспирантов Федерального агентства по образованию РФ (проекты № А03-2.13-326, А04-2.13-424) и программы «Университеты России» (проект № УР.09.01.343).

## Summary

*Petrova E. A. Laws of distribution and forms of heavy metal existence in bottom sediments of Ladoga Lake.*

On the basis of analytical research the elements important for the analysis of an ecological-geochemical situation in the water area of Ladoga Lake are established, the maps of their distribution are made and the forms of their existence in bottom sediments are given with the help of laboratory experiments.

## Литература

1. *Вартанян Г. С.* Экология России. Т. 1: Европейская часть. М., 2000.
2. *Саен Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П.* Геохимия окружающей среды. М., 1990.
3. *Антропова Л. В.* Формы нахождения элементов в ореолах рассеянных рудных месторождений. Л., 1975.
4. *Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. М.* Определение сосуществующих форм загрязняющих компонентов в почвах методами химического фазового анализа // Почвоведение. 1991. № 9.
5. *Кузнецов В. А., Шимко Г. А.* Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях: Метод. рекомендации. Минск, 1990.
6. *Разенкова Н. И., Филиппова Т. В.* Использование фазового химического анализа при изучении антропогенных потоков рассеяния // Докл. АН СССР. 1984. Т. 78, № 2.
7. *Ghiara E. M., Mester Z., Cremisini C., Morabito R.* Comparison of two sequential extraction procedures for fractionation in sediment samples // Anal. Chim. Acta. 1998. Vol. 359, N 1–2.
8. *Tessier A., Rapin F., Garignan R.* Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49, N 1.

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2005 г.