

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

ЗАРИПОВА Ксения Маратовна

Выпускная квалификационная работа

Формы нахождения тяжелых металлов в аквапочвах Ладожского озера

Уровень образования: магистратура
Направление 06.04.02 «Почвоведение»
Основная образовательная программа
ВМ.5522 «Почвоведение»

Научный руководитель:
профессор кафедры почвоведения и экологии почв,
доктор сельскохозяйственных наук
Попов Александр Иванович

Рецензент:
Научный сотрудник
Институт озероведения РАН – СПб ФИЦ РАН
кандидат географических наук,
Иванова Екатерина Викторовна

Санкт-Петербург
2022

Оглавление

Введение	3
1. Тяжелые металлы и формы их нахождения в природных объектах.	5
2 К вопросу о термине «аквапочвы».....	8
3 Объекты и методы исследования.....	10
3.2 Материалы и методы исследования.	18
3.2.1 Полевые исследования.	18
3.2.2 Лабораторные исследования.....	19
3.2.2.а Определение валового содержания тяжелых металлов.....	19
3.2.2.б Определение форм нахождения тяжелых металлов.	19
3.2.3 Определение содержания органического вещества в пробах аквапочв.	20
3.2.4 Статистическая обработка экспериментальных данных и методы графического их отображения.	21
4. Результаты и обсуждение	22
4.1 Определение значений водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала.....	22
4.2 Определение валового содержания исследуемых тяжелых металлов.....	24
4.3 Определение форм нахождения исследуемых тяжелых металлов	25
Список литературы.....	32
Приложение	36

Введение

Ладога – уникальное озеро, крупнейший пресноводный водоем в Европе, второй по величине в России после Байкала и одно из самых северных среди великих озер мира. Экосистемные услуги Ладожского озера во многом определяют экономическое развитие территории и качество окружающей среды для жителей Карелии и Ленинградской области (Ладога..., 2013).

Озеро является главным источником водоснабжения города Санкт-Петербург, пищевых, сырьевых и рекреационных ресурсов, а также важной транспортной магистралью. Вместе с этим Ладога представляет собой терминальный водоем огромной озерно-речной системы и является чувствительным индикатором экологического состояния северо-запада России (Ладожское озеро..., 2015).

Ладожское озеро имеет не только региональное, но и федеральное стратегическое значение. Государственной стратегия РФ по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития, утвержденная Указом Президента РФ от 4 февраля 1994 г. № 236, также как и Указ Президента РФ от 7 мая 2018 года № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года», подчеркивает важность сохранения природных комплексов Онежского и Ладожского озер (<http://pravo.gov.ru>).

В северной части озера в декабре 2017 года создан национальный парк «Ладожские шхеры» общей площадью 122 тыс. га. (<http://oort.aari.ru>), что дополнительно подчеркивает важность наблюдения за экологическим состоянием озерной экосистемы.

Аквапочвы, формирующиеся в озерной котловине являются результатом целого ряда процессов превращения веществ в Ладоге и на ее водосборной территории, отражая ее геохимические особенности. Аквапочвы, являясь депонирующей средой, способны аккумулировать загрязнители, в том числе тяжелые металлы и играют важную роль в формировании качества озерной воды, в процессах самоочищения водоема (Давыдова, 2014).

Особую экологическую угрозу такого уникального объекта, как Ладожское озеро, представляют антропогенные загрязнения, в частности соединения тяжелых металлов, которые вместе водами рек попадают в Ладогу и откладываются в аквапочвах. Определение лишь валового содержания тяжелых металлов не является исчерпывающим – токсичность и подвижность элементов, то, насколько легко они могут быть потенциально мобилизованы и вовлечены в биогеохимические круговороты, а также во вторичное загрязнение вод, в значительной степени зависит от формы их нахождения и

типа связи с матрицей субстрата. Поэтому исследование форм нахождения тяжелых металлов в поверхностных слоях аквапочв является актуальным.

Затем нам видится необходимым исследовать формы нахождения тяжелых металлов.

Цель исследования — определить формы нахождения тяжелых металлов в поверхностных слоях аквапочв Ладожского озера.

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

1) модифицировать метод определения разных форм тяжелых металлов (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, V, Pb, Cd) в поверхностном слое аквапочв;

2) определить формы нахождения тяжелых металлов (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, V, Pb, Cd) в поверхностном слое аквапочв;

3) установить зависимость между содержанием органического вещества аквапочв и наличием в последних тяжелых металлов;

4) выявить какие из тяжелых металлов наиболее “подвижны”.

Благодарности.

Автор благодарит заведующего кафедрой профессора А.В. Русакова за чуткое руководство и контроль, инженеров кафедры почвоведения, своих одногруппников за помощь.

1. Тяжелые металлы и формы их нахождения в природных объектах.

К группе тяжелых металлов и металлоидов (ТМ) относятся элементы, начиная с железа. Эти элементы изучают в двух качествах: их валовое содержание и нахождение в той или иной форме в природных объектах. Если значение валового содержания элементов, относящихся к ТМ, в почвах наиболее продуктивно используется в геохимии (дает представление о величине кларков, позволяет оценить контрастность и емкость геохимических барьеров и др.), то формы соединения ТМ особенно интересуют экологов, почвоведов-агрохимиков и санитарных врачей (Водяницкий, 2008).

Тяжелые металлы не подвергаются деструкции в природных водах, изменяются лишь формы их нахождения природных объектах. Различные формы ТМ обладают разными миграционной способностью, проявлением токсичности и доступностью для живых организмов. Высокие концентрации ТМ влияют на качество пресных вод, аккумулируются в тканях и органах биоты, оказывая токсичное действие на последних. Попадающие различными путями в водные объекты соединения тяжелых металлов в результате гидролиза, сорбции, десорбции, комплексообразования, осаждения и биопоглощения переходят из водной фазы в твердую фазу аквапочв и грунтов. Тяжелые металлы ТМ, поступающие в аквапочвы и донные грунты не выводятся полностью из биогеохимического цикла. Изменение физико-химических условий и функционирования живых организмов влияют на интенсивность биогеохимического цикла тяжелых металлов и могут способствовать их переходу в водорастворимые соединения, способствуя вторичному загрязнению водоема и ухудшению качества воды (Водяницкий, 2008).

Следует привести краткую геохимическую характеристику некоторых тяжелых металлов, имеющих ключевое значение их накопления в аквапочвах и донных грунтах Ладожского озера.

Железо. Для донных отложений мелководной зоны южной части Ладожского озера, представленных песчаными и песчано-гравийными разностями характерно наиболее низкое содержание железа 1–2 %; для глинисто-песчаных алевритов, распространенных на глубинах 40–60 м, средняя концентрация составляет 3,49 %; в песчано-глинистых алевритах и глинистых алевритах, распространенных главным образом в северной части озера, — 5,2–5,8 %, что соответствует кларку этого элемента в литосфере. Аномальные содержания железа (6–8 %) образуют четыре обширные области, локализованные в обширных депрессиях в центральных и северных частях Ладоги (две области югу-востоку от Валаама, третья — к югу от острова, четвертая — в Приозерской впадине). Содержание железа сильно коррелирует с общим содержанием органического

вещества, фосфором, медью, цинком, никелем и хромом. Предположительно железо ассимилируется гидробионтами в бассейнах водосбора рек, а мортмасса биоты поступает с речным стоком в озеро в виде комплексов с органическими соединениями (Усенков, 1999).

Марганец. Поля относительно высоких содержаний Mn в поверхностном горизонте аквапочв и грунтов, в отличие от Fe, преимущественно приурочены к северной и западной частям Ладоги. Среднее содержание марганца в гравийно-песчаных осадках составляет 0,14–0,16 %, в глинисто-песчаных алевритах — 0,4 %, в песчано-глинистых — 0,63 %, в глинистых — 0,71 %. Области аномального накопления марганца относятся к зонам накопления рудных корок марганцовистого состава, которые локализуются в областях малой скорости современного осадконакопления, где возможно образование озерных руд, при котором в процессе диагенеза аквапочв и грунтов часть железа и марганца переходят в мобильные формы, диффундируют в поверхностные окисленные слои и накапливаются в виде гидроксидов (Усенков, 1999).

Медь. Среднее содержание меди в поверхностном слое аквапочв и грунтов — 27 г/т (примерно в 2,5 раза меньше кларка), ее концентрация изменяется в диапазоне 5–60 г/т. Поля повышенных содержаний совпадают с депрессиями дна в северно-западной части озера (вблизи с поселком Лахденпохья и Приозерской впадиной). Установлена прямая зависимость между содержанием меди и общим содержанием органического вещества, хрома, железа, свинца и фосфора (Усенков, 1999).

Цинк. Наблюдается широкий диапазон валового содержания — от 10 до 200 г/т аквапочв и грунтов. Рост средних содержаний цинка зависит от глубины и кислотности/щелочности вод, от средней размерности зерен минеральной части аквапочв и грунтов. Установлена прямая средняя корреляционная зависимость ($r \geq 0,60$) между содержанием цинка и содержанием железа, и величиной потерь при прокаливании. На фоне низких содержаний цинка в южной части Ладожского озера обнаружено два аномальных участка: один — в Волховской губе и другой — примерно в 10 км восточнее устья р. Авлоги. Повышенные концентрации цинка в осадках первого участка, возможно, связаны с размывом песков пакерортского горизонта ордовика, на втором участке — могут быть обусловлены антропогенным загрязнением, связанными поступающим отходами с Невской птицефабрики, или же с деятельностью ракетно-артиллерийского полигона, расположенного в бассейне р. Авлоги (Усенков, 1999). Другие две аномальные зоны расположены в пределах распространения тонкозернистых осадков (содержание цинка более 200 г/т осадков). Первая расположена в восточной части Ладоги, которая характеризуется высокими темпами современного осадконакопления и значениями

водородного показателя больше 7,1, что может способствовать образованию цинк-анионов, в результате чего повышается растворимость соединений цинка, что приводит к аккумуляции данного химического элемента на контакте вода-осадок (Усенков, 1999).

Свинец. Основной геохимический фон содержания этого химического элемента составляет в среднем 25 г/т осадков (с колебаниями от 5 до 110 г/т), что в 3,5 раза меньше фоновых значений характерных для почв Ленинградской области. С уменьшением зернистости осадка и увеличением глубины Ладоги содержание свинца в поверхностном слое осадков увеличивается: средние содержания свинца в песчано-гравийных разностях — 25 г/т, в глинистых алевритах — 60 г/т. Повышенное содержание (более 80 г/т осадков) наблюдаются в Приозерской впадине и в прибрежной северо-западной части Ладожского озера. Выявлена существенная корреляционная зависимость между содержанием свинца и содержанием меди и хрома. Большая часть свинца поступает в озеро в составе терригенных взвесей, осаждающихся в близости от источника (Усенков, 1999).

В отличие от валового содержания ТМ, результаты, полученные в ходе фракционирования, позволяют:

- 1) оценить и разделить техногенную и природную составляющие содержания ТМ;
- 2) оценить подвижность ТМ и возможность их прочного закрепления;
- 3) оценить вклад отдельных почвенных компонентов (органического вещества, железистых и глинистых минералов) либо отдельных типов реакций закрепления ТМ в результате ионного обмена и образования труднорастворимых в воде соединений;
- 4) прогнозировать способность природных объектов закреплять дополнительное количество ТМ в условиях возрастающей антропогенной нагрузки (Ладонин, 2019).

Тем не менее, формы нахождения ТМ в аквапочвах и донных грунтах Ладожского озера остаются практически неисследованными. Подобная работа проводилась лишь в западной части озера и не имела характер мониторинга. В результате этих исследований было установлено, что содержание ТМ в аквапочвах и донных грунтах западной зоны акватории были выше, чем в приустьевых зонах водотоков. Было сделано предположение, что химические элементы, относящиеся к ТМ, поступают в акваторию с речным стоком, преимущественно в составе взвеси. Установлено, что доминирует роль природного фактора (различие в геологическом строении прибрежных территорий) в формировании химического состава донных осадков северной части акватории озера. Также в акватории, прилегающей к г. Приозерску, в 30 км к востоку от устья р. Авлоги и в бухте Черемухино, были отмечены локальные участки с высокими концентрациями химических элементов,

имеющие техногенную природу. В донных осадках западной части Ладожского озера Pb, Cd, Cr и V связаны главным образом с гидроксидами железа и марганца труднорастворимой фазы, а в ряде случаев — с карбонатами. Весьма важную роль в фиксации тяжелых металлов играет и органическое вещество аквапочв. Отмечалось, что для северного сектора участка были характерно более высокое содержание тяжелых металлов по сравнению с южным. Среди пород кристаллического щита Северного Приладожья известны месторождения и рудопоявления различных тяжелых металлов, которые и могли определять их повышенный фон в аквапочвах и донных груетах. Кроме того, на накопление тяжелых металлов в северной части акватории Ладожского озера влияли глубина водного слоя и особенности гранулометрического состава аквапочв и грунтов (Петрова, 2005).

2 К вопросу о термине «аквапочвы».

С утверждением почвоведения как новой отрасли знаний исследователи начали проявлять интерес к донным отложениям как к природным объектам, обладающим рядом признаков, свойственным почвам (Росликова, 2012).

Б. Б. Польшов (1948 г.) считал, что на дне водоемов образуются почвы как продолжение прилегающих к водоему ландшафтов и дал им название – «субаквальные почвы». Несмотря на то, что многими почвоведом было принято это понятие, разные исследователи продолжали применять различные термины для обозначения подводных почвенных образований: так В.А.Серышев (1986 г.) вводит понятие «аквазем» для составления почвенной классификации; исследователи морских донных осадков описывают морские почвы, подводные почвы, затопляемые почвы; американские почвоведы выделяют «аквенты» (1997 г.), представляющие собой аналог аквапочв, но с условием произрастания на них высшей водной растительности. И. А. Соколов использует термин «субаквальные почвы» (1993 г.), указывая, что они обладают плодородием и продуктивностью, а также выполняют почвенные биосферную и экологическую функции, но считает их не классическими почвами (Ивлев, Нестерова, 2004).

А. М. Ивлев и О.В. Нестерова (2004 г) признают подводные образования почвой и считают, что из всех предложенных ранее для нее названий наиболее удачным является термин «аквапочва». Исследователи отмечают, что за более распространенным термином «субаквальные почвы» уже закрепились определенная смысловая нагрузка: по М.А. Глазовской субаквальные почвы являются гидроморфными, в свою очередь в учебнике «Почвоведение» под редакцией В.А.Ковды и Б.Г.Розанова (1988 г.) в группу гидроморфных почв включены маритимные, мангровые и болотные - то есть почвы,

являющиеся прибрежными, а не подводными. Для избегания путаницы Ивлев А. М. и Нестерова О. В. предлагают для подводных почв применять термин «аквальные» и выделять их в самостоятельную группу подводных почв как особую форму почвообразования (Ивлев, Нестерова, 2004).

В данной работе под аквапочвами мы будем понимать биокосные тела, формирующиеся на дне водоемов под воздействием факторов почвообразования (а не исключительно в результате геологического процесса — осадконакопления), согласно определению, данному Ивлеву А. М. и Нестеровой О. В. (Ивлев, Нестерова, 2004).

3 Объекты и методы исследования.

3.1 Объекты исследования.

Вещественный и химический состав аквапочв определяется характером водосбора (включая слагающие его породы, рельеф, растительность), озерной котловины (возраст, морфометрия) и биологических процессов, протекающих в водной толще и на дне водоема.

Водосбор Ладожского озера. Площадь водосбора Ладоги превышает 282 тыс. км², что в 14,6 превышает площадь ее водного зеркала, поэтому процессы загрязнения и эвтрофирования озера в значительной степени связаны с притоком химических веществ с водосборной площади (Кондратьев и др, 2013).

По 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.

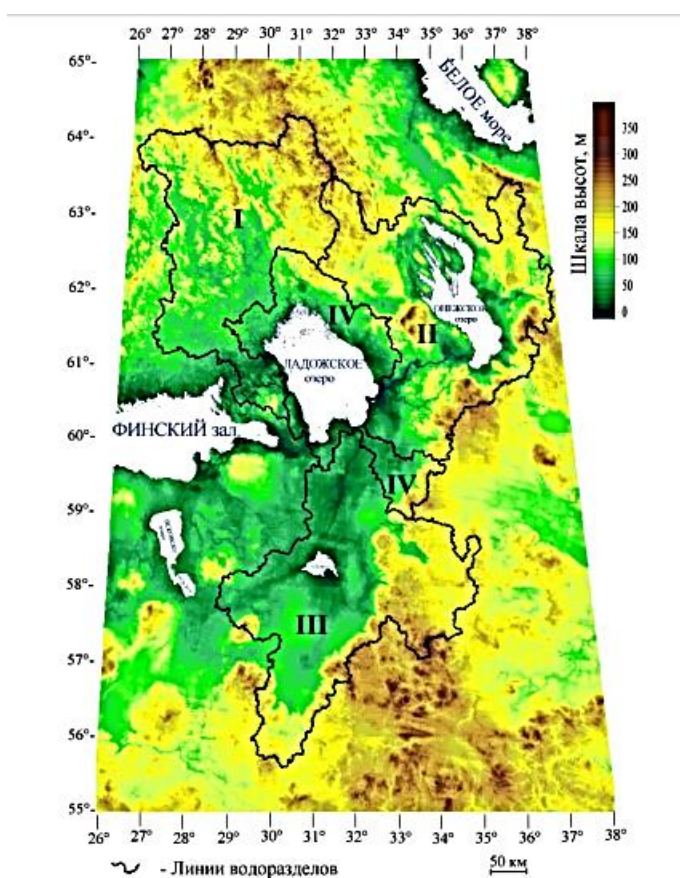


Рисунок 1 – Общий и вторичные водосборы Ладожского озера (Кондратьев и др., 2013).

Примерно по линии г. Выборг — г. Приозерск — устье реки Видлицы — исток реки Свири проходит граница между двумя крупными геологическими структурами: Балтийским кристаллическим щитом на севере и Русской плитой на юге (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). Для рельефа северной части водосбора, выработанного в коренных породах тектоническими и экзогенными процессами, характерно чередование скалистых сельговых гряд и межсельговых понижений, вытянутых с северо-запада на юго-восток (Ладога, 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. Они залегают на морене или водно-ледниковых песках. Четвертичные отложения в значительной степени нивелируют неровности коренного рельефа, поэтому эта часть водосбора Ладожского озера представляет плоскую, слабо-террасированную равнину (Кондратьев, 2013).

Бассейн озера имеет большую протяженность в меридиональном направлении, что определяет проявление зональности в растительном покрове. Водосбор находится в зоне тайги (южная тайга занимает большую часть бассейна) и в зоне смешанных лесов. Для территории наиболее типичны еловые леса, от среднетаежных черничных зеленомошников на севере к южнотаежным с дубравными элементами в растительном покрове и к сложным ельникам с широколиственным подлеском в зоне смешанных лесов. Широко распространены болота, преобладающим типом которых являются олиготрофные сфагновые верховые болота, болота низинного типа (осоковые и осоково-пушицевые) распространены в меньшей степени (Ладога..., 2013).

Почвенный покров на большей части территории Приладожья однороден и сложен подзолистыми и торфяно-подзолистыми почвами. Существенное влияние на почвы и рельеф оказывает человек. Так, повышенная заболоченность почв в юго-восточной части территории связана со сплошной рубкой леса на повышенных элементах рельефа в недалеком прошлом (Государственный доклад..., 1998). Среди элементарных почвенных

процессов здесь основными являются: оподзоливание, гумусонакопление, глееобразование, торфонакопление (Ладога..., 2013). Важным фактором формирования почвенного покрова выступает избыточное увлажнение большей части водосборной территории, особенно в области распространения озерно-ледниковых и моренных равнин. Доминирующим типом почвообразования является подзолистый, его крайнее проявление наблюдается на северо-востоке бассейна, в области распространения подзоны северной тайги. По мере перехода к подзонам средней и южной тайги в почвах наряду с процессом подзолообразования протекает процесс накопления гумуса. В зависимости от интенсивности проявления каждого из этих процессов формируются дерново-подзолистые почвы разной степени оподзоливания, в основном дерново-средне- и сильноподзолистые почвы. В зоне хвойно-широколиственных лесов преобладает процесс гумусонакопления и развиты преимущественно дерново-слабоподзолистые почвы. Процесс оглеения почв при условии их избыточного увлажнения может протекать и в зоне тайги, и в зоне хвойно-широколиственных лесов. Степень его проявления и распространения зависит от геоморфологических особенностей местности и гранулометрического состава материнских пород. Этим процессом могут быть затронуты все типы почв: подзолистые, дерново-подзолистые, дерновые, болотные. Интразональными являются почвы болот. Тип болотных почв (верховые, переходные, низинные) зависит от геоморфологических особенностей местности (Ладога..., 2013).



Рисунок 2 - Схема водосборов основных притоков Ладожского озера (Гронская и др., 2013).

Территория бассейна покрыта густой сетью водотоков, наиболее значительные из которых — это реки Волхов, Вуокса, Сясь, Свирь, Оять, Паша, 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 1 тыс. га (Гронская и др, 2013).

Физико-географическая характеристика озера. Ладожское озеро расположено в умеренном поясе. Формирование климатических особенностей происходит под воздействием морских атлантических воздушных масс, континентальных масс умеренных широт и частых вторжений арктического воздуха. Заметное влияние на климатические условия оказывает и само озеро. Средняя температура воздуха в январе от -8 до -10°C , и июле около $+16^{\circ}\text{C}$, безморозный период составляет 120–130 дней, число дней со снежным покровом — 135–145 дней. Количество выпадающих за год осадков — 650 мм, из них 200 мм выпадает в вегетационный период. Озеро покрыто льдом в среднем с февраля по май (Государственный доклад..., 1998).

По соотношению элементов приходной и расходной частей водного баланса озеро относится к стоково-приточному типу, где преобладающими составляющими являются речной приток (85% приходной части) и сток (92 % расходной части). Роль осадков (13 % приходной части), подземных вод (2 % притока) и испарения (8 % расходной части) значительно меньше (Ладога, 2013).

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 градуса). 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).

При анализе цифровой модели озера, устанавливающей взаимосвязи между параметрами озерной котловины и ее гидрологическими особенностями, М.А. Науменко (2013) сделал важный вывод об обособленности северной части Ладоги от южной. По модельным расчётам показано, что основной водообмен между указанными частями идет через проливы к западу от острова Валаам.

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).

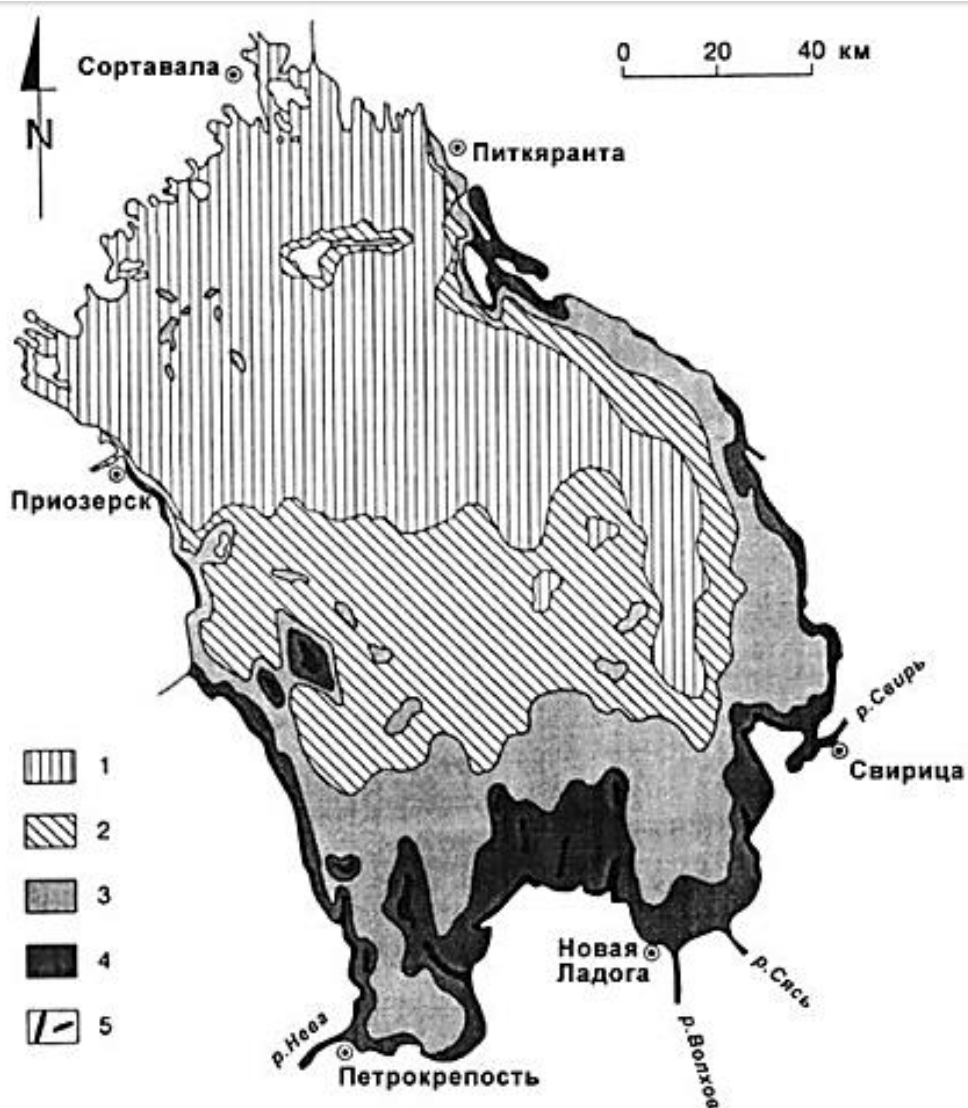


Рисунок 3 – Литологическая карта поверхностных донных отложений Ладожского озера (Субетто и др, 2013);

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 алевритам и глинам (Субетто и др, 2013).

Экологическое состояние и антропогенное воздействие на Ладожское озеро. Территория водосборного бассейна Ладоги характеризуется высоким уровнем хозяйственной освоенности. Концентрация производственной деятельности в этом районе выше общероссийского показателя. В структуре отраслей промышленности преобладают ресурсо- и водоемкие производства, технологические циклы которых обуславливают относительно большие объемы, дымовых выбросов в атмосферу, твердых отходов, сбрасываемых сточных вод (Алхименко, 2001).

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

Завод «Волховский алюминий», Сясьский ЦБК и свиноводческий комплекс «Восточный» являются тремя «горячими точками» по общему уровню антропогенного воздействия (Румянцев и др., 2010).

Береговую зону Ладоги можно отнести к зоне повышенного риска по состоянию коммунальной и хозяйственной деятельности. Городские и промышленные сточные воды здесь поступают в устьевые районы рек, небольшие заливы, губы – ограниченные участки, что обуславливает возникновение повышенных «точечных» концентраций поллютантов. В этих точках при сильном загрязнении органическими веществами могут возникать «мертвые» и полисапробные зоны, в которых впоследствии исчезают типичные представители ладожской фауны, сильно сокращается видовой состав беспозвоночных (Румянцев и др., 2010).

Сельское хозяйство также получило широкое развитие развито в бассейне Ладожского озера. Широкомасштабные мелиоративные работы изменяют характер водного стока и влияют на качество воды. Поверхностные смыв с территории животноводческих ферм, потери удобрений и ядохимикатов, попадающих в водоемы, способствуют их эвтрофикации.

Из-за имеющих место частичных несоблюдения требований природоохранного законодательства промышленными и сельскохозяйственными предприятиями качество водного стока, формирующегося на водосборе, не всегда соответствует санитарно-

гигиеническим нормам. В ряде рек отмечается повышенный уровень загрязнения водной среды (Свирь, Волхов, Вуокса и др.) (Румянцев, 2010).

Значительна роль трансграничного воздушного переноса загрязнителей. Оксиды азота, оксид углерода, диоксид серы доминирует в составе выпадений из атмосферы, вместе с ними поступают аммиак, фтористые соединения, сероводород, хлор, формальдегид, марганец, ртуть, хром, и др. Таким образом, на акваторию озера выпадают с осадками или в виде пыли тысячи тонн железа, сотни тонн цинка, десятки тонн свинца, марганца, ванадия и др. Для многих из этих веществ модули атмосферного поступления в 2–5 раз выше, чем модули выноса с водным стоком (Румянцев, 2013).

Основной проблемой Ладожского озера является эвтрофирование. Интенсивная хозяйственная деятельность на водосборе и эксплуатация водных ресурсов озера во второй половине 20 века привели к резкому изменению трофического статуса водоема от олиготрофного к мезотрофному. Развитие процессов эвтрофирования приводит к возрастанию количества детрита, поступающего на дно водоема. В свою очередь увеличение скорости седиментации органических веществ и биогенных элементов приводит к возрастанию интенсивности обменных процессов на границе вода-дно и увеличению внутренней биогенной нагрузки на водоем (Белкина и др., 2015).

В 70–80-е годы в Ладожском озере значительную остроту приобрела и проблема загрязнения водной среды. На больших участках акватории (особенно вблизи выпуска сточных вод в приустьевых участках рек) отмечалось ухудшение качества воды из-за присутствия хлорорганических пестицидов, солей тяжелых металлов, нефтепродуктов, фенолов. Нередко на значительных пространствах акватории озера визуально наблюдалась нефтяная пленка. В воде и донных отложениях появились бензол, альдегиды, хлорфенолы, кетоны, терпеновые соединения, спирты, серосодержащие вещества. Концентрация высокомолекулярных соединений в ряде районов (бухта Петрокрепость, район Питкяранты, Волховская губа и др.) значительно превысила ПДК. Качество воды ухудшилось не только вблизи источников загрязнения и в заливах, но и в открытых участках. Загрязнение эпизодически отмечалось в центральной глубоководной зоне, что особенно опасно, так как 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 наблюдается обратное. Даже при полном прекращении поступления на глубины загрязнителей необходим длинный ряд десятилетий для освобождения водных масс этой зоны от ксенобиотиков (Румянцев и др., 2010).

Антропогенное эвтрофирование и загрязнение водной среды ксенобиотиками оказали губительное воздействие на биоту Ладоги. Из состава планктонных и бентосных сообществ начали элиминироваться стенобионты и большую роль стали приобретать организмы с широкой экологической валентностью, устойчивые к органическому и токсическому загрязнению. Среди бентосных организмов уменьшалась численность видов, относящихся к ледниково-морскому реликтовому комплексу. Кроме того, под влиянием токсичных поллютантов у некоторых организмов бентических и планктонных сообществ появились различные морфологические отклонения от нормы (Румянцев и др, 2010).

3.2 Материалы и методы исследования.

3.2.1 Полевые исследования.

В октябре 2020 в экспедиции на судне «Эколог» и в июне 2021 года в экспедиции на судне «Посейдон» совместно с Институтом озероведения РАН – СПб ФИЦ РАН был произведен отбор проб поверхностного слоя аквапочв в разных частях акватории Ладожского озера с помощью ковша Ван-Вина (для песчаных грунтов) и дночерпателя Эквана-Берджи (для илистых грунтов). Отобрано 10 проб их поверхностных слоев аквапочв с глубин 40-200 м. (Рисунок 4).

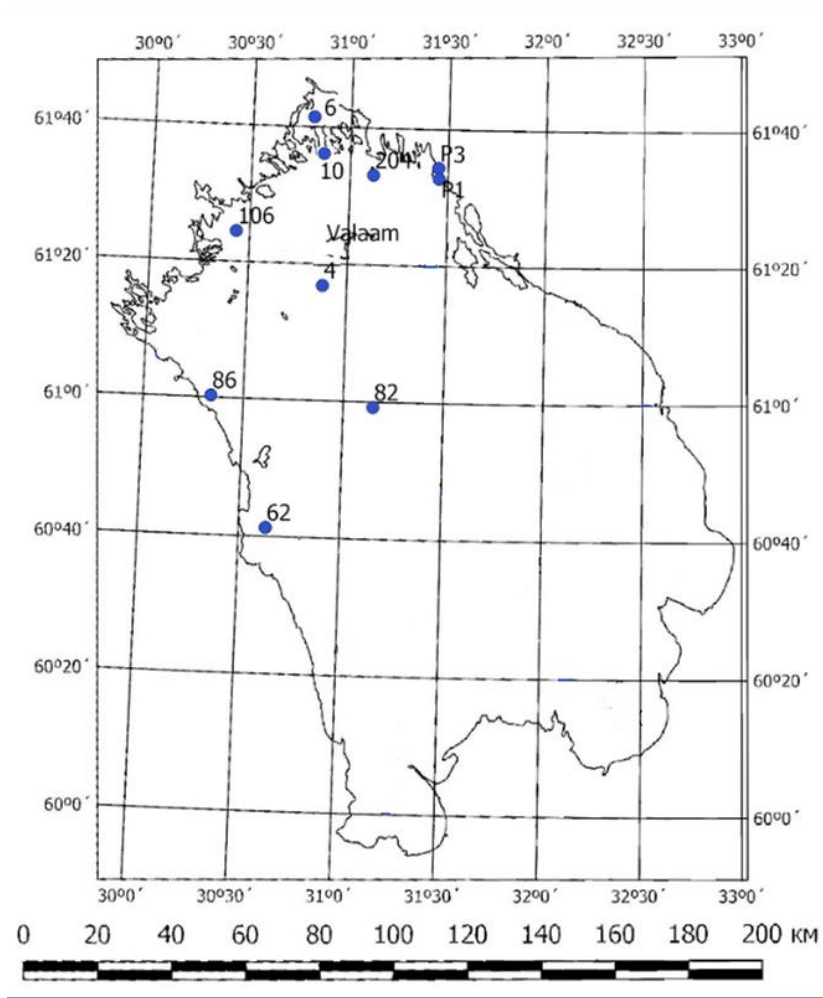


Рисунок 4. – Карта точек отбора проб.

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

Сразу после отбора пробы складировались в стеклянные баночки, которые подписывались и укладывались в сумку-холодильник. Далее пробы доставлялись в лабораторию, где помещались в лабораторный холодильник, в котором они хранились до просушивания при температуре около 4 °С согласно методическим рекомендациям (Даувальтер, 2012).

3.2.2 Лабораторные исследования.

Непосредственно после отбора проб в лаборатории на судне с помощью портативных рН-метра и ОРР-метра были измерены значения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала.

В лабораторных условиях была проведена подготовка проб к дальнейшему анализу. Часть проб были просушены в сушильном шкафу при 105°С до воздушно-сухого состояния. Далее эти пробы были растерты в фарфоровой и агатовой ступках, после чего пробы были просеяны через сито с диаметром ячейки 0,2 мм. Другая часть проб хранилась в лабораторном холодильнике.

3.2.2.а 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 Shimadzu на базе РОЦ МАСВ СПбГУ. Перед проведением измерений было осуществлено кислотное разложение с использованием нагревательной плиты (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.

3.2.2.б Определение форм нахождения тяжелых металлов.

Для характеристики подвижности элементов используются понятия легкодоступные, умеренно доступные и труднодоступные формы. Чем легче извлекается соединение металла в определенной форме нахождения (фракция), тем мобильнее и потенциально опаснее он в системе. Наиболее биологически доступными и подвижными являются водорастворимая и обменная фракции ТМ. Специфически сорбированная фракция ТМ 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 фракций нами использовался метод постадийной экстракции, заключающийся в том, что при воздействии некоторых реагентов можно в той или иной степени моделировать изменения условий окружающей среды, при которых «высвобождаются» элементы, связанные с определенными компонентами депонирующей среды.

В нашей работе приготовление вытяжек было произведено по модифицированной методике, основанной на классических для легкодоступной и умеренно доступной формами элементов (Ладонин, 2019) и с авторской модификацией А.И. Попова для определения тяжелых металлов, связанных с гидрофобинами и с гуминовыми веществами:

1-я фаза — сорбированные металлы (обменная сорбция с 1М р-ром $MgCl_2$),

2-я фаза — специфически сорбированные металлы, связанные с карбонатными соединениями (1М $CH_3COONa + CH_3COOH$ с $pH = 5$),

3а-я фаза — металлы, связанные с гидрофобинами (90 % раствор ацетона с добавлением гидроксилamina — 1 г/л),

3б фаза — металлы, связанные с гуминовыми веществами (90 % раствор ацетона добавлением HCl — из расчета 1 мл 10 % раствора HCl и 9 г ацетона).

Количественное определение концентрации исследуемых металлов во всех вытяжках методом было проведено в Ресурсном центре СПбГУ на анализаторе ICP-AES.

3.2.3 Определение содержания органического вещества в пробах аквапочв.

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

Для определения содержания органического вещества использовался метод сухого озоления. Для этого сначала фарфоровые тигли, в которых проводилось измерение, прокаливались в муфельной печи при температуре $900^\circ C$ до достижения ими постоянной массы с точностью до 0,0001 г. Затем навески ($1 \pm 0,002$ г) анализируемых образцов почв доводили до абсолютно-сухого состояния, помещая их в сушильный шкаф, нагретый до

температуры 105°C, и высушивали до постоянной массы (~ 1–2 часов). По убыли массы образцов определяли содержание гигроскопической влаги. После чего, тигли с абсолютно-сухой навеской образца аквапочв помещали в муфель и при 505°C прокаливали в течение 5 часов до установления постоянной массы. По разнице между массой исходного и озоленного образца аквапочв определяли величину потерь (ППП) при прокаливании, в соответствие с формулой

$$\text{ППП} = \frac{m_{\text{остатка}}}{m_{\text{навески}}} * 100, \%$$

где $m_{\text{остатка}}$ — масса образца после стадии окисления, $m_{\text{навески}}$ — масса образца после стадии дегидратирования (масса абсолютно-сухой навески).

3.2.4 Статистическая обработка экспериментальных данных и методы графического их отображения.

Полученные результаты исследований подвергались математической обработке методами вариационной статистики (Доспехов, 1979; Боровиков, Боровиков, 1997). Повторность анализов — трёхкратная. Оценка существенности различия между выборочными средними (между средними вариантов) проводилась с помощью дисперсионного анализа при сравнении фактического критерия Фишера ($F_{\text{факт.}}$) с теоретическим критерием при $\alpha = 0,05$ (F_{05}), а оценка значимости разности между средними — по величине наименьшей существенной разности ($НСР_{05}$). Для чего использовался стандартный пакет Microsoft Excel, а карты были построены с помощью программы ArcGIS 10.1.

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

Коэффициенты концентрации элементов (K_c) определялись расчетом отношения фактического содержания определяемого вещества в аквапочвах (C_i) в мг/кг почвы к региональным геохимическим фоновым содержаниям ($C_{\text{фон}}$) (Горбунов, 2020; State report..., 2017):

$$K_c = C_i / C_{\text{фон.}}$$

Силу связи между переменными оценивали методами корреляционного анализа, используя коэффициенты корреляции Пирсона. Элементы матрицы коэффициентов парной корреляции представляют собой коэффициенты ковариации, нормированные на стандартные отклонения соответствующих переменных (Иванюкович, 2010).

4. Результаты и обсуждение

4.1 Определение значений водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала

В 10 пробах из поверхностного слоя аквапочв нами были определены величины окислительно-восстановительного потенциала и водородных показателей (Таблица 1).

Таблица 1. Значения окислительно-восстановительного потенциала и водородных показателей поверхностных слое аквапочв Ладожского озера.

Точка отбора	Eh, mV	pH
62	-220	6,82
86	-190	6, 80
106	-194	6,82
204	-220	6,79
P3	-77	6,69
82	110	6,60
4	100	6,80
6	-176	6,81
10	-53	6,81
P3	93	6,60
F _{ф.}	238,74	0,08
F ₀₅	2,40	2,40
HCP ₀₅	26,5	—

Определяющее влияние на взаимодействие ТМ с твердой фазой аквапочв оказывает кислотность условий. Типичные кривые адсорбции ТМ на неорганической составляющей аквапочв (например, на гидроксиде железа) могут возрастать от 0 до 100 % при возрастании pH на 1–2 единицы. В свою очередь, подкисление водных экосистем может инициировать в них минерализацию катионов, адсорбцию анионов на твердой фазе аквапочв, повышение окислительно-восстановительного потенциала системы, эрозию и вымывание оксидных форм металлов с поверхности частиц твердого вещества и частичное растворение карбонатных пород, входящих в состав аквапочв (Папина, 2001).

Кислотность среды, оказывающая большее влияние на формы нахождения и уровень содержания тяжелых металлов, в свою очередь определяется окислительно-

восстановительными условиями в поверхностном слое аквапочв. Изменение окислительно-восстановительных условий в аквапочвах для содержащихся в них ТМ, по мнению В. Саломонса (Salomons, 1995), имеет два основных следствия: изменение валентности металлов и изменение их формы нахождения в твердой фазе аквапочв.

Верхний окисленный слой осадка характеризуется наличием растворенного кислорода и высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала, при участии аэробной микрофлоры здесь трансформируется до 90–95 % органического вещества; он обогащен соединениями переменного-валентных металлов, в первую очередь, Mn и Fe за счет их диффузии из нижних слоев, в последних они находятся в виде хорошо растворимых восстановленных форм. За этим может следовать образование железомарганцевых конкреций, в которых также могут присутствовать Ni, Co, Cu и другие металлы (Вышемирский, 1996).

Влияние окислительно-восстановительных условий аквапочв на формы нахождения в них металлов имеет одинаковый характер для природных вод любого типа, независимо от их химического состава или гидрологического режима. В окислительном горизонте концентрируются металлы, связанные в соединения с органическим веществом или входящие в состав аморфных гидроксидов Fe и Mn. В умеренно восстановленных условиях (E_h = от +138 до -57 mV) некоторые металлы могут присутствовать в виде карбонатов. В восстановительных горизонтах, где активно протекают процессы сульфатредукции, накапливаются сульфидные формы металлов (Папина, 2001).

Наиболее активным, непосредственно участвующим в обменных процессах с поровыми и придонными водами является верхний (0–10 см) слой аквапочв. В зависимости от гидрологического сезона в нем могут преобладать либо окислительные, либо восстановительные условия, которые, в свою очередь, определяют формы нахождения ТМ, а, следовательно, и их биодоступность для гидробионтов. Окислительные условия преобладают в зимне-весеннее время года, когда понижение температуры воды способствует повышению содержания растворенного кислорода и замедлению биохимических процессов окисления органического вещества. В летне-осеннее время (в этот сезон нами и был произведен отбор проб) при повышении температуры воды за счет понижения концентрации растворенного кислорода и его интенсивного расходования на биохимические процессы в поверхностном слое донных отложений могут устанавливаться восстановительные условия (Папина, 2001).

4.2 Определение валового содержания исследуемых тяжелых металлов

В 10 пробах из поверхностного слоя аквапочв нами были определены валовые содержания изучаемых металлов (Приложение 2) и далее рассчитаны коэффициенты концентрации (Таблица 2).

Таблица 2. Коэффициенты концентрации тяжелых металлов для поверхностного слоя аквапочв Ладожского озера.

Точка пробо-отбора	K_{Co}	K_{Cr}	K_{Fe}	K_{Mn}	K_{Ni}	K_{Pb}	K_{V}	K_{Zn}	K_{Cu}
P3	2,65	0,43	4,34	3,20	0,44	0,00	1,39	0,94	0,00
62	2,75	0,36	3,13	11,11	0,37	0,00	1,28	0,68	0,00
82	4,09	0,55	4,63	74,33	0,65	0,21	1,90	1,03	0,00
86	4,35	0,58	4,93	57,01	0,74	0,23	2,01	1,07	0,00
106	4,61	0,56	4,88	9,73	0,82	0,13	1,89	1,13	0,00
204	3,09	0,48	5,10	5,09	0,47	0,10	1,80	1,09	0,00
P1	0,00	0,20	0,90	7,33	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00
4	6,14	0,65	5,57	16,32	0,87	0,00	0,00	0,89	0,54
6	1,87	0,44	1,64	40,63	0,43	0,32	1,70	0,20	0,2
10	1,5	0,44	1,37	40,14	0,39	0,30	1,51	0,18	0,14

Отметим, что валовое содержание Fe и Mn в пробах на всех станциях (кроме P1) превышает фоновые значения (Горбунов, 2020; State report..., 2017). На станции 86 зафиксировано максимальное значение содержания Mn (15460 ppm), а на станции 204 – максимальное содержание Fe (58178 ppm). Это можно объяснить тем, что поверхностный слой обычно обогащен металлами с переменной валентностью, в первую очередь, Mn и Fe за счет диффузии из нижних слоев их хорошо растворимых восстановленных форм. Обогащение верхних слоев аквапочв может происходить за счет преобразования Fe и Mn в окисленном слое в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок и способствующие их дальнейшей диффузии из нижних слоев (Вышемирский, 1986). Это также может приводить к образованию в верхних окисленных слоях аквапочв железомарганцевых конкреций, в которых также могут присутствовать Ni, Co, Cu и другие металлы (Папина, 2001). Повышенные значения валового содержания Co относительно фона были отмечены в пробах с большинства станций. Высокие содержания V также отмечены ранее в западной части озера (Петрова, 2006).

Если сравнивать полученные данные со средним валовым содержанием тяжёлых металлов в верхнем слое (глубина отбора проб 5-10 см) почв прибрежных Ладожских городов таких, как Питкяранта и Сортавала, можно отметить, для Cr, Ni, Pb, Cu, Zn и V значения в аквапочвах будут меньше, а для Mn, Fe, Co – больше, чем в почвах прибрежных территорий (Горбунов, 2020).

4.3 Определение форм нахождения исследуемых тяжелых металлов

В отобранных пробах нами определены формы нахождения тяжелых металлов. Для Fe и Mn построены карты содержания этих элементов в легкодоступной форме в ppm и в % от валового содержания (Рисунки 5 и 6).

Для Fe «подвижные» формы обнаружены на 5 станциях (рис. 5). Доля Fe, находящегося в легкодоступной форме, колебалась интервале от 0,007 % до 0,15 %, абсолютные значения не превышали 81,1 ppm.

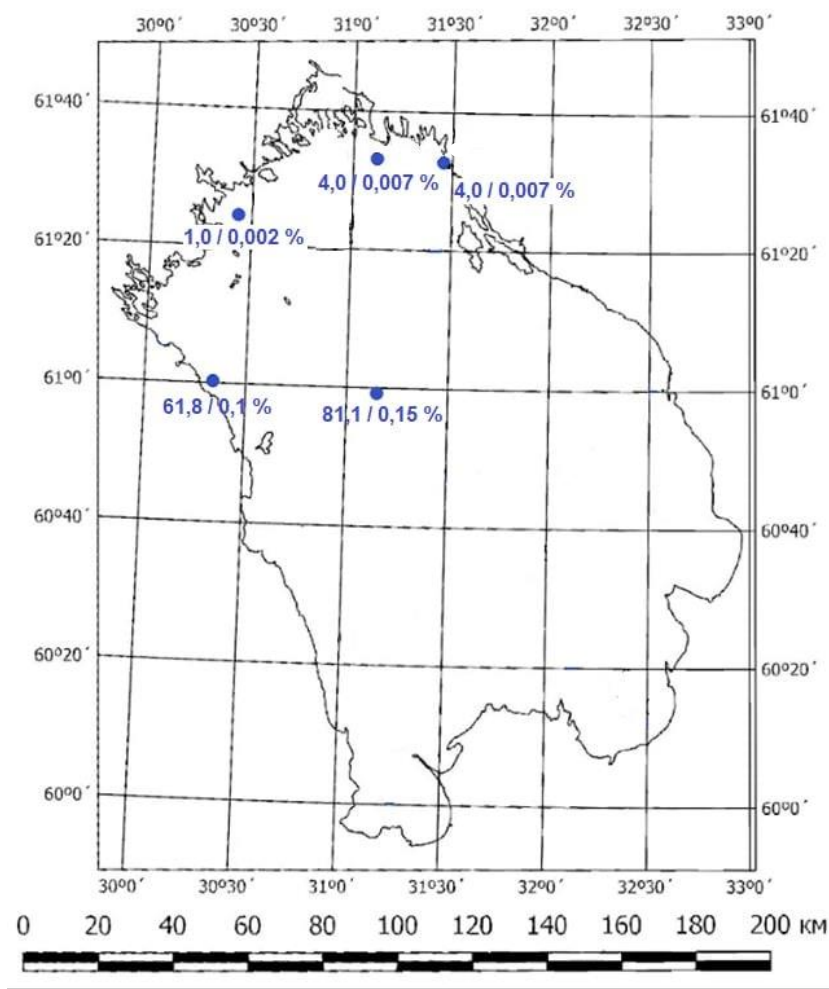


Рисунок 5. Карта содержания Fe в легкодоступной форме в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера (ppm/%)

Для Mn легкодоступные формы обнаружены на 10 станциях (рис. 6). Доля Mn в подвижных формах колебалась интервале от 0,3 % до 64,0%, максимальное значение составляло 2290,0 ppm. Для Mn доля элемента, находящаяся в подвижной форме, была наиболее значительна.

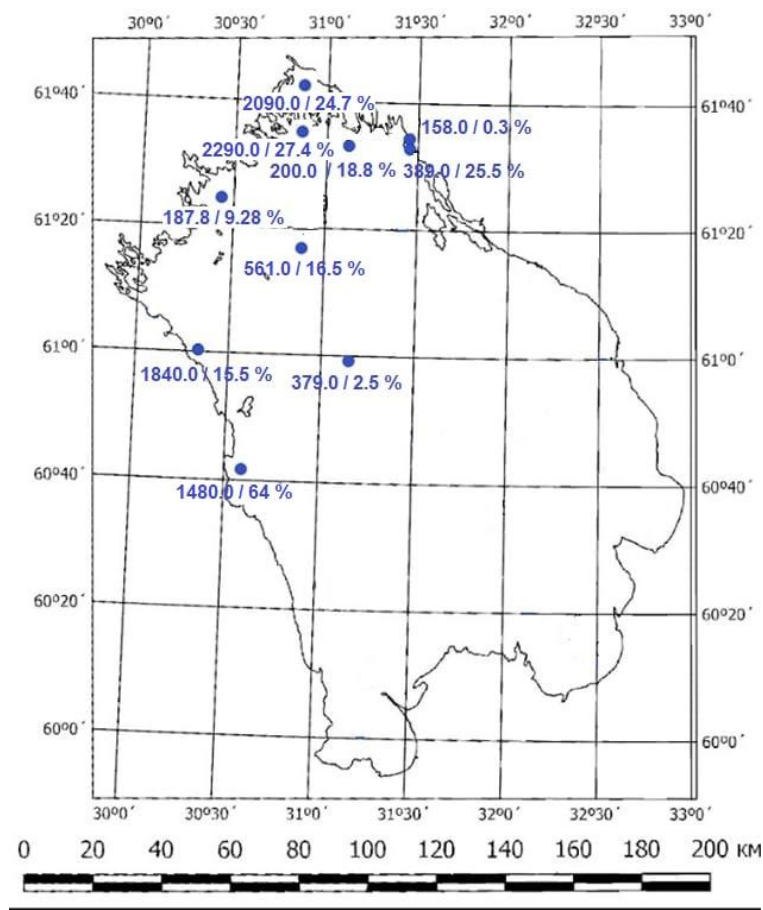


Рисунок 6. Карта содержания Mn в легкодоступной форме в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера (ppm/%)

Отсутствие большинства исследуемых элементов и малая доля Fe и Mn в большинстве проб, находящихся в легкообилизируемой форме, подтверждает ведущую роль природных процессов (роль выветривания горных пород, как водосбора озера, так и подстилающих его котловину) над антропогенным приносом в накоплении в аквапочвах.

Для Fe, Mn и Zn построены карты содержания этих элементов в умеренно доступной форме в ppm и в процентах от их валового содержания (Рисунки 7, 8 и 9).

Для Fe умеренно доступные формы обнаружены на всех станциях (рис. 7). Доля Fe в умеренно доступных формах колебалась в интервале от 0,1 % до 1,2 %, максимальное значений составляли 599,0 ppm.

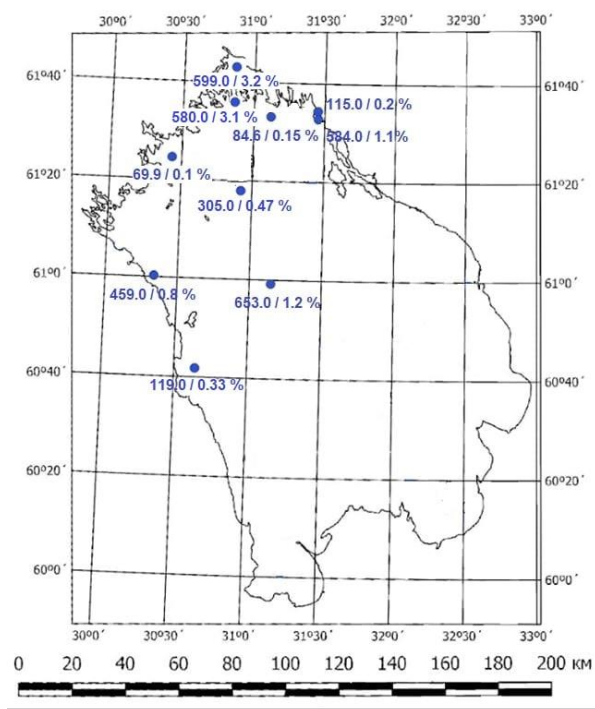


Рисунок 7. Карта содержания Fe в умеренно доступной форме в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера (ppm/%)

Mn в умеренно доступной форме был обнаружен в образцах аквапочв всех станций, его доля колебалась в диапазоне 0,1–3,2 %. Значения не превышали 2000,0 ppm.

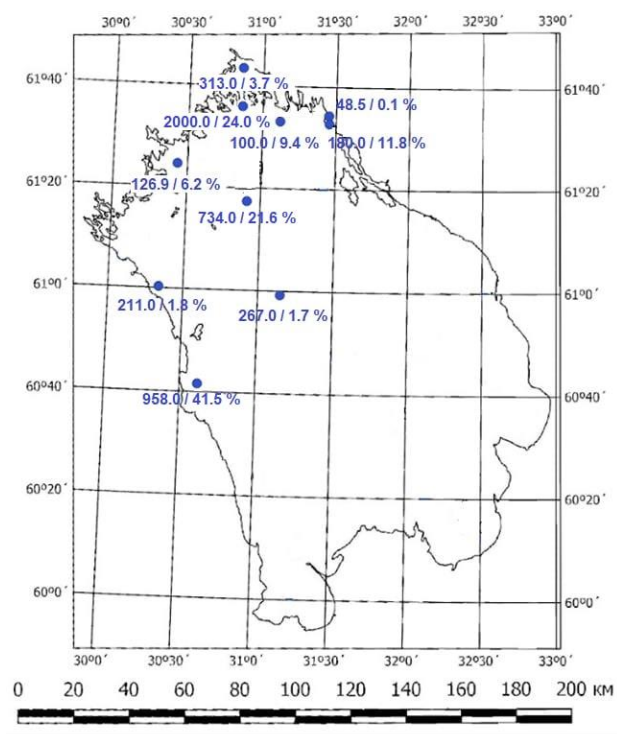


Рисунок 8. Карта содержания Mn в умеренно доступной форме в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера (ppm/%)

Доля Zn в умеренно доступной форме составляла от 1,0 до 34,0 % (рис. 9).

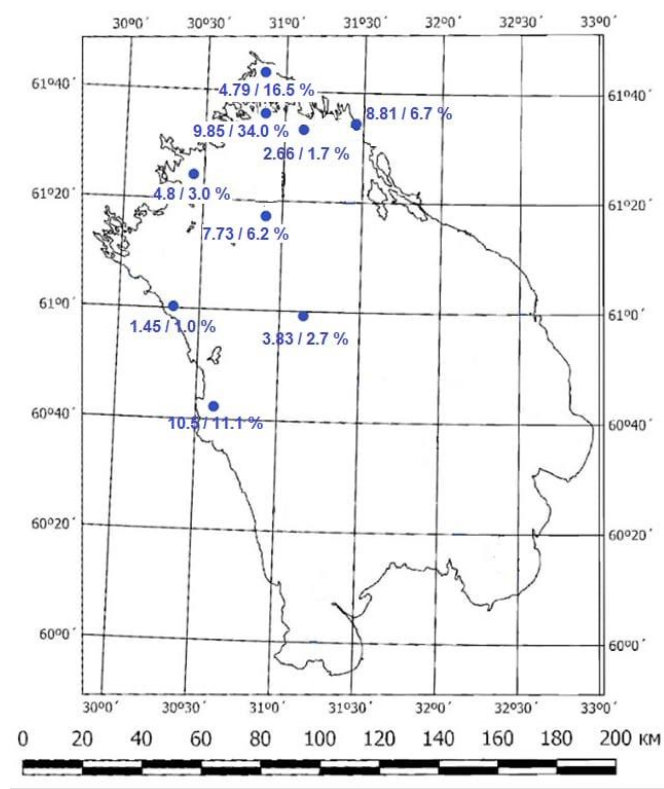


Рисунок 9. Карта содержания Zn в умеренно форме в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера (ppm/%)

На биодоступность железа и цинка в Ладожском озере указывают также высокие концентрации этих элементов в тканях всех исследованных на содержание тяжёлых металлов видов рыб (Салтыкова, 2011).

Значимой фазой-накопителем ТМ в природе является органическое вещество природных объектов.

Органическое вещество способно связывать тяжелые металлы в устойчивые комплексы, снижая их неблагоприятное воздействие на организмы (снижение их токсичности за счет увеличения массы комплекса). Элементы, находящиеся в такой форме, не будут участвовать в миграции и биологическом поглощении без сильного воздействия гумусовых кислот или полного их разрушения (Орлов, 1988).

На основе полученных данных построены гистограммы, показывающие диапазон процентного отношения металлов связанных с гломалином (рис. 10) и металлов связанных с гуминовыми веществами (рис. 11) к значению их валовых содержаний.

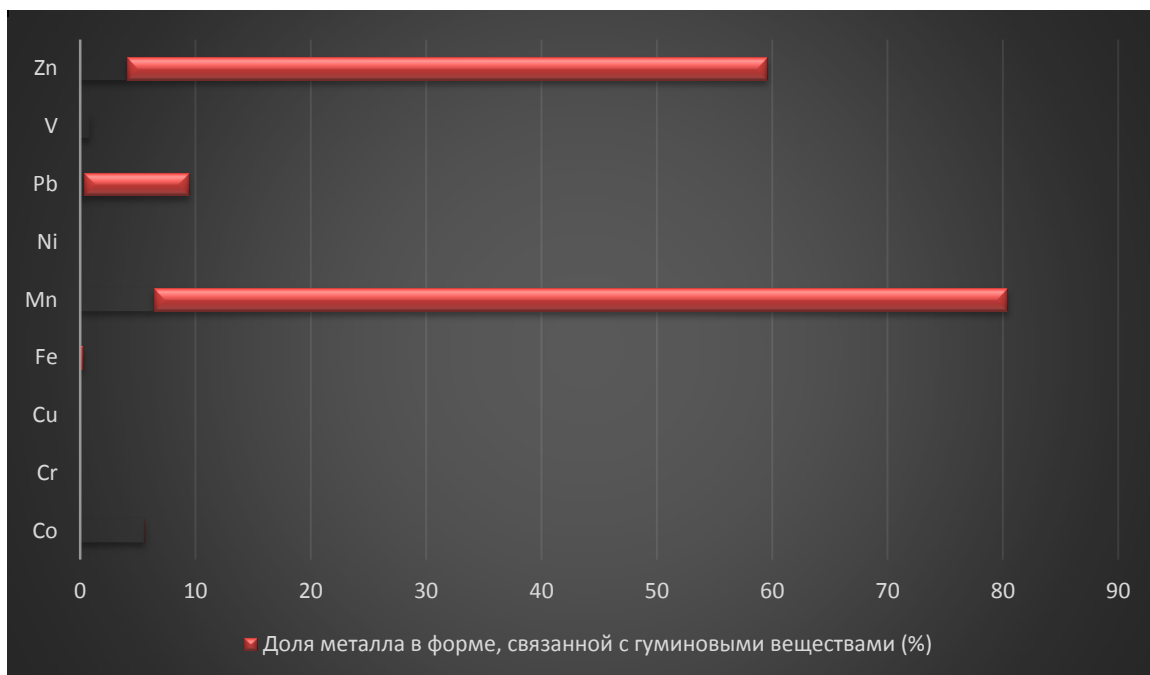


Рисунок 10. Содержание металла в форме, связанной с гломалином (диапазон дан для всех исследованных станций)

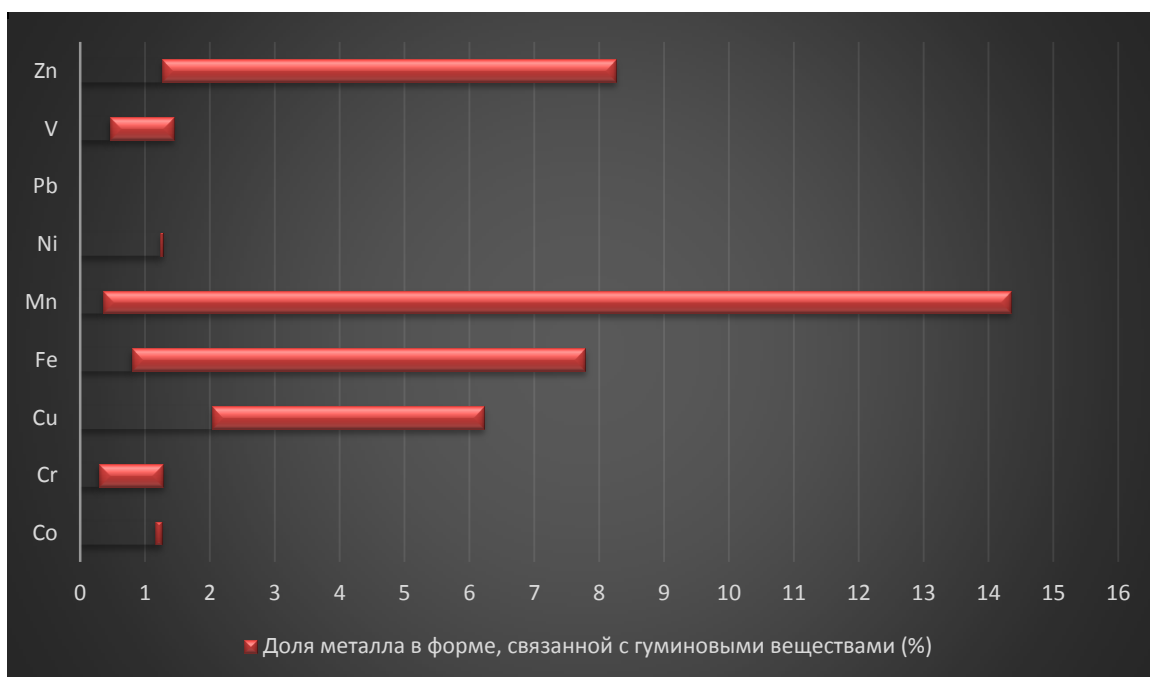


Рисунок 11. Содержание металла в форме, связанной с гуминовыми веществами (диапазон дан для всех исследованных станций)

Среди изученных элементов наибольшее химическое сродство к органическому веществу проявляли Mn и Zn. Форма, связанная с органическим веществом, у этих элементов была обнаружена на всех станциях, тогда как и у Fe, но его доля очень мала

(рис. 11 и 12). В работе по исследованию тяжелых металлов и форм их нахождения в других озерах Карелии отмечается ключевая роль органического вещества для Zn (Слуковский, 2022).

Металлы в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера были больше связаны органическим веществом, нежели с карбонатами или были сорбированы твердой фазой.

Роль органического вещества, как фазы-носителя, может возрастать или понижаться в зависимости от его общего содержания в осадках (Ладонин, 2019). Чтобы подтвердить эту связь, нами определена взаимосвязь между значениями ППП и содержанием соединений ТМ.

Содержание органического вещества (потери при прокаливании) в пробах варьировало в пределах от 4,4 до 10,4 % (Приложение 1).

Нами была построена матрица корреляции для содержания Fe, Cr, Cu, V, Zn, Mn в форме нахождения, связанной с органическим веществом, и значениями потерь при прокаливании (Таблица 3). Не представляется возможным вычислить корреляцию для других изучаемых элементов, так как их концентрации были ниже предела обнаружения.

Таблица 3: Коэффициенты корреляции между элементами и ППП в пробах

Cr	Cu	V	Zn	Mn	Fe
0,83	0,81	0,66	0,42	0,46	0,80

Наиболее тесная корреляция была выявлена между содержанием связанной с органическим веществом фракций ТМ (Cr, Cu и Fe) и ППП, в случае V наблюдалась умеренная корреляция. Тесная корреляция была выявлена ранее между содержаниями Cr, Cu и Fe и значениями ППП в донных отложениях Ладоги ($r = 0,70$; $0,86$ и $0,82$, соответственно) (Усенков, 1999).

Оксиды и гидроксиды железа и марганца связывают тяжелые металлы в устойчивые комплексы, в нашей работе мы не будем уделять много внимания соответствующей фракции, так как ее роль рассмотрена автором в других работах (Зарипова, 2020). Остаточная фракция, соответствующая труднодоступной форме металлов, связывается с кристаллическими структурами в минеральной части аквапочв, формирующейся в результате выветривания пород, подстилающих озерную котловину и водосбор, а также благодаря ряду процессов, в результате которых образуются вторичные минералы. В аквапочвах Ладожского озера эта фракция доминирует, что говорит о ее главенствующей роли в связывании тяжёлых металлов.

Выводы

1. Модифицирован метод определения различных форм нахождения тяжелых металлов в поверхностном слое аквапочв. Показано, что он применим для исследований подобного рода.

2. Содержание органического вещества в пробах аквапочв варьировало в диапазоне 4,4 % до 10,4 %. Установлена зависимость между содержанием органической составляющей аквапочв и наличием в них соединений тяжелых металлов. Оно в значительной степени связывало Mn и Zn. Между величиной потерь при прокаливании проб и содержанием Cr, Cu и Fe в аквапочвах была выявлена прямая тесная значимая (при $P = 95\%$) корреляционная зависимость ($r = 0,83; 0,81; 0,80$, соответственно). Между величиной потерь при прокаливании и содержанием ванадия взаимосвязь была прямая средняя ($r = 0,66$), но несущественная.

3. Относительное содержание элементов в подвижных формах было 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 аквапочв.

4. Наиболее «подвижными» элементами были Fe и Mn.

Список литературы

- 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.
- Боровиков В. П., Боровиков И. П. Statistica. Статистический анализ и обработка данных в среде Windows. М.: Информационно-издательский дом «Филинь», 1997. 608 с.
- Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008.
- Гронская Т. П., Кондратьев С. А. Гидрографическая сеть и гидрология//Водосбор Ладожского озера//Ладога/Институт озероведения РАН, СПб, 2013.
- Давыдова О. А. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / под науч. Ред. Е.С. Климова. – Уляновск : УлГТУ, 2014. – 167 с.
- Даувальтер, В. А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: MGTU Press, 2012.
- Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований): Учебник для студ. / Изд-е 4-е, перераб. и доп. М.: Колос, 1979. С. 416.
- Иванюкович Г. А. Статистический анализ экогеологических данных / Под ред. И. М. Хайковича, В. В. Куриленко. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 204 с.
- Ивлев А. М., Нестерова О. В. К вопросу об изучении аквапочв // Вестник ДВО РАН. 2004.
- История Ладожского, Онежского, Псковско-Чудского озер, Байкала и Ханки / Под ред. А. Ф. Трешникова. Л.: Наука, 1990. 280 с.
- Кондратьев С. А., Алябина Г. А., Сорокин И. Н. Характеристики подстилающей поверхности//Водосбор Ладожского озера // Ладога/Институт озероведения РАН, СПб, 2013/
- Ладога / Под ред. В. А. Румянцева. СПб.: Институт озероведения РАН, 2013.
- Ладожское озеро и достопримечательности его побережья. Атлас / Под ред.. В. А. Румянцева. СПб.: Нестор-История, 2015 200 с.
- Ладонин Д. В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. М. : Издательство Московского университета, 2019. 312 с.
- 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.

- 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.
- Методические указания 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест, 1999.
- Науменко В. А., Гузиватый В. А., Каретников С. Г. Глубины и подводный рельеф//Физико-географическая характеристика озера//Ладога/ Институт озероведения РАН, СПб, 2013
- Науменко Н.А., Анализ морфометрических характеристик подводного рельефа Ладожского озера на основе цифровой модели // Известия РАН. Серия географическая. – 2013. – № 1. – с. 62-72
- Науменко, В.А. Гузиватый, С.Г. Каретников// Схема мониторинга Ладожского озера// Гидрология//Ладога/ Институт озероведения РАН, СПб, 2013
- Орлов Д. С., Минько О. И, Демин В. В. и др. О природе и механизмах образования металл-гумусовых комплексов// Почвоведение. 1988. № 9.
- Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода - взвешенное вещество - донные отложения речных экосистем = Transport and Peculiarities of Heavy Metals Distribution in the Row: Water - Suspended Substance - River Ecosystems Sludge: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. - Новосибирск, 2001. - 58 с. - (Сер. Экология. Вып. 62).
- Петрова Е. А. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в донных осадках Ладожского озера. СПб, 2006.
- Петрова Е. А. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в донных осадках Ладожского озера // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. 2006. №1.
- Росликова В. И. К вопросу о подводном почвообразовании. Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М. А. Глазовской). Доклады Всероссийской научной конференции. Москва, 4 – 6 апреля 2012 г., М.: Географический факультет МГУ, 2012. – 368 с.
- Росликова В.И. Современные представления о подводном почвообразовании Тихоокеанская геология - 2006, том 25, - №4.
- Румянцев В. А. Ладога / Институт озероведения РАН, СПб, 2013
- Румянцев В. А., Кудерский Л. А. Ладожское озеро: общая характеристика, экологическое состояние, Общество. Среда. Развитие (Terra Humana), 2010. С. 222–230.

- Сагт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Салтыкова Светлана Александровна Накопление тяжелых металлов в рыбах Ладожского озера и в их паразитах // Вестник Кольского научного центра РАН. 2011. № 2.
- Слуковский З. И. – Эколого-геохимический анализ состояния донных отложений малых рек урбанизированных территорий (на примере города Петрозаводска). Петрозаводск, 2017.
- 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.
- Слуковский З. И. Тяжелые металлы и формы их нахождения в донных отложениях сапропелепродуктивных озер Республики Карелия // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. №6 (1).
- Субетто Д.А., Поздяков Ш. Р., Рыбалко А.Е. Донные отложения // Физико-географическая характеристика озера / Ладога. СПб.: Институт озераедения РАН, 2013.
- Усенков С. М., Свешников А. Г., Щербаков В. А., Природный и техногенный седиментогенез в Ладожском озере / Издательство СПб, 2001
- Янин Е. П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). М.: ИМГРЭ, 2002. 52 с.
- 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.

Нормативно-правовые документы:

- ГОСТ 23740–2016 Грунты. Методы определения содержания органических веществ. МКС 93.020. 2017-07-01;
- Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Республики Карелия в 1997 году. Петрозаводск, Госком. охраны окружающей среды по РК, 1998 г., 220 с.
- Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. МУ 2.1.7.730–99
- Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2018 г. № 204: О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года.

Ресурсы сети Интернет:

<http://oopt.aari.ru/oopt/Ладожские-шхеры> (дата обращения: 19.03.2022)

<http://pravo.gov.ru> (дата обращения: 19.03.2022)

oai:dspace.spbu.ru:11701/26537 (дата обращения: 19.03.2022)

Приложение 1

Таблица 4. Значения гигроскопической влаги и потери при прокаливании в пробах из поверхностного слоя аквапочв Ладожского озера.

Станция	Гигроскопическая влага, %	ППП, %
62	7,46	5,1
86	6,53	7,4
106	5,37	6,1
204	10,29	4,4
P3	5,19	8,7
82	15,31	8,6
4	7,02	8,7
6	9,65	6,6
10	10,06	10,4
P1	5,70	6,4

Приложение 2

Таблица 5. Валовое содержание исследуемых тяжелых металлов в поверхностном слое аквапочв Ладожского озера, ррт.

Станция	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Cu
106	18,2	56,4	55661	2023,2	28,7	11,5	53,6	158,9	<1
204	12,2	48,3	58178	1059,2	16,5	8,3	51,0	152,6	<1
62	10,8	36,3	35735	2310,8	12,9	<0,1	36,2	94,7	<1
82	16,1	55,2	52747	15460,9	22,7	18,1	53,8	143,6	<1
86	17,1	57,6	56223	11858,9	25,9	19,4	56,9	149,5	<1
P3	10,4	42,7	49471	664,7	15,3	<0,1	39,4	131,2	<1
XB	16,8	53,7	53296	3605,6	26,8	18,8	50,6	144,7	<1
4	24,2	65,0	63545	3393,7	39,4	<0,1	<0,1	124,0	19
P1	<0,1	19,8	10268	354,1	9,1	18,0	<0,1	<0,1	<1
10	6,2	44,0	15 683	8350,0	13,7	26,2	43,0	25,9	5
6	7,4	44,0	18700	8453,0	15,3	28,0	48,3	29,0	7