

Санкт-Петербургский государственный университет

***ЗАРИПОВА Ксения Маратовна***

**Выпускная квалификационная работа**

***Эколого-геохимические особенности донных отложений  
Ладожского озера***

Уровень образования: бакалавриат  
Направление 05.03.06 «Экология и природопользование»  
Основная образовательная программа  
СВ.5024. «Экология и природопользование»  
Профиль 06 «Экология и недропользование»

Научный руководитель:  
доцент кафедры экологической геологии,  
кандидат геолого-минералогических наук  
Зеленковский Павел Сергеевич

Рецензент:  
Научный сотрудник,  
Федеральное государственное учреждение науки  
«Институт озераедения Российской академии наук» (ИНОЗ РАН),  
кандидат геолого-минералогических наук  
Иванова Екатерина Викторовна

Санкт-Петербург

2020

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Характеристика района работ .....	6
1.1 Водосбор Ладожского озера.....	6
1. 2 Физико-географическая характеристика озера .....	8
3. 3 Экологическое состояние и антропогенное воздействие .....	10
Глава 2. Материалы и методы.....	14
2.1 Полевые исследования.....	14
2.2 Лабораторные исследования .....	15
2.2.1 Определение валового содержания тяжелых металлов.....	15
2.2.2 Определение форм нахождения тяжелых металлов .....	15
2.2.3 Определение содержания органических веществ в пробах .....	17
2.3 Статистическая обработка и графические методы.....	18
Глава 3. Результаты и обсуждение .....	19
3.1. Определение валового содержания исследуемых тяжелых металлов .....	19
3.2.Определение форм нахождения исследуемых тяжелых металлов .....	24
Заключение .....	31
Благодарности.....	33
Список опубликованных работ по теме ВКР.....	34
Список литературы .....	36
Приложение 1 .....	40
Приложение 2 .....	41

## Введение

Ладожское озеро – уникальный природный объект. По активным водным запасам Ладога превосходит Байкал. Озеро является крупнейшим пресноводным водоемом в Европе. Экосистемные услуги Ладожского озера во многом определяют социально-экономическое развитие территории и качество окружающей среды для нескольких миллионов человек.

Отметим, что Ладожское озеро является источником водоснабжения Санкт-Петербурга, ряда городов Ленинградской области и Республики Карелия. Воды Ладоги в большой степени определяют сток реки Невы. Ладога важна как транспортная магистраль, связывающая Северо-Западную часть РФ с центральными и южными регионами. Озеро также является частью торгового пути, позволяющего через Финский залив и Балтийское море выходить на зарубежные рынки.

Ладога богата биологическими ресурсами, особенно рыбными (из ценных видов: ладожский лосось, несколько подвидов сига и другие).

Важен тот факт, что участки литоральной зоны Ладожского озера и водоемы вокруг являются местами гнездования птиц (более 250 видов), а также стоянками птиц на беломоро-балтийском пролетном пути. Уникальность озера придает обитание в нем ладожского подвида кольчатой нерпы (*Phoca hispida ladogensis* Nordq.) (Ладога, 2013). В декабре 2017 года северная часть акватории Ладоги приобрела официальный статус особо охраняемой природной территории (национальный парк «Ладожские шхеры») (<http://oort.aari.ru>).

Государственной стратегия РФ по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития, утвержденная Указом Президента РФ от 4 февраля 1994 г. № 236 подчеркивает важность сохранения природных комплексов Онежского и Ладожского озер (Указ Президента Российской Федерации от 04.02.1994 г. № 236).

В качестве **объекта исследования** были выбраны донные отложения. Выбор обоснован способностью донных отложений аккумулировать поллютанты, в том числе тяжелые металлы и, таким образом, оценка состояния

донных осадков может рассматриваться как интегральная характеристика экологического состояния водоемов.

Подвижность и токсичность элементов в природных объектах в значительной степени зависит от формы их нахождения и типа связи с матрицей субстрата. Исследование форм нахождения тяжелых металлов позволит определить насколько легко потенциальный поллютант может быть мобилизован и вовлечен в биогеохимические циклы экосистемы, а также прогнозировать возможность вторичного загрязнения вод.

Ранее при исследованиях Ладожского озера различными организациями были получены данные о гранулометрическом составе донных отложений, химическом составе воды и донных осадков, особое внимание уделялось содержанию азота и фосфора и связанному с ними процессу эвтрофирования вод. Вместе с этим формы нахождения элементов остаются в тени – их исследование проводилось лишь в западной части озера и не имело характер мониторинга (Петрова, 2009).

Вопрос о необходимости комплексного мониторинга встает острее в связи с созданием в акватории озера национального парка для сохранения уникального природного комплекса озерных шхер (<http://oopt.aari.ru/oopt/Ладожские-шхеры>).

**Цель** нашего исследования – охарактеризовать эколого-геохимическое состояние донных осадков Ладожского озера для разработки дальнейших рекомендаций по оптимизации методов мониторинга донных отложений Ладожского озера. а также разработать некоторые рекомендации для дальнейших геоэкологических исследований.

Для достижения цели нами были поставлены следующие **задачи**:

- 1) отобрать пробы поверхностных донных осадков Ладоги для выявления областей, требующих в дальнейшем более подробного изучения;
- 2) определить валовое содержание тяжелых металлов (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, V, Pb, Cd) и выявить закономерности их распределения в донных осадках Ладожского озера;

3) исследовать формы нахождения тяжелых металлов в данных пробах, а также оценить роль различных компонентов осадков в накоплении ТМ; выявить наиболее подвижные элементы, которые требуют большей бдительности при регулярных исследованиях;

4) определить роль органического (гумусового) вещества в связывании тяжелых металлов в устойчивые комплексы, для чего необходимо проанализировать общее количество органического вещества в донных осадках и исследовать зависимость между содержанием органического вещества и содержанием тяжелых металлов, связанных с ним;

# Глава 1. Характеристика района работ

## 1.1 Водосбор Ладожского озера

Площадь водосбора Ладоги превышает 282 тыс. км<sup>2</sup>, что в 14,6 раза больше площади ее водного зеркала, поэтому процессы загрязнения и эвтрофирования Ладожского озера в значительной степени связаны с притоком химических веществ с водосборной площади (Кондратьев и др, 2013).

Из-за совокупности геологических, гидрографических особенностей бассейна в его структуре выделяют ряд вторичных бассейнов: Сайма-Вуоксинский (I), Онежско-Свирский (II) и Ильмень-Волховский водосборы (III), а также собственный (частный) водосбор Ладожского озера (IV), представленные на Рис. 1.

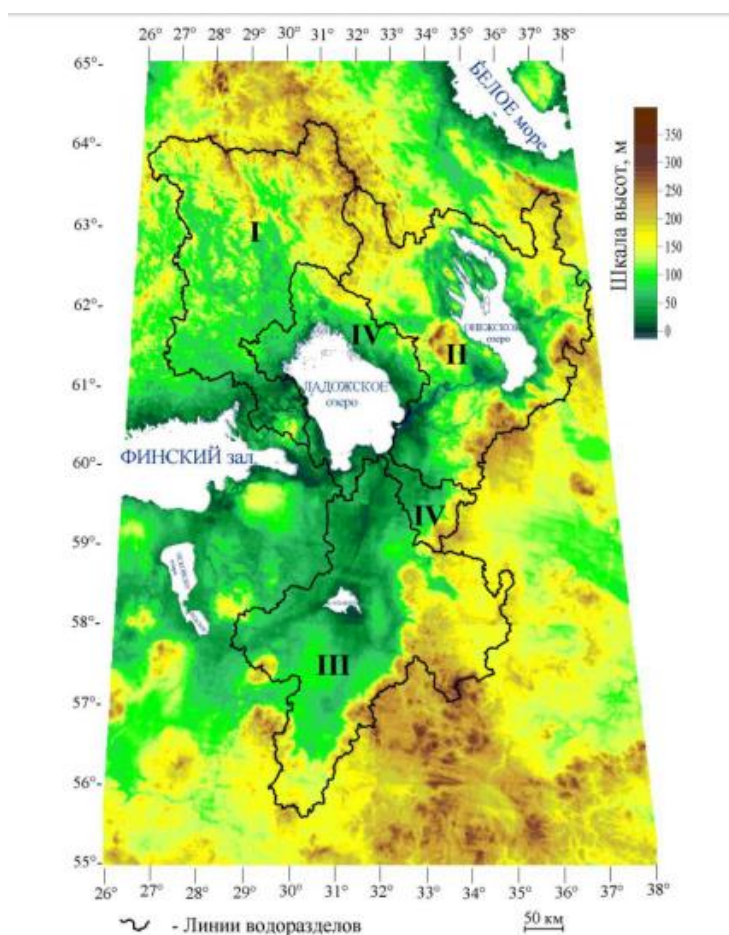


Рисунок 1 - Общий и вторичные водосборы Ладожского озера  
(Кондратьев и др, 2013)

Примерно по линии г. Выборг — г. Приозерск — устье реки Видлицы — исток реки Свири проходит граница между двумя крупными геологическими структурами: Русской плитой на юге и Балтийским кристаллическим щитом на севере (История..., 1990).

Кристаллический щит сложен дислоцированными породами архейского и протерозойского возраста с преобладанием пород кислого состава, лишь местами прикрытыми четвертичными отложениями малой мощности с грубым механическим составом и, унаследованным от коренных пород, составом химическим (Кондратьев и др, 2013).

Южная часть территории бассейна Ладожского озера является областью распространения палеозойских отложений и отличается равнинным рельефом с широким распространением аккумулятивных форм. Наибольшую площадь здесь занимает Ловать-Ильмень-Волховская низина, приуроченная к понижению в рельефе коренных девонских пород. Кристаллический фундамент залегает глубоко (до 500–1000 м). Основной почвообразующей породой являются ленточные глины, отлагавшиеся в позднеледниковое время в озерно-ледниковом водоеме, занимавшем низину. Они залегают на морене или водно-ледниковых песках. Четвертичные отложения в значительной степени нивелировали неровности коренного рельефа, поэтому эта часть водосбора Ладожского озера представляет плоскую, слабо-террасированную равнину (Кондратьев и др, 2013).

Территория бассейна покрыта густой сетью водотоков, наиболее значительные из которых – это реки Волхов, Свирь, Вуокса, Сясь, Оять, Паша и Мста. (Рис. 2) Реки бассейна Ладоги имеют смешанное питание с преобладанием снегового (от 40 до 50% годового стока). Большинство озер на водосборе Ладоги являются проточными. Около 17% занято болотами, более половины общей площади которых – это крупные болотные массивы с площадью свыше 1000 г (Гронская и др, 2013).



*Рисунок 2 - Схема водосборов основных притоков Ладожского озера  
(Гронскаяя др, 2013)*

## **1. 2 Физико-географическая характеристика озера**

Рельеф северной части Ладожского озера резко расчлененный, контрастный отличен от менее холмистой поверхности дна центральной части, которая представляет собой достаточно плоскую равнину и южной части озера, которая является наиболее выровненной с незначительными относительными превышениями (1-3 м) и очень пологими уклонами (менее  $0,2^\circ$ ). Четко заметна разница в строении котловины южной и северной частей озера, граница между которыми повторяет шовную зону сочленения Балтийского щита и Русской плиты (Науменко, 2013).

Д. А. Субетто, Ш.Р. Поздняков и А.Е. Рыбалко пишут, что при анализе батиметрической модели можно сделать важный вывод об обособленности северной части Ладоги от южной. По расчётам показано, что основной водообмен между указанными частями идет через проливы к западу от острова Валаам (Науменко и др, 2013).



Особенности геологического строения, рельефа дна, а также палеогеографические этапы развития Ладоги в позднем плейстоцене-голоцене предопределили контрастность обстановок осадконакопления на дне озера. Если в северной части преобладают зоны аккумуляции, то в южной господствуют условия подводного размыва или нулевой седиментации (Рис. 3). Последние зоны занимают большую часть дна в губах Петрокрепость, Волховской и Свирской (Субетто и др, 2013).

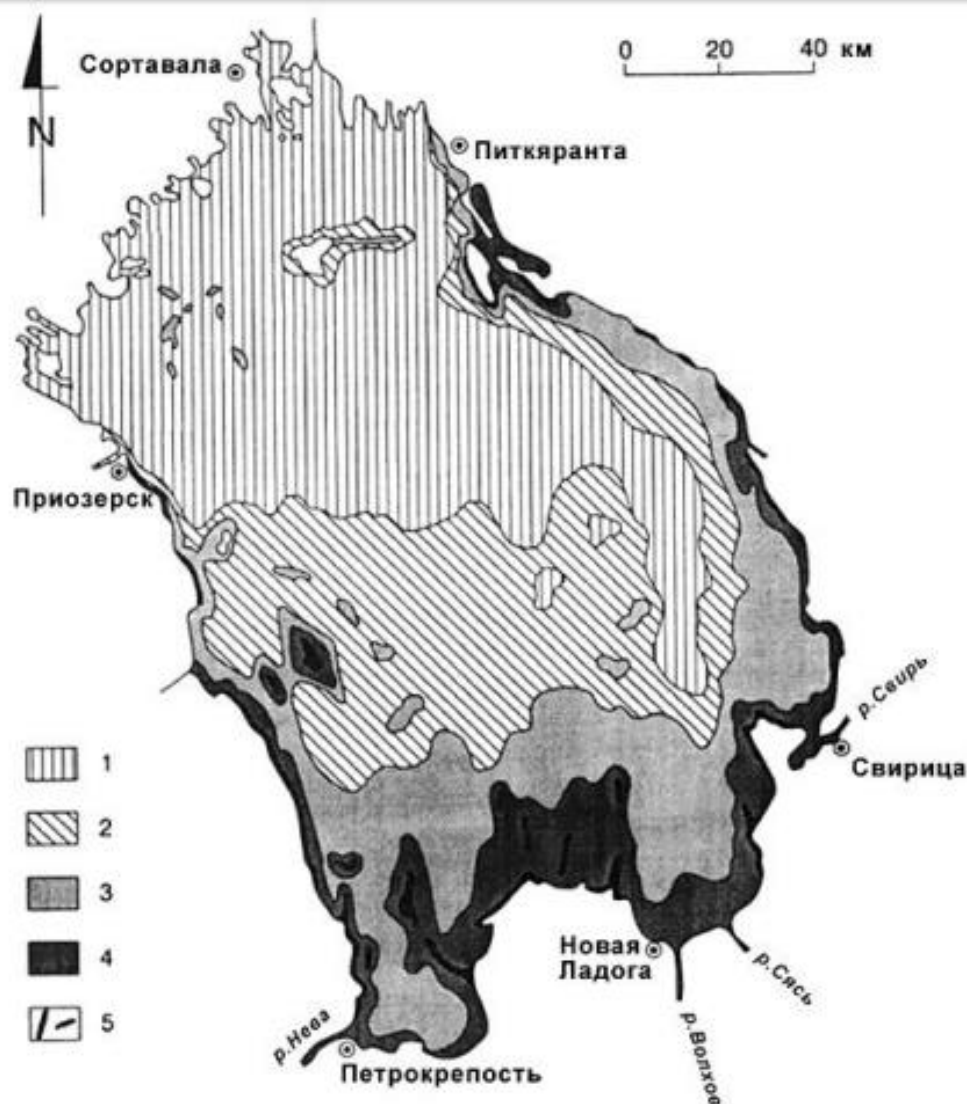


Рисунок 3 - Литологическая карта поверхностных донных отложений Ладожского озера (Субетто и др, 2013) 1. Алевритово-глинистые илы, 2. Алевриты, 3. Пески мелко- и среднезернистые, 4. Пески крупно- и грубозернистые, 5. Гравийно-галечные и валунные отложения.

Отметим, что исследованиями поверхностных проб донных отложений Ладожского озера установлено, что концентрации химических компонентов возрастают по мере уменьшения частиц осадков: от песков к алевроитам и глинам (Субетто и др, 2013).

### **1. 3 Экологическое состояние и антропогенное воздействие**

На водосборной территории Ладожского озера отмечается высокий уровень хозяйственной деятельности. Концентрация производства на данной территории больше общероссийского показателя. (Румянцев и др, 2010). В структуре отраслей промышленности преобладают ресурсо- и водоемкие производства, технологии которых обуславливают относительно большие объемы сбрасываемых сточных вод, дымовых и полевых выбросов в атмосферу, а также твердых отходов.

Водоем используется для судоходства, товарного рыбоводства и рыбного промысла, служит источником питьевого, коммунально-бытового, промышленного и сельскохозяйственного водоснабжения и приемником сточных вод.

По общему уровню влияния хозяйственной деятельности на природную среду в ленинградской части ладожского бассейна определены три так называемые «горячие точки», к которым отнесены Сясьский ЦБК, завод «Волховский алюминий», свиноводческий комплекс «Восточный» (Румянцев и др, 2010).

Береговая зона озера оказывается зоной повышенного риска из-за значительной нагрузки хозяйственной и иной деятельности. Также отмечается возникновение повышенных «точечных» концентраций загрязняющих веществ, которые несут в себе значительные последствия для водной среды и экосистем, в связи с тем, что сточные воды из различных источников поступают в ограниченные по размерам береговые участки (устьевые районы рек, небольшие заливы, губы). Здесь при сильном загрязнении вод органическими веществами могут возникать «мертвые» и полисапробные типичные

представители ладожской фауны, видовой состав беспозвоночных оказывается крайне ограниченным (Румянцев и др, 2010).

Сельское хозяйство также широко развито в бассейне Ладожского озера. Широкомасштабные мелиоративные работы изменяют характер водного стока и влияют на качество воды в водном объекте. Поверхностные стоки с ферм животноводства, а также попадание в водоем удобрений и ядохимикатов способствуют эвтрофикации водного объекта.

Качество водного стока, формирующегося на водосборе Ладожского озера, не всегда соответствует санитарно-гигиеническим нормам в том числе из-за нарушений природопользователями требований природоохранного законодательства. В ряде рек отмечается повышенный уровень загрязнения водной среды (Свирь, Волхов, Вуокса и др.) (Румянцев, 2010).

Строительство гидротехнических сооружений напрямую не оказывает значительного влияния на качество воды, однако почти всегда отрицательно сказывается на рыбных ресурсах водоемов, например строительство плотин в низовьях рек преграждают миграционные пути рыб к местам нереста, не исключение и Ладожское озеро. Интенсивность рыбного промысла влияет на общее состояние рыбных запасов, на структуру ихтиоценоза, а также в целом на состояние биоценоза в целом.

Трансграничный перенос поллютантов также в значительной степени влияет на состояние Ладожского озера. Состав атмосферных выпадений разнообразен и включает в себя, например, следующие соединения: фтористые соединения, аммиак, сероводород, формальдегид, хлор, марганец, хром, ртуть и др., доминирующими являются диоксид серы, оксид углерода, окисленный азот. В итоге из атмосферного воздуха на акваторию озера выпадают с осадками или в виде пыли тысячи тонн железа, сотни тонн цинка, десятки тонн свинца, ванадия, марганца и др. Для многих из этих веществ модули атмосферного поступления в 2–5 раз выше, чем модули выноса с водным стоком. (Румянцев, 2013)

Одной из основных проблем Ладожского озера является эвтрофирование. Вследствие высокой антропогенной нагрузки, особенно во второй половине XX века, как на водосборную территорию, так и на само озеро, изменился трофический статус водоема от олиготрофного к мезотрофному. В связи с увеличением влияния эвтрофирования возросло количество детрита, который поступает на дно водоема. В свою очередь увеличение скорости седиментации органических веществ и биогенных элементов привело к возрастанию интенсивности обменных процессов на границе вода-дно и росту внутренней биогенной нагрузки на водоем. (Белкина и др., 2015). . История исследования процессов поступления биогенных веществ из донных отложений в воду насчитывает уже полвека (Bannerman et al., 1974; Bengtsson, 1975; Bostrom et al., 1982; Manning, Lum, 1983; Cornwell, 1985; Manning, 1987)

В 70-е – 80-е годы XX века для Ладожского озера обострилась проблема экологического состояния водной среды. Отмечалось ухудшение качества воды, особенно в приустьевых участках рек и вблизи выпусков сточных вод, в связи с присутствием в воде следующих соединений: хлорорганических пестицидов, солей тяжелых металлов, нефтепродуктов, фенолов. Также часто наблюдалась нефтяная пленка на поверхности воды в различных частях Ладожского озера. В воде и донных отложениях появились бензол, хлорфенолы, альдегиды, кетоны, спирты, терпеновые соединения, серосодержащие вещества. Концентрация высокомолекулярных соединений (в частности, полихлорированных бифенилов) в ряде районов (бухта Петрокрепость, Волховская губа, район Питкяранты и др.) значительно превысила ПДК. Однако качество воды ухудшилось не только вблизи непосредственных источников загрязнения и в заливах, но и в открытых участках озера. Отметим, что загрязнение эпизодически отмечалось и в центральной глубоководной зоне Ладожского озера. Загрязнение центральной части озера особенно губительно для всего водоема, поскольку если в прибрежной зоне, благодаря интенсивным гидродинамическим явлениям, а также высокой температуре воды в летние месяцы, самоочищение водных масс

проходит достаточно быстро, то на больших глубинах из-за замедленного водообмена и постоянно низких температур отмечается иная картина. Даже при прекращении поступления загрязняющих веществ на глубины потребуется несколько десятилетий для полного освобождения данной зоны от ксенобиотиков (Румянцев и др, 2010).

Антропогенное эвтрофирование и загрязнение водной среды ксенобиотиками негативно повлияло на биоту озера. Из состава планктонных и бентосных сообществ стали выпадать наиболее чувствительные к загрязнению виды, кроме того у некоторых организмов появились значительные морфологические отклонения от нормы, а также среди бентосных организмов уменьшилась численность видов, относящихся к ледниково-морскому реликтовому комплексу. Все большую роль приобретают организмы с широкой экологической валентностью, устойчивые к органическому и токсическому загрязнению.

Неблагополучная экологическая ситуация сложившаяся в Ладожском озере и прилегающих территориях сказывается не только на местной биоте, но и влияет на проживающих здесь людей. В прибрежных районах Ладожского озера, где повышен уровень хозяйственной деятельности, отмечаются высокие концентрации в воде и грунтах патогенных микроорганизмов и опасных для здоровья людей токсикантов (Румянцев и др, 2010).

## Глава 2. Материалы и методы

### 2.1 Полевые исследования

В октябре 2018 года в экспедиции на судне «Эколог» совместно с Институтом озероведения РАН был произведен отбор проб поверхностных донных отложений по всей акватории Ладожского озера с помощью ковша Ван-Вина (для песчаных грунтов) и дночерпателя Эквана-Берджи (для илистых грунтов). Отобрано 27 проб поверхностных донных отложений с глубин 8-240 м. Также в июле 2019 в рамках экспедиции ИНОЗ РАН в район о. Кухка были отобраны еще 4 поверхностные пробы донных осадков (Рисунок 4)

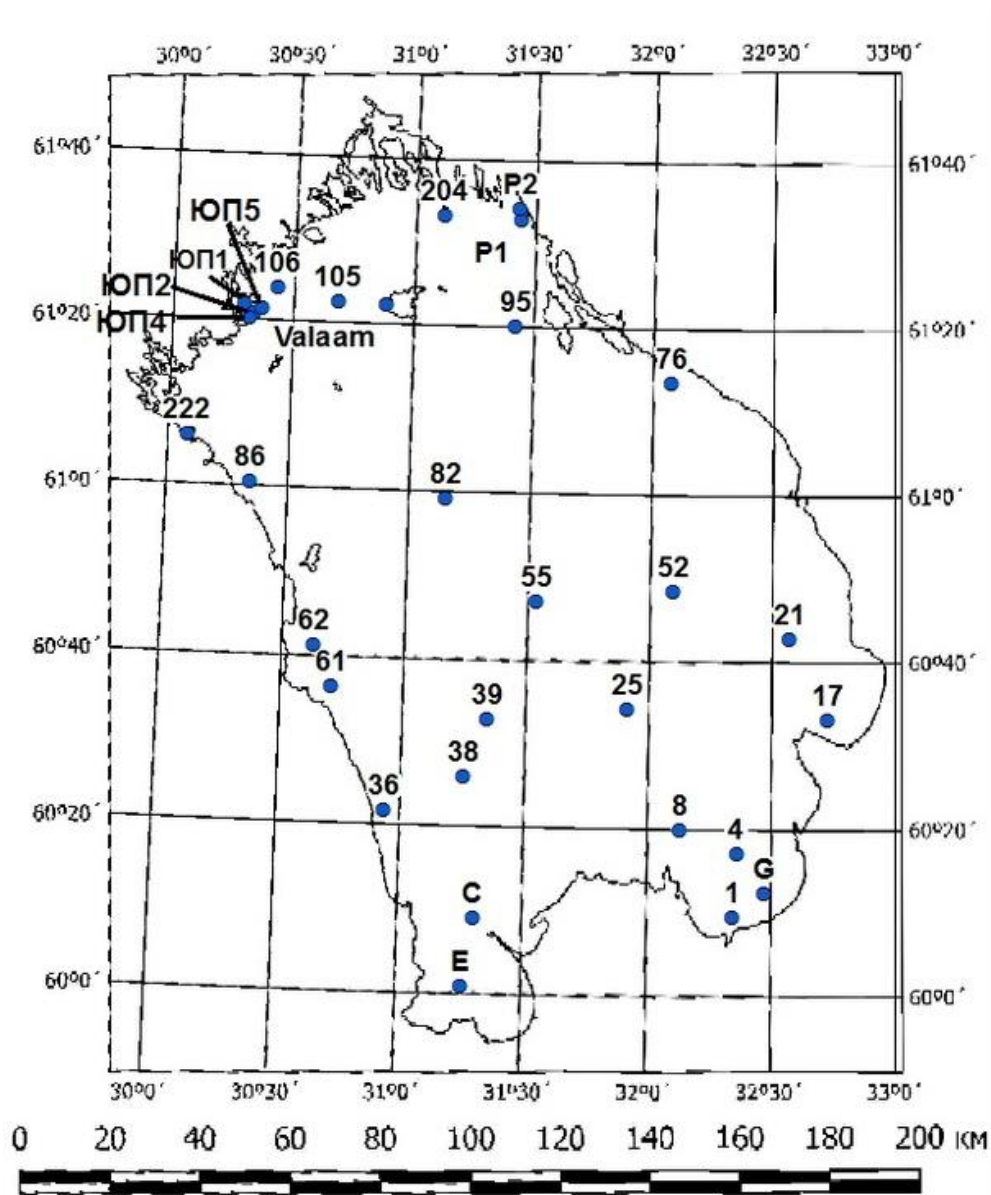


Рисунок 4: Карта точек отбора проб

Точки отбора проб были выбраны в соответствии с современным расположением станций контактных измерений и отбора проб системы многолетних наблюдений Института озероведения РАН. В свою очередь расположение станций выбиралось с учетом особенностей гидрологического режима, рельефа дна и возможности более быстрого выполнения съемки всего озера (Науменко и др, 2013).

## **2.2 Лабораторные исследования**

В лабораторных условиях была проведена подготовка проб к дальнейшему анализу. Изначально пробы были просушены в сушильном шкафу при 105°C до воздушно-сухого состояния. Далее пробы были растерты в фарфоровой ступке, пробы с высоким содержанием песчаной фракции - в агатовой ступке и измельчены в шаровой мельнице, после чего пробы были просеяны через сито с диаметром ячейки 0,2 мм.

### **2.2.1 Определение валового содержания тяжелых металлов**

Для определения валового содержания тяжелых металлов был использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Измерения проводились на приборе ICP-9000 на базе РОЦ Химия СПбГУ. Перед проведением измерений навески были переведены в жидкую фазу методом разложения проб с использованием микроволновой печи минерализатора на валовое содержание элементов в пробе (Методика..., 2008). Градуировочные растворы для каждого исследуемого элемента были приготовлены с массовой концентрацией элементов 0,001, 0,01, 0,1, 1, 10, 50 и 100 мг/л.

### **2.2.2 Определение форм нахождения тяжелых металлов**

Для характеристики подвижности элементов используются понятия легкодоступные, умеренно доступные и труднодоступные формы. Чем легче извлекается форма, тем мобильнее и потенциально опаснее она в системе.

Наиболее биологически доступными и подвижными являются водорастворимая и обменная фракции. Специфически сорбированная фракция занимает промежуточное положение. Фракции тяжелых металлов, связанных с органическим веществом и оксидами и гидроксидами Fe и Mn, включают в себя металлы, прочно связанные со своими фазами-носителями, не участвующие в миграции и биологическом поглощении без сильного воздействия на них или их полного разрушения. Остаточную фракцию составляют металлы, связанные в кристаллической решетке настолько прочно, что ни при каких условиях не могут переходить в раствор (Fedotov и др, 2007).

Для выделения этих фракций использовался метод постадийной экстракции, заключающийся в том, что при воздействии некоторых выщелачивающих реагентов можно в той или иной степени моделировать изменения условий окружающей среды, при которых «высвобождаются» элементы, связанные с определенными компонентами депонирующей сред.

В нашей работе приготовление вытяжек легкодоступных (первые 2 фазы) и умеренно доступных форм было проведено по методике, описанной в работе «Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах» (Ладонин Д. В., 2016):

1 фаза – сорбированные металлы (для извлечения проводится обменная сорбция с 1-молярным раствором  $MgCl_2$ );

2 фаза – специфически сорбированные металлы, связаны с карбонатными соединениями (экстрагент –  $1M CH_3COONa + CH_3COOH$ , при  $pH=5$ );

3 фаза – металлы, связанные с органическим веществом (экстрагент – пиродифосфатная вытяжка  $K_4P_2O_7$ , при  $pH=11$ );

4 фаза – металлы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn (экстрагент –  $0,04M NH_2OH-HCl$  в  $25\% CH_3COOH$ , при  $pH=2$ ).

Далее было проведено количественное определение концентрации исследуемых металлов во всех вытяжках методом ICP-AES.



### 2.2.3 Определение содержания органических веществ в пробах

Определение содержания органических веществ в пробах осуществлялось согласно ГОСТу 23740-2016 (ГОСТу 23740-2016, 2017) на базе лаборатории гидрохимии ИНОЗ РАН.

Для определения концентрации органического вещества использовался метод сухого озоления. Для начала необходимо подготовить тигли, в которых будет производиться измерение, для этого их нагревают в муфельной печи в течение трёх часов при температуре 105°C и там же охлаждают ещё не менее одного часа. После этого тигли взвешиваются на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Навески исследуемого образца измеряются с точностью  $1 \pm 0.002$  г, далее их помещают в тигли и отправляют в муфельную печь, нагретую до температуры 105°C, и высушивают до постоянной массы (~ 1 часа). После этого тигли с образцами взвешиваются повторно для определения гигроскопической воды в процентах для пересчета результатов озоления на сухое вещество. Содержание влаги в образце определяется следующим выражением:

$$m = m_1 - m_2, (\text{г})$$

где  $m$  – масса сухого вещества,  $m_1$  - первоначальная масса образца,  $m_2$  – масса образца, лишённого гигроскопической воды

Далее проводится озоление образца при 505°C в течение 4 часов до постоянного веса. После озоления навески содержание органического вещества вычисляется по формуле:

$$C = \frac{m_{\text{зола}}}{m_{\text{навески}}} * 100\%$$

где  $C$  – концентрация органического вещества (%),  $m_{\text{зола}}$  - масса пробы после стадии собственного окисления,  $m_{\text{навески}}$  – масса пробы после стадии дегидратирования.

### 2.3 Статистическая обработка и графические методы

Далее была проведена первичная обработка полученных данных с помощью стандартного пакета Microsoft Excel, статистическая обработка в программе Statistica 7, а также построены карты с помощью программы ArcGIS 10.1.

Для оценки эколого-геохимического состояния донных осадков Ладоги были рассчитаны коэффициенты концентрации ( $K_c$ ) для Mn, Ni, Co, Cu, Cr, Zn, V. Расчет проводили по формуле:

$$K_c = K_i / K_b,$$

где  $K_i$  – концентрация конкретного элемента в данной пробе,  $K_b$  – региональный фон данного элемента для донных отложений озер Карелии (Слуковский, 2017).

Далее был рассчитан суммарный показатель геохимического загрязнения:

$$Z_c = \sum K_c \cdot (n-1),$$

где  $n$  – количество загрязнителей в данной пробе (Сае́т и др, 1990). На его основе была построена интегральная геохимическая карта распределения тяжелых металлов в донных осадках Ладоги.

В качестве топографической основы для карт взяты карта распределение средневзвешенной крупности частиц донных отложений Ладожского озера и карта лимнических районов Ладожского озера. (Субетто и др, 2013). Карты составлены в проекции Гаусса-Крюгера, система координат Pulkovo1942. Привязка растров осуществлялась по опорным точкам.

Для построения интегральной геохимической карты распределения тяжелых металлов в донных осадках Ладоги в модуле Spatial Analyst ArcGIS был использован метод интерполяции значений с весом, обратно пропорциональным расстоянию (ОВР) (Лебедев и др, 2018).

## Глава 3. Результаты и обсуждение

### 2. 3.1. Определение валового содержания исследуемых тяжелых металлов

В 27 пробах поверхностных донных отложений нами были определены валовые содержания изучаемых металлов. (Приложение 1)

Обратим внимание на валовое содержание тяжелых металлов вблизи целлюлозно-бумажного комбината Питкяранты (станции P2 и P1).

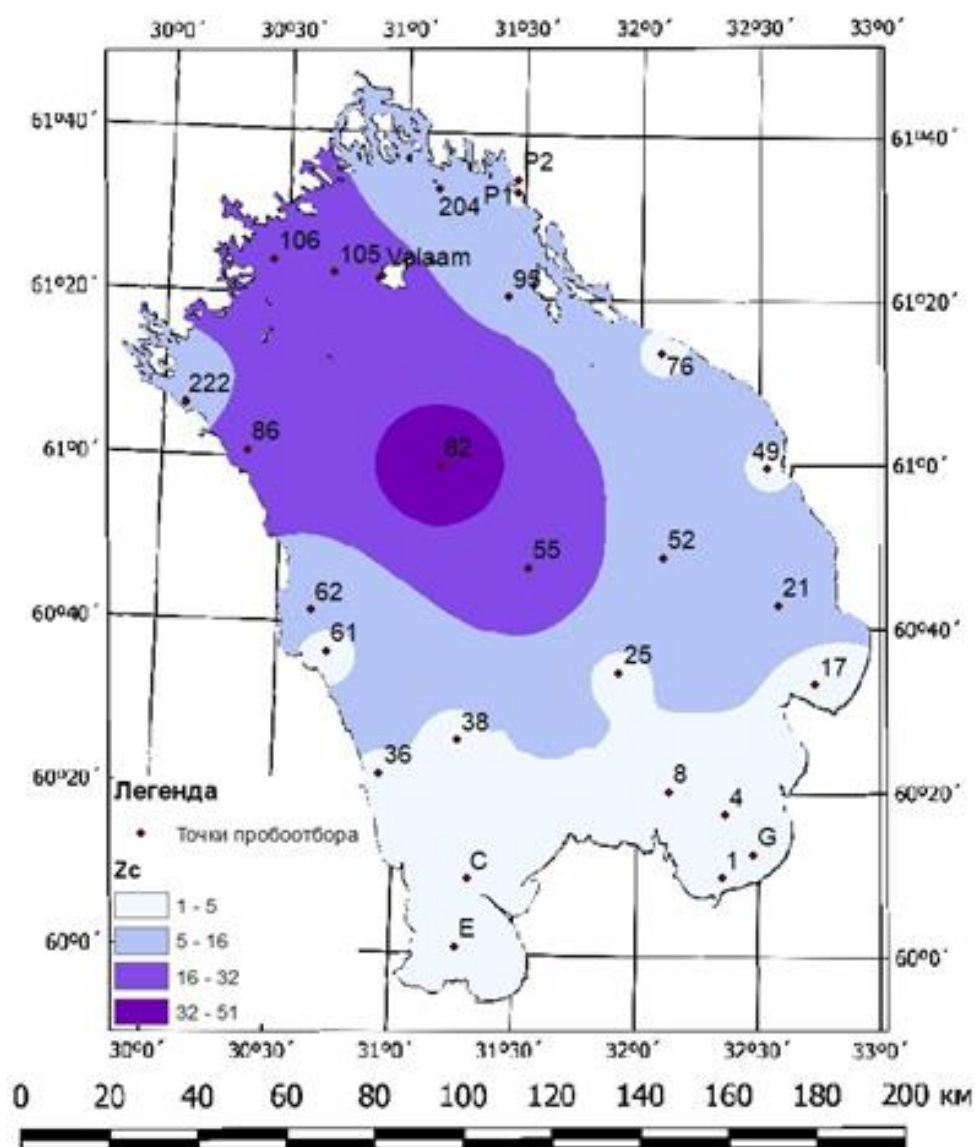
В точке P2 превышен фон по Zn (206,8ppm), Cu (61ppm) приблизительно в 4 раза; по V (79,235ppm), Ni (39,8ppm), Co (11,2ppm), Cr (73,0ppm) приблизительно в 2 раза и в 1,2 раза по Mn (358,4ppm) .

В точке P1 превышение обнаружено только по Mn (354,1ppm), тоже в 1,2 раза.

Отметим, что станция P2 расположена непосредственно в бухте у потенциального источника загрязнения, тогда как P1 – за островом.

На основе полученных данных нами была построена интегральная геохимическая карта распределения тяжелых металлов в донных осадках Ладоги (рис.5).

Согласно ориентировочной оценочной шкале опасности загрязнения по суммарному показателю загрязнения (МУ 2.1.7.730-99,1999) содержание тяжелых металлов в южной части акватории относится к допустимой категории загрязнения (меньше 16), причем в большей части проб (за исключением 25 и 17) значение показателя меньше 5, среднее значения показателя чуть больше 3, В северной части, в целом, характерно превышение фоновых значений содержания тяжелых металлов, а среднее значение Zc – 17.



*Рисунок 5 - Интегральная геохимическая карта распределения тяжелых металлов в южной части акватории Ладожского озера*

Такое распределение, вероятно, связано с тем, что северную часть дна котловины и водосборного бассейна подстилают породы Балтийского кристаллического щита, среди которых известны месторождения и рудопроявления различных металлов. Кроме того, на накопление тяжелых металлов в северной части акватории Ладоги влияют большая глубина озера (Рис. 6), особенности гранулометрического состава осадков (на севере они глинистые) (Субетто, 2013), а также окислительно-восстановительный потенциал отложений (Петрова, 2009).

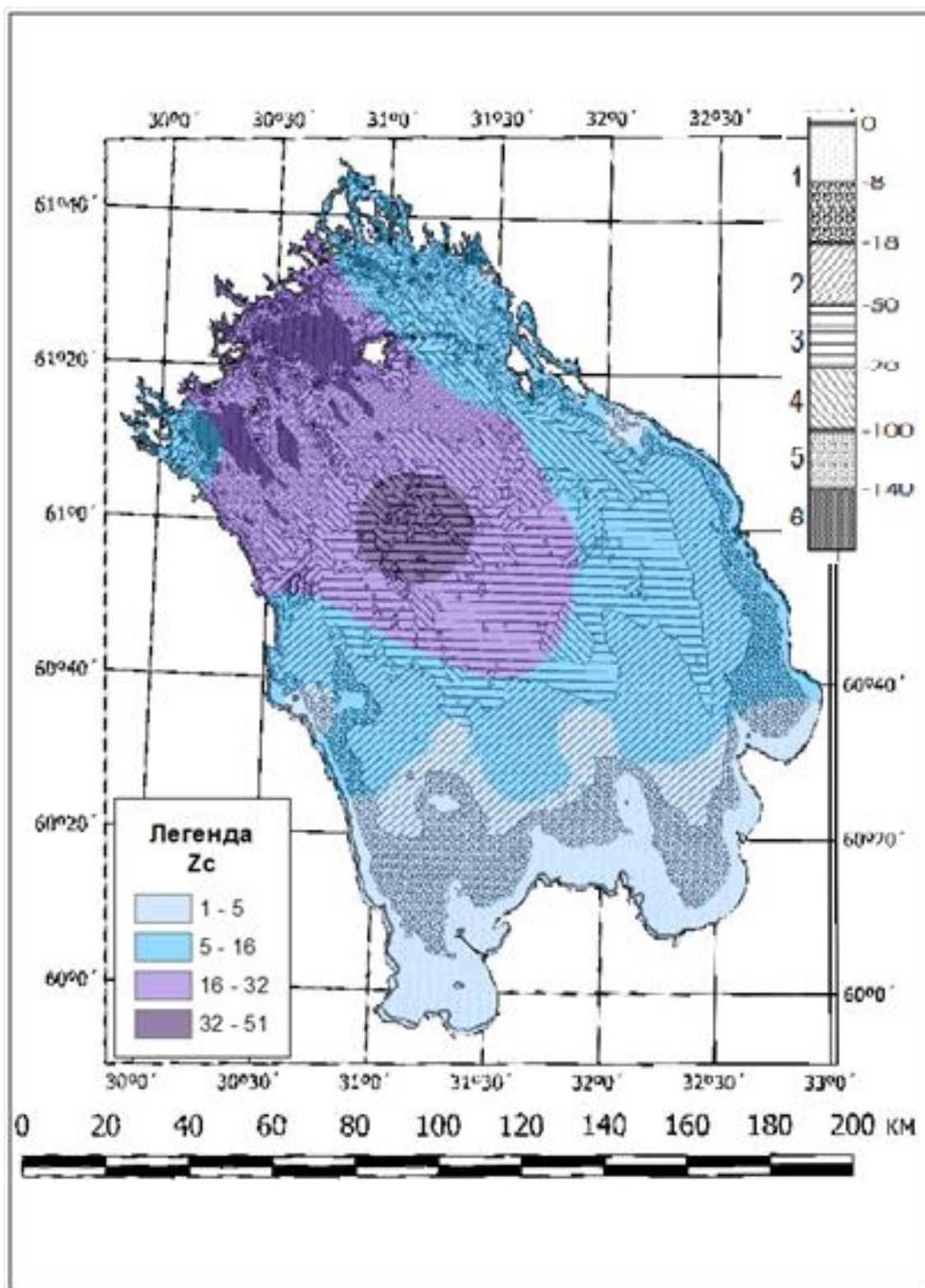


Рисунок 6. Лимнические районы Ладожского озера: 1 – мелководный, 2 – переходный, 3 – район озёрного уступа, 4 – склоновый, 5 – глубоководный, 6 – впадины

Однако помимо естественных факторов на состав донных осадков могут влиять и антропогенные, поскольку на севере расположено большое количество промышленных районов. Как видно по интегральной геохимической карте, основное пятно повышенных значений  $Z_c$  расположено как раз в близости от прибрежных городов (Лумиваара, Лахденпохья, Приозерск) и промышленных районов (ЦБК «Питкяранта»). В работе 2001 года по осадконакоплению в Ладожском озере (Усенков и др, 2001) также отмечено, что эвтрофированные зоны в Ладожском озере расположены преимущественно на севере озера, где антропогенная нагрузка наиболее высокая. Однако по нашим данным участком с максимальным значением  $Z_c$  (точка 82) и наибольшими коэффициентами концентраций является центр озера (что может быть связано с наличием геохимического барьера, обусловленного изменениями Eh), который ранее не был отмечен как эвтрофированная зона (Усенков и др, 2001).

Низкие значения в южной части объясняются преобладанием крупнодисперсных фракций в гранулометрическом составе донных отложений (рис. 7), имеющим меньшую способность к накоплению металлов, а также распространением зон «нулевой седиментации» в южной части акватории.

Загрязнение в центральной части озера (в центральной глубоководной зоне) и ранее эпизодически отмечалось, как тяжелыми металлами, так и другими поллютантами: нефтепродуктами, бензолом, хлорфенолами, альдегидами, кетонами (Румянцев и др, 2013).

Если в прибрежье благодаря интенсивным гидродинамическим явлениям и высокой температуре воды в летнее время самоочищение водных масс протекает достаточно быстро, то на больших глубинах при замедленном водообмене и постоянно низких температурах воды отмечается иная картина. Даже при полном прекращении поступления на глубины загрязнителей необходим длинный ряд десятилетий для освобождения водных масс этой зоны от ксенобиотиков (Румянцев и др, 2013).



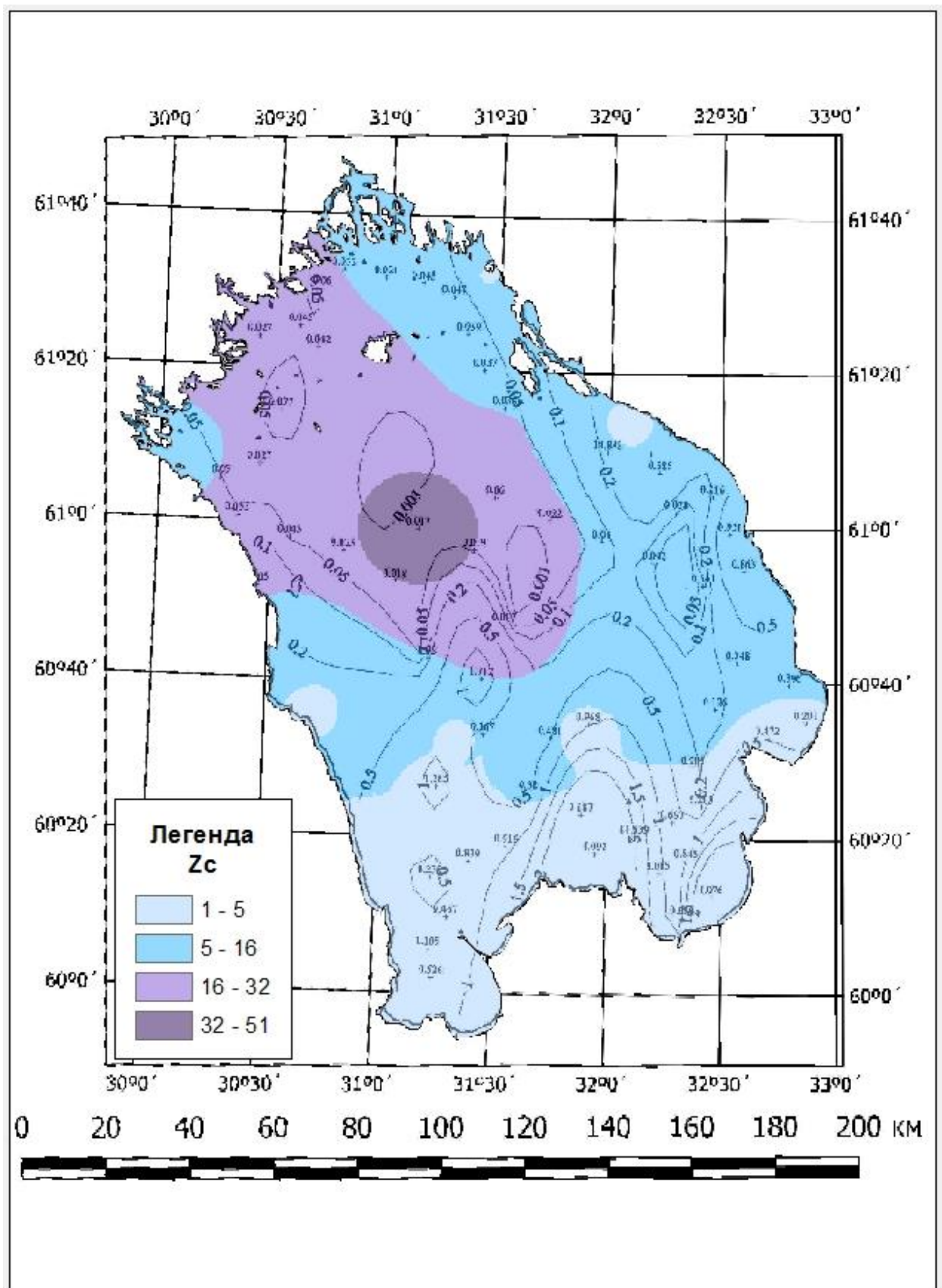


Рис. 7. Распределение средневзвешенной крупности частиц донных отложений Ладожского озера (мм).

### 3.2. Определение форм нахождения исследуемых тяжелых металлов

В отобранных пробах нами определены формы содержания тяжелых металлов. Для Cr, Zn и Cu построены карты содержания этих элементов в подвижных формах в ppm и в % от валового содержания.

Для Zn подвижные формы обнаружены на 19 станциях (рис. 8). Доля Zn в подвижных формах колеблется 1,1 % до 51,0%, большинство значений не превышают 20,0 ppm.

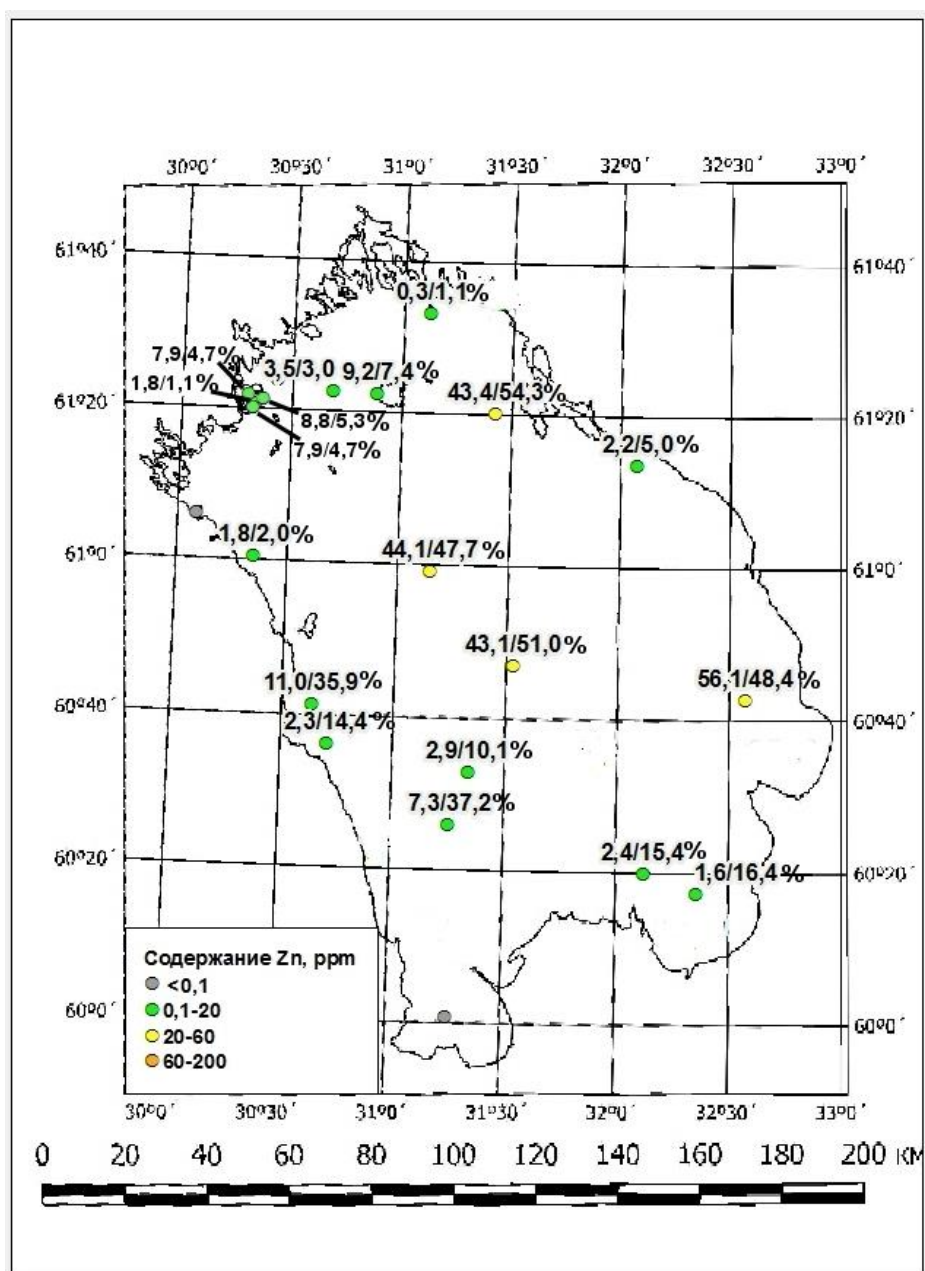


Рисунок 8 Карта содержания Zn подвижных формах (ppm/%)



Для Си подвижные формы обнаружены на 9 станциях (рис. 9). Доля Си в подвижных формах колеблется 1,1 % до 52,6%, большинство значений не превышают 8,0 ppm. Для Zn и Си доля элемента, находящаяся в подвижной форме, наиболее значительна.

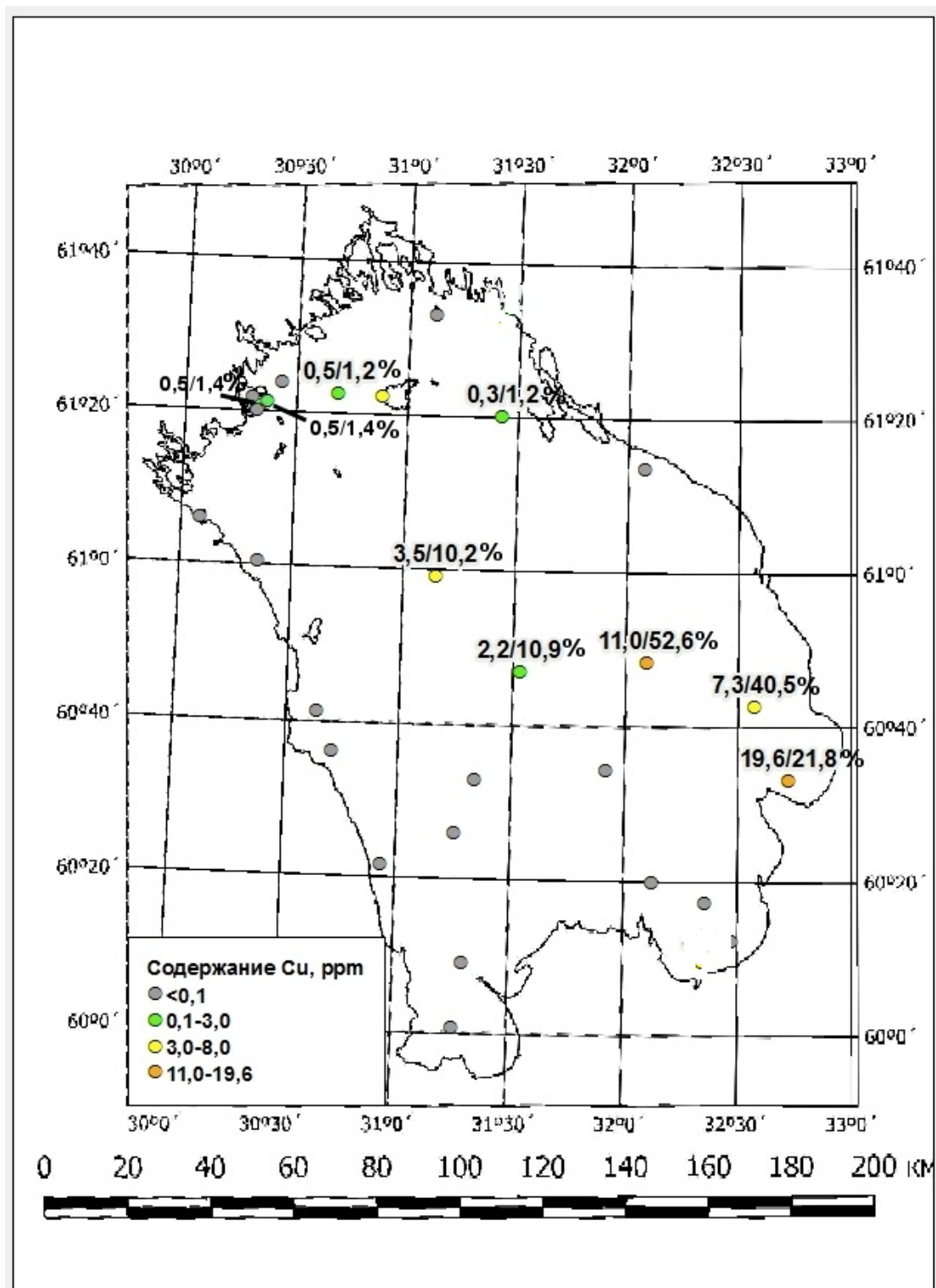


Рисунок 9. Карта содержания Си в подвижных формах

Для Sr подвижные формы обнаружены на 12 станциях (рис. 9). Доля Sr в подвижных формах колеблется 1,1 % до 52,6%, большинство значений не превышают 2,0 ppm.

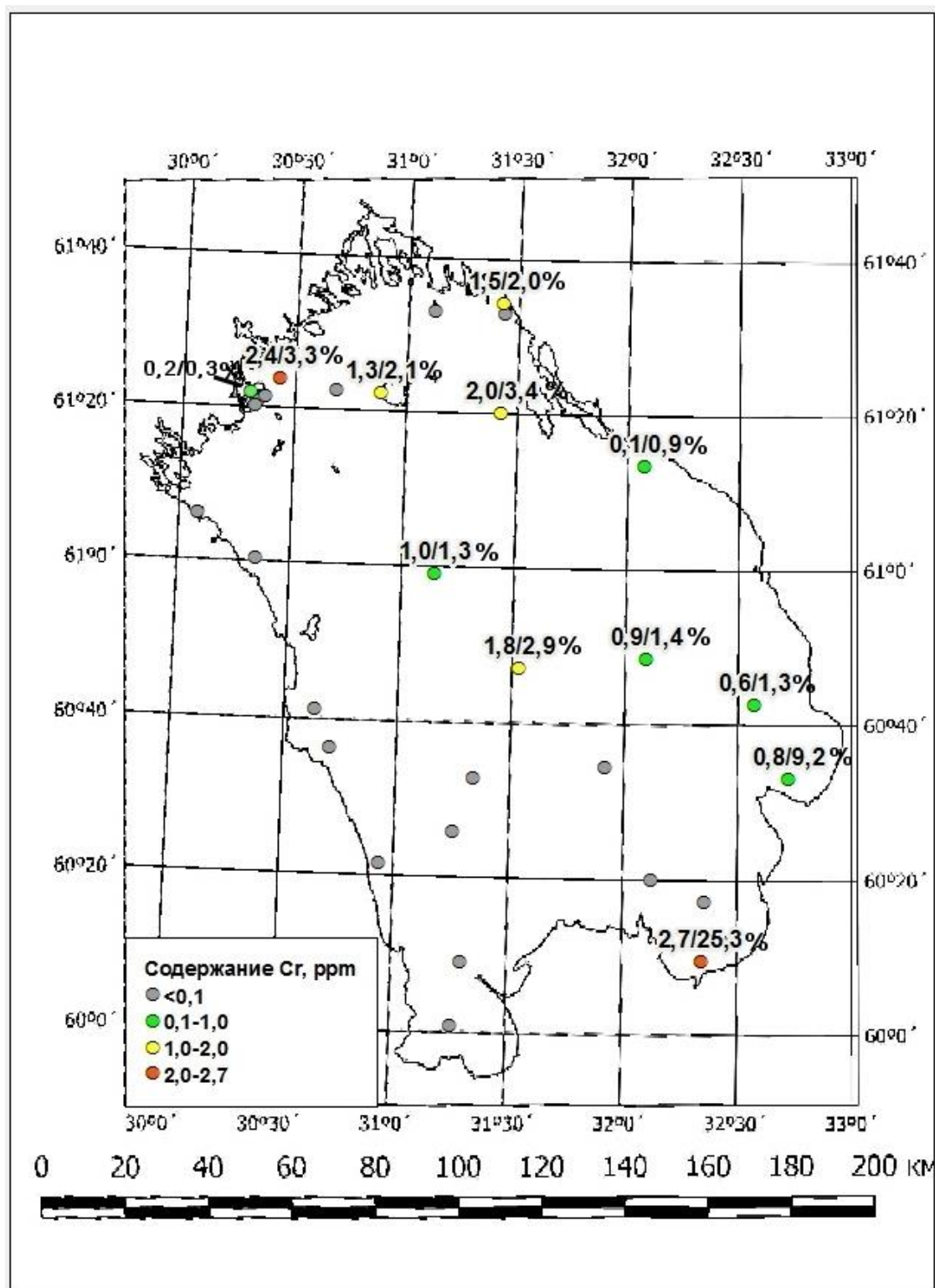


Рисунок 10. Карта содержания Sr в подвижных формах

Подвижные формы Ni обнаружены на станциях 95, 106, P2. Подвижные формы Cd на станциях 106, E, 17. Подвижные формы Fe и Mn обнаружены на всех станциях.

Станциями с наибольшим количеством элементов, встречающихся в подвижных формах, оказались станции 1, 17, 21, 39, 52, 55, 76, 95, 105, 204, P1. Они расположены хаотично.

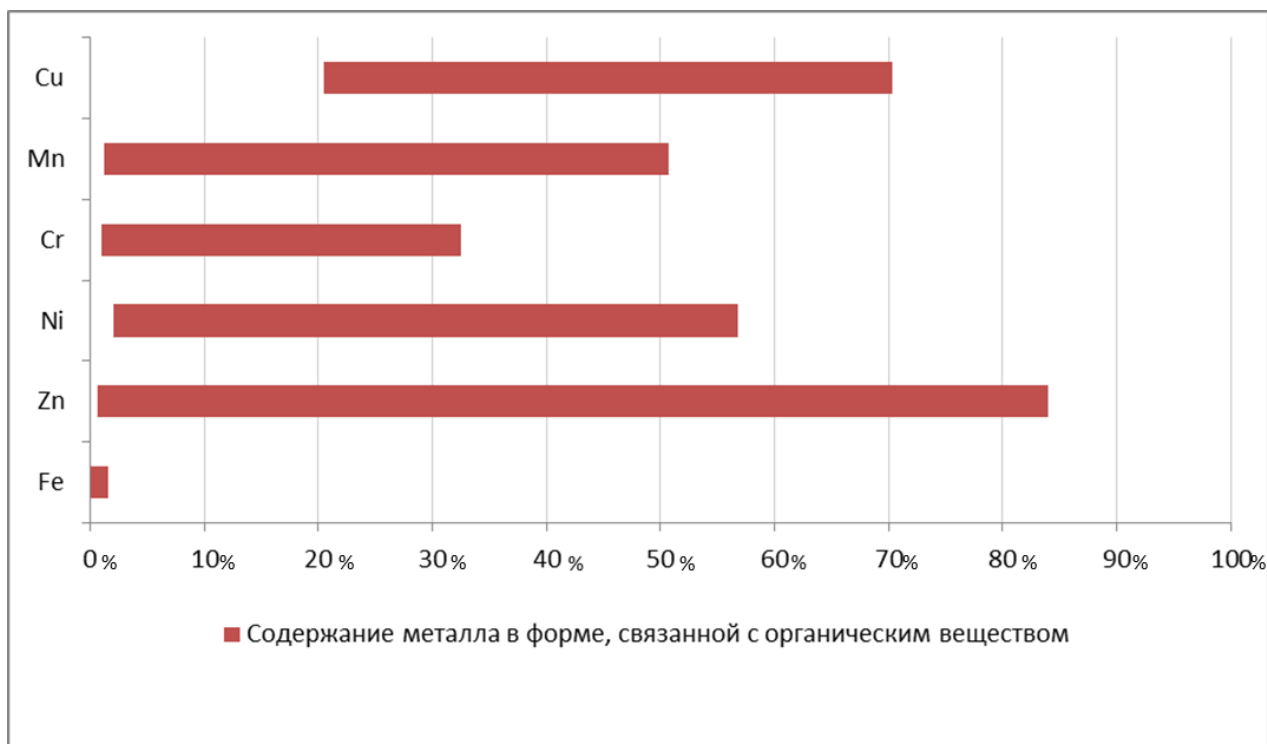
Низкая подвижность элементов подтверждает преобладающую роль природных процессов (роль выветривания горных пород водосбора озера и подстилающих его котловину) над антропогенным приносом в формировании донных отложений.

Второй по значимости фазой-накопителем является органическое (гумусовое) вещество.

Органика (гумус) - это один из основных накопителей микроэлементов в природе. (Попов и др, 2004)

Гумусовые вещества имеют способность связывать тяжелые металлы в устойчивые комплексы, снижая их неблагоприятное воздействие на организмы (снижая их токсичность). Элементы, находящиеся в такой форме, не будут участвовать в миграции и биологическом поглощении без сильного воздействия на гумусовые кислоты или полного их разрушения.

Наибольшее сродство к органике проявляют Mn, V и Cu. Металлы в основном связаны органическим веществом в северной части Ладожского озера. Диапазон долей металлов в форме, связанной с органической фазой, от их валового содержания в отобранных пробах представлен на Рисунке 11.



*Рисунок. 11. Содержание металла в форме, связанной с органическим (гумусовым) веществом (диапазон дан для всех исследованных станций)*

Роль органического вещества как фазы-носителя может возрастать или понижаться в зависимости от его общего содержания в осадках (Ладонин, 2016).

Чтобы проследить эту связь, нами определены значения ППП в пробах и проведен корреляционный анализ.

Содержание органического вещества по потерям при прокаливании в пробах варьирует в пределах от 0,6% до 10,47%. Значения ППП для северной части озера лежат в основном в диапазоне 8-14%, в южной части озера значения не превышают 4%. (Приложение 2)

Силу связи между переменными оценивают методами корреляционного анализа, мы предполагаем линейную зависимость между переменными и на этом основании используем коэффициент корреляции Пирсона. Элементы матрицы коэффициентов парной корреляции представляют собой коэффициенты ковариации, нормированные на стандартные отклонения соответствующих переменных. (Иванюкович, 2010)

Нами была построена матрица корреляции для содержания Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn, Mn в форме нахождения, связанной с органическим веществом, и значениями потерь при прокаливании. Не представляется возможным вычислить корреляцию для других изучаемых элементов, так как их концентрации были ниже предела обнаружения. Ниже в таблице 1 представлены значения коэффициентов корреляции после исключения из рассмотрения пробы P2 в качестве «выброса».

Поскольку значение ППП в точке P2 является выделяющимся значением, а также в связи с тем, что данная проба не содержит большого количество элементов в форме, связанной органическим веществом, мы можем предположить, что высокое значение ППП в данной пробе обусловлено не гумусовым веществом, а нефтепродуктами.

*Таблица 1: Коэффициенты корреляции между элементами и ППП в пробах*

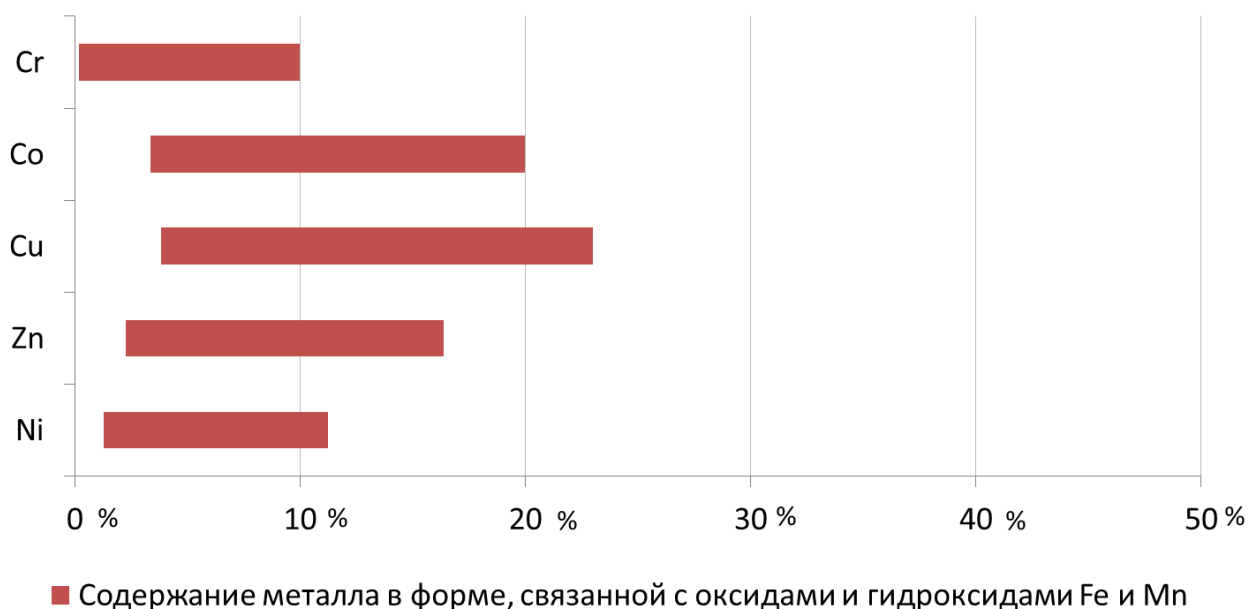
	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Mn	Fe
Значение при исключении станции P2	0,65	0,75	0,63	0,62	0,75	0,56	0,72	0,47

Наибольшая корреляция содержания связанной с органическим веществом фракции с ППП наблюдается для Mn, V и Cu, значимая корреляция наблюдается для Cr, Ni, Pb. Таким образом, Mn, V и Cu проявляют наибольшее сродство к органическому веществу.

Оксиды и гидроксиды железа и марганца также играют большую роль в накопление элементов. Комплексы, в которые они связывают тяжелые металлы, устойчивые, но чувствительны к изменениям Eh и ТМ могут высвобождаться при понижении потенциала в сторону восстановительной обстановки.

Для ряда изучаемых нами элементов фаза, связанная с оксидами и гидроксидами Fe и Mn также играет значимую роль.

Формы нахождения элементов, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца, обнаружены у Zn (на 8 станциях), Cu (на 6 станциях), Co (на 3 станциях), Ni (на 10 станциях), Cr (на 9 станциях). (Рис. 12)



*Рисунок 12. Содержание металла в форме, связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn (диапазон дан для всех исследованных станций)*

Zn, Cu и Co в наибольшей степени тяготеют к данной фазе-носителю.

В целом, в южной части озера оксиды и гидроксиды Fe и Mn интенсивнее связывают тяжелые металлы.

Устойчивая (остаточная) фракция объединяет ТМ, входящие в кристаллические решетки устойчивых (первичных и вторичных) минералов. Обломки минералов в осадках - это продукты выветривания (разрушения) горных пород, подстилающих и окружающих котловину озера. В донных отложениях Ладожского озера эта фракция доминирует, что говорит о главенствующей роли природных процессов разрушения ГП в генезисе осадков.

## Заключение

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

1. С точки зрения рекомендаций по оптимизации дальнейшего эколого-геохимического мониторинга донных отложений Ладожского озера наибольший интерес вызывают центральная и северная части озера в связи с максимальными значениями суммарного показателя геохимического загрязнения данных районов. Загрязнение и другими поллютантами ранее отмечались на севере (в районе Питкяранты) и в центральной части. Эти районы в дальнейшем следует изучить более подробно.

2. По большей части валовые концентрации ТМ в донных осадках Ладожского озера превышают региональный фон. В северной части Ладоги концентрации тяжелых металлов выше, чем в южной. Такое распределение можно объяснить различием подстилающих пород дна котловины и водосбора, глубин и гранулометрического состава осадков в южной и северной части озера.

Мы можем порекомендовать учитывать эти различия при мониторинговых исследованиях Ладоги и брать, возможно, разные фоновые значения содержания химических элементов в донных отложениях.

3. Относительное содержание элементов в подвижных формах меньше, чем в прочносвязанных. Низкая подвижность элементов подтверждает преобладающую роль природных процессов (роль пород водосбора озера и подстилающих котловину горных пород) над антропогенным приносом в формировании донных отложений.

Большинство исследуемых элементов в значительной степени связаны органическим веществом. Для северной части озера роль этой фазы-носителя выше, чем в южной.

Потенциально данная фаза может выступать в качестве буфера, при увеличении антропогенной нагрузки в будущем она может аккумулировать поступающие металлы, образуя с ними устойчивые комплексы.

Наиболее важными для изучения элементами в донных осадках Ладожского озера являются Zn, Ni, Cr и Cu, для них подвижные формы обнаружены на многих станциях.

3. Содержание органического вещества в пробах варьирует в пределах 0,6-10,47%. Максимальное значение относится к точке отбора проб, близкой к центральной части озера.

Наибольшие корреляции содержания связанной с органическим веществом фракции с ППП наблюдается для V, Cu (0,75 для обоих) и Mn (0,72), также значимая корреляция наблюдается для Cr, Ni, Pb (0,65, 0,63, 0,62 соответственно).



## Благодарности

Хочу выразить искреннюю благодарность за помощь в написании данной работы:

- Зеленковскому Павлу Сергеевичу, доценту кафедры экологической геологии

- Гузевой Алине Витальевне, младшему научному сотруднику лаборатории гидрохимии Института Озероведения Российской академии наук

- Проявкину Александру Александровичу, бывшему ведущему инженеру по организации деятельности образовательного ресурсного центра по направлению «Химия»

- Григорьяну Владимиру Николаевичу, специалисту по оборудованию физических методов анализа образовательного ресурсного центра по направлению «Химия»

- Гусевой Марии Андреевне, младшему научному сотруднику лаборатории гидрохимии Института Озероведения Российской академии наук

- Иванюковичу Георгию Александровичу

- Сафарову Александру Ризаевичу

- Лебедеву Сергею Васильевичу, доценту кафедры экологической геологии

- Билой Наталье Андреевне, студенту 4 курса бакалавриата кафедры экологической геологии

## Список опубликованных работ по теме ВКР

1. Билая Н.А., Зеленковский П.С., Гузева А.В., Гусева М.А., Зарипова К.М. Эколого-геохимические особенности донных осадков Ладожского озера. Материалы XIX международной молодежной научной конференции «Экологические проблемы природо- и недропользования». Том. XIX. 2-7 июля 2019 г. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета. 2019. – с. 56-60.
2. Зарипова К.М., Билая Н.А. Эколого-геохимические особенности донных осадков Ладожского озера. Материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 180-летию российского путешественника и натуралиста, исследователя Центральной Азии Н. М. Пржевальского в рамках XV Большого географического фестиваля «Теория и практика современных географических исследований». 5-6 апреля 2019 г. – СПб.: Изд-во: «Каллиграф». 2019. – с. 383-386.
3. Билая Н.А., Зарипова К.М., Гузева А.В., Зеленковский П.С.. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Ладожского озера. Материалы XXX Молодежной научной школы-конференции, посвящённой памяти члена-корреспондента АН СССР К. О. Кратца и академика РАН Ф. П. Митрофанова «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии». 7-11 октября 2019г. – Апатиты.: Изд-во: Геологический институт Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук, ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук». 2019. – с. 37-42.
4. Зарипова К.М., Билая Н.А., Гузева А.В., Зеленковский П.С., Эколого-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в донных отложениях Шхерного района Ладожского озера. Шестые международные чтения памяти Н.М. Пржевальского. «Научные исследования от истоков к вершинам». 26-27 сентября 2019 – Смоленск: Изд-во: Маджента, 2019.– с. 193-

196.

5. Зарипова К.М., Билая Н.А. Эколого-геохимические особенности донных отложений Ладожского озера. Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов". 8-12 апреля 2019 г. – Москва: Изд-во: ООО "МАКС Пресс", 2019.

## Список литературы

### *Учебно-методическая литература:*

1. Иванюкович Г.А. Статистический анализ экогеологических данных / под ред. И.М. Хайковича, В.В. Куриленко. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 204 с.
2. История Ладожского, Онежского, Псковско-Чудского озер, Байкала и Ханки / Под ред. А.Ф. Трешникова. Л.: Наука, 1990. 280 с.
3. Геохимия окружающей среды/Ю. Е. Сагт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др.— М.: Недра, 1990.—335 с
4. Янин Е. П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). М.: ИМГРЭ, 2002. 52 с.
5. Лебедев, С.В., Нестеров Е.М., Пространственное ГИС-моделирование геоэкологических объектов в ArcGIS: учебник, Издательство РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, 2018. 259 с.
6. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии М-МВИ-80-2008 / Санкт-Петербург, 2008;
7. Методические указания 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест, 1999

### *Монографии:*

1. Ладонин Д. В. – Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах / Москва, 2016;
2. Румянцев В. А. Ладога / Институт озероведения РАН, СПб, 2013

3. С.А. Кондратьев, Г.А. Алябина, И.Н. Сорокин, Характеристики подстилающей поверхности//Водосбор Ладожского озера// Ладога/Институт озероведения РАН, СПб, 2013
4. Т.П. Гронская, С.А. Кондратьев, Гидрографическая сеть и гидрология//Водосбор Ладожского озера//Ладога/Институт озероведения РАН, СПб, 2013
5. М.А. Науменко, В.А. Грузиватый, С.Г. Каретников, Глубины и подводный рельеф//Физико-географическая характеристика озера//Ладога/ Институт озероведения РАН, СПб, 2013
6. Д.А. Субетто, Ш.Р. Поздяков, А.Е. Рыбалко//Донные отложения//Физико-географическая характеристика озера//Ладога/ Институт озероведения РАН, СПб, 2013
7. М.А. Науменко, В.А. Грузиватый, С.Г. Каретников// Схема мониторинга Ладожского озера// Гидрология//Ладога/ Институт озероведения РАН, СПб, 2013
8. Усенков С. М., Свешников А. Г., Щербаков В. А., Природный и техногенный седиментогенез в Ладожском озере / Издательство СПб, 2001
9. Попов А. И. - Гуминовые вещества: свойства, строение, образование/  
Под ред. Е. И. Ермакова. — СПб.: Изд-во С.–Петерб. ун-та, 2004. — 248 с.
10. Cornwell J. C. The geochemistry of manganese, iron and phosphorus in an arctic lake // Diss. abst. int. pt. В.-Sci. & Eng. 1985. 45(9). 249 p.

*Авторефераты и диссертации:*

1. Петрова Е. А. – Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в донных осадках Ладожского озера / СПб, 2006;
2. Слукровский З. И. – Эколого-геохимический анализ состояния донных отложений малых рек урбанизированных территорий (на примере города Петрозаводска) / Петрозаводск, 2017

*Статьи в сборниках:*

1. Bannerman R. T., Armstrong D. E., Holdren G. C. & Harris R. F. Phosphorus mobility in Lake Ontario sediments (IFYGL) // Proc. 17th Conf. Great Lakes Res. 1974. P. 158–178.

*Статьи в журналах:*

1. Белкина Н. А., Субетто Д. А., Ефременко Н. А., Потахин М. С., Кулик Н. В. – Химический состав донных отложений северной части Ладожского озера как показатель многолетней изменчивости экосистемы водоема / Труды Карельского научного центра РАН № 9, 2015; С. 53-61.
2. Слуковский З.И., Медведев А.С. Содержание тяжелых металлов и мышьяка в донных отложениях озер Четырехверстного и Ламбы (г. Петрозаводск, Республика Карелия) // Экологическая химия. № 1. 2015
3. Науменко Н.А., Анализ морфометрических характеристик подводного рельефа Ладожского озера на основе цифровой модели // Известия РАН. Серия географическая. – 2013. – № 1. – с. 62-72
4. В.А.Румянцев, Л.А.Кудерский, Ладожское озеро: общая характеристика, экологическое состояние, Общество. Среда. Развитие (Terra Humana), 2010; С: 222-230
5. Fedotov P. S., Savonina E. Yu, Wennrich R., Ladonin D. V. Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns. Geoderma, 2007, v. 142, p. 58-68.
6. Bostrom B., Janssson M. & Forsberg C. Phosphorus release from lake sediments // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1982. № 18. P. 5–59.
7. Manning P. G. & Lum K. R. Forms of iron, phosphorus and trace-metal ions in a layered sediment core from Lake Ontario // Can. Mineral. 1983. № 22. P. 121–128
8. Bengtsson L. Phosphorus release from a highly eutrophic lake sediment // Verh. Internat. Verein. Limnol. 1975. № 19. P. 1107–1116.

*Нормативно-правовые документы:*

1. ГОСТ 23740-2016 Грунты. Методы определения содержания органических веществ. МКС 93.020. 2017-07-01;
2. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2018 г. № 204: О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года;
3. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. МУ 2.1.7.730-99

*Ресурсы сети Интернет:*

1. <http://oopt.aari.ru/oopt/> (дата обращения: 22.03.2020)
2. <http://oopt.aari.ru/oopt/Ладожские-шхеры> (дата обращения: 22.03.2020)

## Приложение 1

Результаты анализа проб донных отложений на валовое содержание

тяжелых металлов

Станция	Fe, ppm	Mn, ppm	Ni, ppm	Zn, ppm	Cu, ppm	Co, ppm	Cr, ppm
<b>1</b>	7766	198,8	7,6	2,4	2	<0,1	10,8
<b>4</b>	10331	245,7	8,5	9,6	2	<0,1	14,7
<b>8</b>	8804	506,6	8,1	15,5	<1	<0,1	6,1
<b>17</b>	6221	181,2	7,1	0,6	90	<0,1	9,1
<b>21</b>	30737	1421,4	26,6	115,8	18	12,8	47,3
<b>25</b>	7229	635,1	9,4	20,3	3	<0,1	10,7
<b>36</b>	8252	291,2	5,6	1,6	<1	<0,1	99,5
<b>38</b>	12808	636,2	8,7	19,6	2	<0,1	11,1
<b>49</b>	15954	537,5	13,6	28,7	<1	<0,1	19,8
<b>52</b>	69955	2425,8	42,1	96,1	21	16,7	65,6
<b>55</b>	82676	7197,8	40,9	84,5	20	15,8	62,6
<b>61</b>	8657	567,3	8,2	16,2	<1	<0,1	8,3
<b>62</b>	14090	973,0	14,1	30,8	8	<0,1	20,9
<b>76</b>	13555	456,3	10,6	43,7	2	<0,1	11,5
<b>82</b>	48876	13434,4	39,4	92,4	34	17,0	76,5
<b>86</b>	48135	7451,6	36,1	88,6	27	15,1	61,9
<b>95</b>	41478	3068,5	34,3	79,9	25	16,7	58,5
<b>105</b>	54955	3924,9	43,6	115,8	40	19,7	74,8
<b>106</b>	58281	4980,0	46,2	167,0	36	20,0	73,3
<b>204</b>	16811	924,4	15,1	27,7	<1	<0,1	26,2
<b>222</b>	23855	1349,1	22,3	48,7	12	7,9	36,1
<b>C</b>	4945	143,0	<0,1	<0,1	1	<0,1	6,6
<b>E</b>	6213	149,7	<0,1	14,2	<1	<0,1	7,1
<b>G</b>	7928	243,9	<0,1	13,5	<1	<0,1	3,7
<b>P1</b>	10268	354,1	9,1	<0,1	<1	<0,1	19,8
<b>P2</b>	25878	358,4	39,8	206,8	61	11,2	73,0
<b>Valaam</b>	63545	3393,7	39,4	124,0	19	24,2	65,0



## Приложение 2

Результаты анализа проб донных отложений на содержание органического вещества

Станция	ППП, %
55	10,06%
105	8,83%
106	10,17%
86	6,60%
222	3,49%
Е	0,33%
1	0,24%
49	0,34%
61	0,30%
8	0,35%
52	8,51%
22	0,70%
С	0,32%
62	1,46%
21	0,30%
17	0,28%
G	0,41%
Валаам	4,43%
P1	5,42%
95	10,47%
4	0,39%
82	9,51%
76	0,60%
38	0,30%
P2	20,25%

Продолжение таблицы

<b>36</b>	0,36%
<b>204</b>	1,55%
<b>ЮП1</b>	1,13%
<b>ЮП2</b>	2,34%
<b>ЮП4</b>	5,71%
<b>ЮП5</b>	2,36%