

ГИДРОХИМИЯ И ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

УДК 502.5

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ОСТРОВА САМОЙЛОВСКИЙ, ДЕЛЬТА РЕКИ ЛЕНЫ

А. В. Гузева^{1,2}, И. В. Федорова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

² Институт озероведения РАН, Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук (ИНОЗ РАН – СПбФИЦ РАН), Россия

Исследованы содержание тяжелых металлов (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn), а также формы их нахождения в донных отложениях двух озер о. Самойловский (дельта р. Лены), разных по происхождению и гидрологическому режиму. Проведено обобщение геохимических данных для исследуемой территории. Для оценки роли различных фаз-носителей в накоплении тяжелых металлов использовалась схема последовательной экстракции элементов. Все химические анализы выполнены при помощи метода ICP AES. Результаты выявили относительно равномерную динамику поступления исследованных элементов в систему двух озер на протяжении всего периода их существования (около 3 тыс. лет по данным радиоуглеродного анализа). Средние концентрации тяжелых металлов оказались соотносимыми с содержанием в осадках других озер, а также почв острова. Анализ форм тяжелых металлов показал, что элементы накапливаются в донных отложениях преимущественно в устойчивой форме, связанной с кристаллической решеткой первичных и вторичных минералов. Однако гумусовое вещество играет существенную роль в связывании катионов всех металлов в устойчивые комплексные соединения. В наибольшей степени органомфильные свойства проявляют Cu, Pb и Zn. Отмечено, что значимая доля Ni, Cr, Zn и Cu ассоциирована с оксидами Fe и Mn. В подвижных (потенциально биодоступных) формах идентифицированы Zn, Cr, Cu и Mn. Для Mn и Zn показана высокая вероятность вторичного загрязнения вод.

Ключевые слова: донные отложения озер; тяжелые металлы; формы тяжелых металлов; о. Самойловский; дельта р. Лены.

A. V. Guzeva, I. V. Fedorova. CHEMICAL FRACTIONS OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS OF LAKES ON SAMOYLOV ISLAND, THE LENA DELTA

The article focuses on studying the total content and chemical fractions of heavy metals (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) in sediments of two lakes on Samoylov Island in the Lena delta. The lakes differ in genesis and hydrological conditions. Geochemical

data for the study area were summarized. We used the sequential extraction procedure to research the roles of different sediment components in the accumulation of microelements. ICP AES was the method for all the chemical analyses. The results reveal a quite homogeneous vertical distribution of heavy metals in cores from the two lakes over the entire period of their existence (ca. 3 Ka according to radiocarbon dating). The average concentrations of the heavy metals were comparable to their content in sediments from other lakes, as well in the island soils. Analysis of the chemical fractions of the heavy metals showed that the elements were mainly stored in stable forms (bound to the crystal lattice of minerals). However, humic matter plays a significant role in binding the cations of all the metals to stable complex compounds. Cu, Pb and Zn had the most organophilic properties in the two lakes. It was noted that a significant proportion of Ni, Cr, Zn and Cu was bonded with Fe and Mn oxides. Cr, Cu, Zn and Mn were found in potentially bioavailable forms. The most mobile elements were Mn and Zn. There is a high risk of secondary water pollution with these metals.

Keywords: lake sediments; heavy metals; chemical fractions of heavy metals; Samoylov Island; the Lena delta.

Введение

Дельта р. Лены расположена в Арктической зоне РФ в области многолетнемерзлых пород. Данная территория является потенциально чистой, так как находится на значительном расстоянии от промышленных объектов. Однако в период активного хозяйственного освоения северных областей антропогенное влияние на природные экосистемы становится все более ощутимым. Стоит отметить, что арктические экосистемы характеризуются низкой восстановительной способностью вследствие климатических особенностей высокоширотных областей. Тяжелые металлы (ТМ), являющиеся широко распространенными токсичными загрязнителями, могут переноситься воздушными массами на значительные расстояния, воздействуя даже на самые отдаленные территории [Виноградова, 2011]. В связи с уязвимостью экосистем Арктики, потенциальным увеличением уровня антропогенного воздействия на них, а также климатическими изменениями в зоне вечной мерзлоты [Fedorova et al., 2019] одной из важнейших научных задач становится комплексная эколого-геохимическая оценка водных объектов региона для оптимизации методов их дальнейшего геоэкологического мониторинга.

Донные отложения (ДО) озер являются депонирующей природной средой. Их химический состав дает представление о региональном геохимическом фоне, служит интегральным показателем состояния водных экосистем и позволяет строить прогнозы об их устойчивости к потенциальному антропогенному воздействию. При изменении физико-химических характеристик среды, в частности, в результате хозяйственной деятельности человека донные

осадки могут становиться источником вторичного загрязнения водоема.

Цель работы – исследование содержания ТМ и форм их нахождения в донных отложениях озер о. Самойловский (дельта р. Лены), имеющих различное происхождение и гидрологический режим. В задачи работы включены следующие аспекты:

- 1) Выполнить анализ валового содержания ряда ТМ (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) в колонках донных отложений двух озер о. Самойловский. Обобщить и сравнить полученные данные с результатами по другим ранее исследованным озерам [Четверова и др., 2013] и почвам острова [Antcibor et al., 2014], а также с кларковыми значениями для анализируемых элементов. Эта информация важна для дальнейшего установления регионального геохимического фона территории, необходимого для мониторинговых исследований.
- 2) Проанализировать формы нахождения ТМ, их соотношение и вертикальное распределение в ДО озер о. Самойловский. Это исследование позволит выявить наиболее подвижные (потенциально биодоступные) химические элементы в водной экосистеме, а также оценить роль различных фаз-накопителей (гумусовые вещества, глинистые минералы, оксиды железа и марганца) в связывании ТМ в устойчивые соединения.
- 3) Исследовать вертикальное распределение ТМ в колонках ДО в сочетании с гранулометрическим составом, содержанием органического вещества, а также радиоуглеродным датированием возраста осадков. Эта работа позволит оценить скорость осадко-накопления, временную динамику поступления ТМ в изученные озера острова, опреде-

лить взаимосвязь гранулометрических характеристик ДО с уровнем накопления ТМ, а также выявить различия и сходство геохимических параметров озер, в разной степени испытывающих влияние термокарстовых процессов и речных вод.

Объект исследования

Территория дельты р. Лены расположена в зоне вечной мерзлоты. Мощность многолетнемерзлых пород составляет 500–600 м [Romanovskii, Hubberten, 2001]. Здесь широко развиты термокарстовые процессы. В геоморфологическом строении дельты выделяют три речные террасы [Григорьев, 1993], на первой из которых находится о. Самойловский. Эта терраса сложена голоценовыми аллювиальными отложениями. Формация островов Оленекской и Арынской проток дельты р. Лены образовалась около семи тысяч лет назад [Are, Reimnitz, 2000]. Сам же о. Самойловский – сравнительно молодой, он сформировался около 4 тысяч лет назад [Schwamborn et al., 2002]. К настоящему моменту в дельте р. Лены насчитывается около полутора тысяч островов и около 60 тысяч озер, большинство из которых имеет термокарстовое и полигональное происхождение. Практически все типы озер [Chetverova et al., 2017], встречающиеся в пределах дельты, представлены на о. Самойловский, где расположена научно-исследовательская станция.

Остров Самойловский (72°22' с. ш. 126°28' в. д.) находится недалеко от о. Столб – места разветвления основных проток р. Лены (рис. 1). Высота о. Самойловский составляет 8–12 м. Его территория четко разделяется на две части границей, простирающейся в северо-восточном направлении [Большаинов и др., 2008]. Северо-западная пойменная часть острова сложена песчаными и алевритовыми отложениями и ежегодно затопляется во время половодья. К востоку от границы территория острова состоит из слоистых органоминеральных отложений и представляет собой полигональную тундру со старичными озерами, которые в южной части острова затопляются речными водами в периоды половодий. Согласно [Четверова и др., 2013], основными факторами, определяющими формирование всех озер острова, являются термокарст и влияние речных вод, поэтому на острове выделено три основных типа озер: термокарстовые, полигональные и старичные, а также нескольких промежуточных подтипов, формирующихся под влиянием нескольких факторов.

В данной работе исследовались колонки ДО из двух озер (рис. 1): Моло – термокарстовое, Баня – старично-термокарстовое. Озеро Моло изолировалось от речного влияния достаточно давно, поэтому на его морфометрические и гидрологические характеристики влияют преимущественно термокарстовые процессы. Наибольшая глубина зафиксирована в центральной части

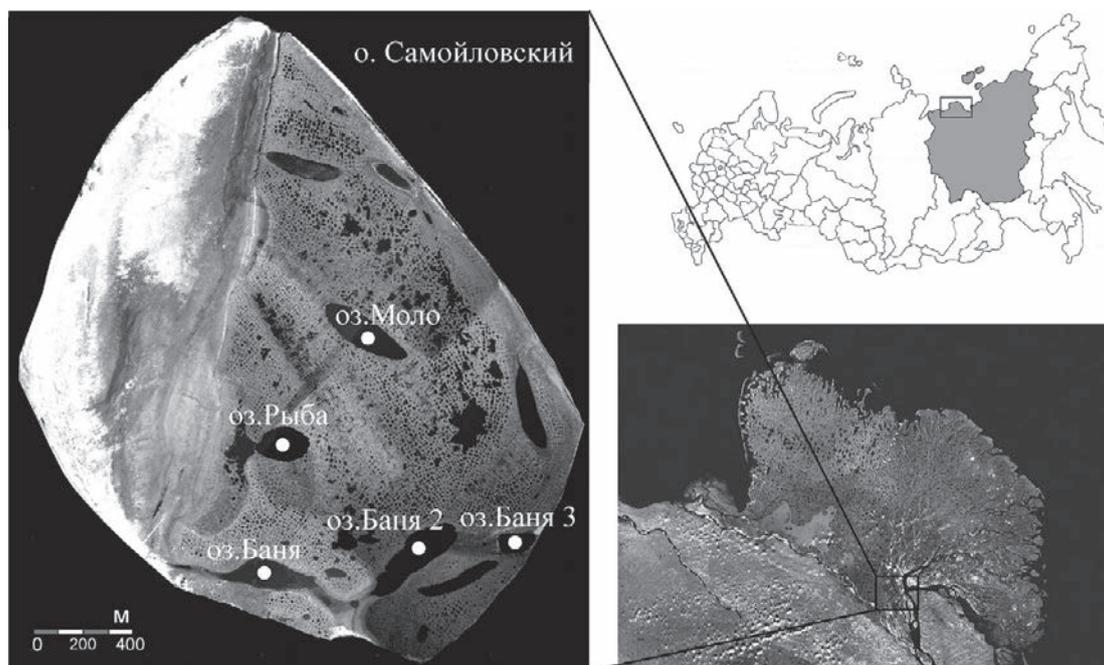


Рис. 1. Карта-схема озер о. Самойловский

Fig. 1. Schematic map of lakes on Samoylov Island

озера – около 6 м. Озеро Баня большую часть года, а иногда и в течение нескольких лет, оказывается в изоляции от речных вод, вследствие чего подвергается в основном влиянию термокарстовых процессов – его глубина увеличивается и в период отбора проб составляла 4,5–5 м.

Однако во время высокого уровня половодий оз. Баня может затапливаться речными водами, что отражается в сезонных изменениях его гидрохимических показателей: концентрации растворенного кремния, содержании некоторых биогенных элементов [Четверова и др., 2013; Chetverova et al., 2017]. Важно также отметить, что озеро в настоящий момент активно используется в хозяйственных целях для обеспечения функционирования научной станции, находящейся в южной части о. Самойловский.

Методика отбора проб и исследования донных отложений озер о. Самойловский

Колонки ДО отбирались в наиболее глубоководных частях озер с помощью пробоотборника UWITEC. Из каждого озера взято по две колонки: оз. Моло – 33 и 35 см, оз. Баня – 19 и 18 см. Колонки подготавливались следующим образом:

1. Первая колонка была разделена на слои по 1 см для анализа валового содержания ТМ, определения общего количества органического вещества (ГОСТ 23740–2016), а также определения возраста ДО с помощью радиоуглеродного метода с использованием калибровочной программы OxCal 4.3 на базе лаборатории им. В. П. Кёппена Ресурсного центра СПбГУ.

2. Вторая колонка разделялась на слои в соответствии с их литологическими характеристиками для определения гранулометрического состава с помощью ситового и ареометрического методов (ГОСТ 12536–79), а также для исследования химических форм ТМ. В зависимости от размера преобладающей фракции осадки классифицировались [Кленова, 1948] на песок (содержание частиц < 0,01 мм (пелитовой фракции, ПФ) – от 0 до 5 %), илистый песок (содержание ПФ от 5 до 10 %), песчаный ил (доля ПФ от 10 до 30 %), ил (доля ПФ от 30 до 50 %), глинистый ил (с содержанием ПФ свыше 50 %).

Далее проводился анализ валового содержания и форм нахождения элементов Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn в пробах ДО как наиболее распространенных ТМ, ассоциированных с хозяйственной деятельностью человека. Для характеристики подвижности элементов используются понятия «легкодоступные», «умеренно доступные» и «труднодоступные формы» [Курилов

и др., 2007]. Чем легче с помощью химических реагентов извлекается форма, тем подвижнее и потенциально опаснее она в системе. В настоящее время существует ряд методик с использованием различных реактивов для извлечения форм тяжелых металлов из почв и донных осадков [Tessier, 1979; Davidson et al., 1994; Yuan et al., 2004]. Нами была выбрана наиболее оптимальная схема последовательной экстракции, позволяющая добиться максимальной селективности фракционирования, снизив при этом риск вторичного поглощения ионов металлов компонентами ДО. Используемые экстрагирующие реагенты оказывают влияние либо на отдельную группу компонентов осадка (например, на оксидные соединения железа), либо на определенный тип связи ионов металлов с твердыми фазами-носителями (например, вытеснение обменных катионов из поглощающего комплекса ДО). В результате последовательной обработки навески из пробы ДО реагентами в раствор переходят ионы и соединения, которые можно объединить в одну фракцию (фазу) ТМ.

В работе использованы следующие реагенты:

1. 1М раствор $MgCl_2$, для извлечения обменных (адсорбированных) катионов металлов, которые могут высвободиться в процессе десорбции при изменениях ионного состава вод озера. Является самой подвижной и потенциально доступной для живых организмов формой.
2. 1М раствор $CH_3COONa + CH_3COOH$, pH 5, для экстракции специфически сорбированных металлов, связанных с карбонатными минералами и легко разлагаемым органическим веществом. Высвобождение может происходить при изменениях pH среды.
3. Раствор $K_4P_2O_7$, pH 11, для извлечения металлов, связанных с гумусовым веществом ДО. Тяжелые металлы довольно прочно связаны в устойчивые комплексы, однако могут высвободиться в процессе полной деструкции органического вещества.
4. 0,04М $NH_2OH-HCl$ в 25% CH_3COOH , pH 2, для экстракции ТМ, связанных с аморфными гидратированными оксидами Fe и Mn, которые являются существенными поглотителями микроэлементов. Металлы относительно прочно связаны с фазой-накопителем, однако при сильном воздействии – существенном понижении Eh-потенциала в область восстановительной обстановки – высвобождаются.
5. Остаточная (устойчивая) фракция, вычисляемая при помощи вычитания суммы результатов предыдущих четырех фаз из валового содержания химического элемента. Она связана с кристаллической решеткой

первичных и вторичных минералов озерных отложений. Наиболее прочно связанные катионы, недоступные для вовлечения в биогеохимические циклы (только в случае механического перемещения в составе частиц).

После получения фракционных вытяжек растворы анализировались с помощью атомно-эмиссионного метода с индуктивно-связанной плазмой (ICP AES) на анализаторе Shimadzu 9000 на базе Ресурсного центра СПбГУ по направлению «Химия».

При анализе валового, то есть суммарного, содержания ТМ в ДО озер аналитические навески из проб обрабатывались сильными кислотами (HCl, HF, HNO₃) и подвергались полному разложению в микроволновой печи при поддержании температуры 210 °С и давлении 17500 кПа по методике М-МВИ-80–2008. Далее растворы также анализировались методом ICP AES. При выполнении всех геохимических анализов готовилось по два образца каждой пробы для параллельного измерения. За приемлемый результат принималось среднее значение двух измерений, если разница между ними не превышала 30 %.

Оценку степени риска для водной экосистемы с точки зрения подвижности (легкодоступности) металлов проводили с применением показателя вероятности вторичного загрязнения воды (RAC) [Perin et al., 1985; Passos et al., 2010]. Он учитывает силу связи металлов с ДО (в зависимости от процентного содержания обменной и карбонатной фракции металла). Согласно данному показателю выделяют 5 степеней риска: < 1 % – отсутствие риска, 1–10 % – низкая степень, 10–30 % – средняя, 30–50 % – высокая, > 50 % – очень высокая.

Результаты и обсуждение

Абсолютный возраст донных отложений. Результаты радиоуглеродного анализа показали, что исследованные озера образовались в голоцене около 3 тыс. лет назад,

причем оз. Моло сформировано раньше, чем оз. Баня. Осадки колонки на глубине 10–13 см из оз. Баня имеют возраст 2640 ± 320 лет; в оз. Моло возраст осадков на глубине 11–14 см – 2570 ± 190 лет, а слоя 24–26 см – 2810 ± 240 лет.

Гранулометрический состав донных отложений. Гранулометрический анализ отложений проведен в трех выделенных литологических слоях. Верхний слой (0–4 см для оз. Баня и 0–5 см для оз. Моло) являлся серым мягким илом с коричневыми пятнами, вероятно свидетельствующими о наличии оксидов трехвалентного Fe. В средней части колонки (до 10–15 см) осадки характеризовались присутствием большого количества слабо разложившихся растительных остатков, в нижних частях колонок количество органических остатков оказалось ниже. По данным гранулометрического анализа, во всех слоях колонок преобладают фракции 0,01–0,001 и 0,1–0,01 мм. Процентное соотношение частиц разных размеров представлено в табл. 1. Результаты позволяют отнести осадки оз. Моло к илам, а оз. Баня – к глинистым илам [Кленова, 1948].

Валовое содержание ТМ. Анализ валовых концентраций Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn выявил достаточно однородный характер вертикального распределения элементов в колонках (рис. 2) (распределения подчиняются нормальному закону, коэффициент вариации для выборок большинства элементов в двух озерах не превышает 33 %), а также сходное среднее содержание металлов в двух озерах различного происхождения (оз. Баня и оз. Моло). Сравнение средних значений двух выборок (для оз. Моло n=35, для оз. Баня n=18) с помощью критерия Стьюдента не выявило статистически значимого различия между ними. Полученные данные говорят о сравнительно равномерном поступлении ТМ в экосистемы изученных озер на протяжении всего периода их существования (около 3 тыс. лет).

Таблица 1. Гранулометрические характеристики (%) донных отложений озер Баня и Моло

Table 1. Particle size distribution (%) in the layers of sediment cores from Lake Banya and Lake Molo

Название озера Name of lake	Горизонт колонки, см Layer of core, cm	Размер частиц, мм (%) Particle size, mm (%)			
		1–0,1	0,1–0,01	0,01–0,001	< 0,001
оз. Баня Lake Banya	0–4	4	33	60	3
	4–15	4	29	58	9
	15–18	3	30	62	5
оз. Моло Lake Molo	0–5	5	45	47	3
	5–15	2	52	41	5
	15–25	3	48	42	7
	25–35	4	41	50	5

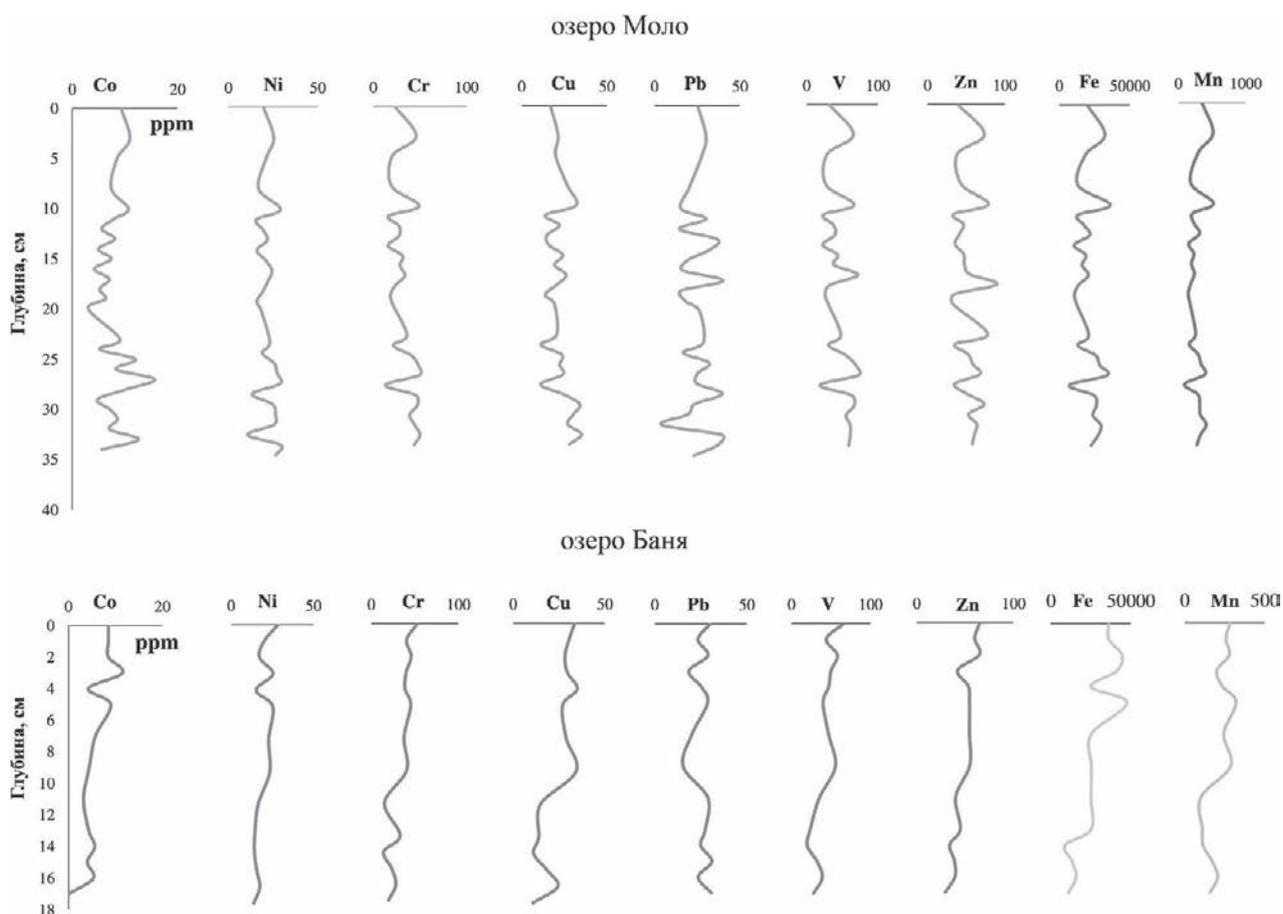


Рис. 2. Вертикальное распределение содержания химических элементов (мг/кг) в колонках донных отложений озер Моло и Баня

Fig. 2. Vertical distribution of the trace metals content (mg/kg) in sediment cores from Lake Molo and Lake Banya

ДО двух озер также имеют достаточно схожие гранулометрические характеристики по всей глубине колонок – илы и глинистые илы. Каких-либо значимых различий в накоплении ТМ между слоями ДО выявлено не было. В предыдущих работах [Четверова и др., 2013] уже анализировались концентрации некоторых ТМ (Cu, Ni, Pb, V, Zn) в солянокислых вытяжках из ДО других озер о. Самойловский (рис. 1): термокарстового оз. Рыба, старично-термокарстового оз. Баня 2, а также старично-пойменного оз. Баня 3, которое имеет постоянную связь с водами Оленекской протоки р. Лены. Нами также проанализированы концентрации и других, ранее не исследованных в ДО элементов – Cr, Co, Fe, Mn. Содержание ряда металлов изучено и в почвах о. Самойловский на участках, имеющих разный режим затопления речными водами [Antcibor et al., 2014]. Сравнение результатов различных исследований представлено в табл. 2. Полученные авторами в ходе данной работы валовые содержания ТМ (Cu, Ni, Pb, V, Zn) в колонках озер Баня и Моло соотносятся с полученными для других

озер острова, – как среднее содержание элементов всей колонки, так и характер вертикального распределения.

При анализе и сравнении накопленных к настоящему моменту геохимических данных о среднем валовом содержании элементов в почвах и ДО всех исследованных озер о. Самойловский обнаружены более высокие концентрации Pb и Cu в ДО, а для Co наблюдается обратное соотношение. Среднее валовое содержание большинства проанализированных элементов (Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Cr) в ДО всех исследованных озер о. Самойловский находится ниже значения кларка элемента в верхней части земной коры (табл. 2). Однако для Pb в озерных осадках показано двукратное превышение кларка, а для Co значение кларка в 2,5 раза превышено в почвах. Данную информацию следует иметь в виду при дальнейших эколого-геохимических исследованиях территории. Однако для определения регионального геохимического фона (в том числе превышающего кларковые содержания по некоторым элементам) необходимо продолжить накопле-

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях озер и почвах о. Самойловский

Table 2. Total content of trace metals in lake sediments and soils of Samoylovsky Island

Название озера Name of lake	Слой колонки, см Layer of core, cm	Содержание химических элементов (мг/кг) Total content of trace metals (mg/kg)								
		Cu	Ni	Pb	V	Zn	Cr	Co	Fe	Mn
оз. Баня 3* Lake Banyu 3	0–5	14,3	26,4	28,1	74,9	67,9				
	5–10	14,3	27,7	28,2	79,3	71,3	–	–	–	–
	10–17	17,9	29,9	28,8	82,9	76,8				
оз. Баня 2* Lake Banyu 2	3–7	11,1	23,0	25,5	66,7	61,1				
	13–17	15,2	25,8	26,4	74,2	67,3	–	–	–	–
	17–21	19,5	32,1	29,8	90,1	83,2				
оз. Баня Lake Banyu	0–4	33,0	28,6	30,1	66,8	65,2	53,2	10,5	36200	284
	4–10	29,2	22,8	28,1	47,0	54,6	37,6	6,5	25200	263
	10–16	18,0	15,5	32,3	32,0	50,0	23,5	5,7	11120	160
	16–19	10,0	13,7	30,6	28,1	39,2	21,6	4,0	13460	200
оз. Рыба* Lake Ryba	0–5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	5–15	19,3	32,8	29,1	82,9					
	15–25	18,8	31,1	28,5	87,5					
оз. Моло Lake Molo	0–5	18,4	22,1	33,2	43,2	56,3	40,0	11,1	25530	406
	5–15	20,0	20,5	35,0	35,1	48,2	30,1	11,7	18825	237
	15–20	20,6	20,6	42,1	42,0	74,3	27,5	12,4	16644	200
	20–25	21,0	20,0	36,2	36,4	50,2	26,0	10,3	18185	199
	25–30	21,8	23,1	25,0	55,1	53,6	39,6	10,0	24096	283
	30–33	31,0	43,0	40,2	60,0	70,5	15,0	11,4	25800	334
Почвы, затопляемые паводком** Soils of the flooded area	Окаймление полигона Polygon rim	4,5	17,2	4,7	–	39,1	–	48,8	15500	271
	Центр полигона Polygon center	7,8	18,2	5,3	–	75,1	–	43,5	15650	260
Почвы высокой, незатопляемой части** Soils of the flood-free area of the first terrace	Окаймление полигона Polygon rim	4,5	21,7	6,9	–	59,3	–	40,9	18900	334
	Центр полигона Polygon center	11,0	18,5	7,6	–	49,0	–	40,2	18800	187
Кларк элемента в верхней части континентальной земной коры*** Clarke of the upper Earth crust		27,0	50,0	16,0	97,0	67,0	92,0	17,3	39180	774

Примечание. *По: Четверова и др., 2013 (ICP AES, растворение HCl_{конц.}); **по: Antcibor et al., 2014 (ICP AES, растворение HCl 30% + HNO₃ 60%); *** для Pb по: Виноградов, 1962; для Zn, Co, V, Mn, Fe по: Rudnick, Gao, 2003; для Cr, Ni по: Григорьев, 2009; для Cu по: Hu, Gao, 2008.

Note. *Results after: Chetverova et al., 2013 (ICP AES, Solution by HCl); **results after: Antcibor et al., 2014 (ICP AES, solution by HCl 30% + HNO₃ 60%); ***clarke concentration for Pb after: Vinogradov, 1962; for Zn, Co, V, Mn, Fe after: Rudnick, Gao, 2003; for Cr, Ni after: Grigor'ev, 2009; for Cu after: Hu, Gao, 2008.

ние данных. В экологической геохимии кларки химических элементов, наряду с гигиеническими нормативами и региональным геохимическим фоном, служат некоторыми эталонами для сравнения полученных в ходе исследований результатов. В условиях потенциально чистой территории дельты р. Лены использование значений кларков в качестве условных опорных содержаний представляется приемлемым. Важно, однако, учитывать, что к настоящему времени существует большое количество работ, посвященных исследованию среднего содержания химических элементов

в верхнем слое континентальной земной коры [Виноградов, 1962; Rudnick, Gao, 2003; Hu, Gao, 2008; Григорьев, 2009]. Данные разных авторов для ряда элементов могут значительно отличаться друг от друга. В статье [Касимов, Власов, 2015] проанализированы важнейшие работы в этой области и даны рекомендации по использованию значений кларков, приводимых разными авторами, для каждого из наиболее часто анализируемых в экологических исследованиях химических элементов. Эти замечания были учтены при составлении табл. 2.

Фазовый анализ форм тяжелых металлов. По результатам анализа всего спектра форм исследованных ТМ оценена роль их основных фаз-носителей в ДО озер о. Самойловский. Практически для всех элементов преобладает (более 50–80 % от валового содержания) устойчивая фаза (фракция 5), связанная с кристаллической решеткой первичных и вторичных минералов. Она является труднодоступной и потенциально не может участвовать в биогеохимических циклах озерных экосистем. Данный факт подтверждает предположение о ведущей роли горных пород, слагающих водосборную площадь озер, а также подстилающих их котловины, в формировании отложений. Однако для Mn и Zn минеральная фракция не является доминирующей в двух изученных озерах. Значительная доля от валового содержания этих металлов связана и с другими фракциями, в том числе подвижными.

Для большинства проанализированных элементов следующей существенной фазой-накопителем является гумусовое вещество озерных отложений. Анализ общего содержания органических веществ (потери при прокаливании, 550 °С) во всех слоях колонок показал, что в осадках оз. Моло содержится больше органики (10–16 %), чем в отложениях оз. Баня (3–6 %). При этом роль органического вещества в связывании всех тяжелых металлов несколько сильнее выражена в осадках оз. Моло. В наибольшей степени органомфильные свойства в двух озерах проявляют Cu, Fe, Pb и Zn. Доля (% от валового содержания) ТМ, ассоци-

ированных с данной фракцией, представлена на рис. 3.

Гумусовые кислоты (гуминовые и фульвокислоты) образуют с ТМ устойчивые металлорганические комплексы (хелатные соединения), снижая их токсичность [Попов, 2004]. Данная фаза может стать основным аккумулятором поллютантов при повышении уровня их поступления в условиях потенциального возрастания антропогенного воздействия на арктические экосистемы. Значимое влияние гумуса на геохимическое поведение ТМ в пресноводных объектах в различных климатических условиях было отмечено и в работах других исследователей [López et al., 2010]

Большинство элементов также обнаружено в фазе, связанной с гидратированными оксидами Fe и Mn (аморфные), которые являются превосходными накопителями ТМ [Turner, 2000]. Такие соединения Fe и Mn могут быть представлены в осадках в качестве конкреций, цемента или же пленки на твердых частицах. Наиболее значимой данная фракция является для Zn, Ni, Cu, Cr, Mn, Fe (рис. 4). В то же время стоит заметить, что в осадках оз. Моло с данной фазой-носителем ассоциировано 3–6 % валового количества V, а в отложениях оз. Баня – менее 1 % по всей глубине колонки.

ТМ, связанные с гумусовым веществом и гидратированными оксидами Fe и Mn, находятся в умеренно доступных формах. Они могут высвобождаться лишь при значительном воздействии на фазу-накопитель: деструкция,

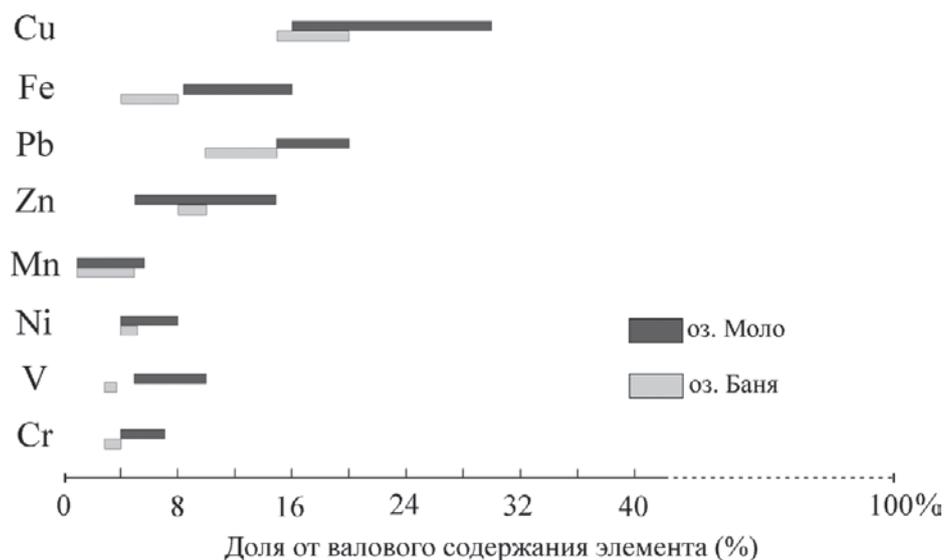


Рис. 3. Доля (%) тяжелых металлов, связанных с органическим веществом донных отложений (диапазон на всей глубине колонок из озер Моло и Баня)

Fig. 3. Proportion (%) of trace metals associated with the organic matter of lake sediments (range over the entire depth of the cores from Lake Molo and Lake Banyá)

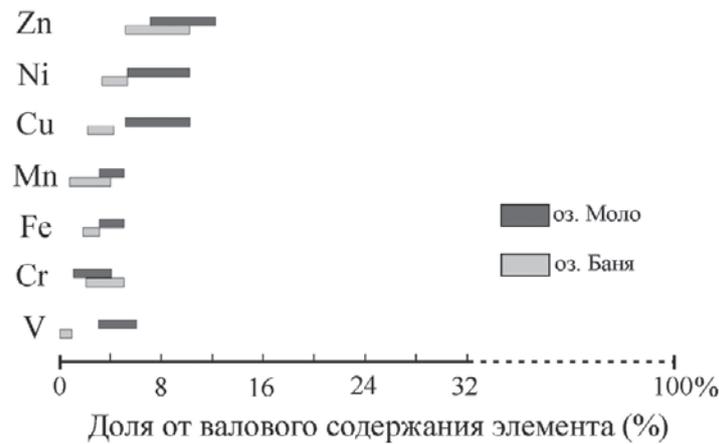


Рис. 4. Доля (%) тяжелых металлов, связанных с оксидами Fe и Mn донных отложений (диапазон на всей глубине колонок из озер Моло и Баня)

Fig. 4. Proportion (%) of trace metals associated with Fe and Mn oxides of lake sediments (range over the entire depth of the cores from Lake Molo and Lake Banyá)

существенное изменение физико-химических параметров среды.

С карбонатными минералами и легко разлагаемым органическим веществом ассоциировано 8–20 % Zn, 8–22 % Cu, 2–7 % Mn, 1,5–5 % Cr, для Pb, Ni, V, Fe и Co данная фаза составила < 1 % от валового содержания. Роль фракции 2 в связывании ТМ сопоставима в двух изученных озерах. Значимость данной фракции для ряда элементов, вероятно, объясняется преобладанием карбонатных и терригенно-карбонатных пород палеозойского-мезозойского возраста среди дочетвертичных образований, слагающих территорию дельты р. Лены [Большаянов и др., 2013]. Стоит заметить, что токсичные элементы в данной фазе находятся в относительно неустойчивых соединениях и при колебаниях значений физико-химических параметров среды могут становиться легкодоступными для живых организмов.

В наиболее подвижной форме (обменные катионы) по всей глубине колонок осадков двух озер был идентифицирован Mn (30–50 % в оз. Моло и 8–12 % в оз. Баня). В ДО оз. Моло по всей глубине колонки в обменной форме также обнаружен Zn (10–15 % от валового содержания). Для остальных элементов данная фракция составляет менее 1 % от валового содержания. Таким образом, осадки оз. Моло характеризуются большей подвижностью некоторых исследованных металлов.

Согласно оценке степени риска по показателю вероятности вторичного загрязнения воды элементы разделены на следующие категории: Mn и Zn – высокая степень; Cu – средняя

степень; Cr – низкая степень; Co, Fe, Pb, V, Ni – отсутствие риска.

Выводы

В работе выполнен анализ вертикального распределения валовых концентраций ТМ (Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) в колонках ДО двух озер о. Самойловский, имеющих разное происхождение и гидрологический режим. Результаты выявили относительно равномерную динамику поступления исследованных элементов в экосистемы водных объектов на протяжении всего периода их существования (около 3 тыс. лет). Средние концентрации большинства ТМ соотносимы в осадках озер различных типов, а также почвах острова.

Кроме того, авторами сделана попытка предварительно оценить вклад основных компонентов озерных осадков в накопление ТМ. Результаты показали, что проанализированные элементы накапливаются в ДО преимущественно в устойчивой форме, связанной с кристаллической решеткой минералов. Однако гумусовое вещество играет существенную роль в связывании ионов всех ТМ в устойчивые комплексные соединения. Оно может служить одним из основных твердофазных накопителей микроэлементов в ДО водоемов при дальнейшем возрастании уровня их поступления в экосистемы. Отмечено также, что значимая доля Ni, Cr, Zn, Cu, Mn и Fe ассоциирована с гидратированными оксидами Fe и Mn. В легкодоступных формах обнаружены Mn, Zn, Cr, Cu. Самыми мобильными среди них оказа-

лись Mn и Zn (наличие в обменных формах), для этих металлов показана высокая вероятность вторичного загрязнения вод. Стоит также отметить, что осадки термокарстового оз. Моло характеризуются большей подвижностью элементов, нежели ДО оз. Баня. Эту информацию необходимо учитывать при дальнейших геохимических исследованиях озер дельты р. Лены.

Полученные в работе данные важны для установления регионального геохимического фона изученной территории. Они также будут полезны для мониторинговых исследований лимносистем, расположенных не только в пределах дельты Лены, но и в других областях Арктики.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 18-05-60291 «Адаптация арктических лимносистем к быстрому изменению климата». Полевые материалы получены в рамках российско-германской экспедиции «Лена 2016, 2019». Анализы выполнены на базе ресурсного центра СПбГУ: РОЦ по направлению «Химия», лаборатория им. В. П. Кёппена.

Литература

Большаянов Д. Ю., Макаров А. С., Шнайдер В., Штоф Г. Происхождение и развитие дельты реки Лены. СПб.: ААНИИ, 2013. 268 с.

Большаянов Д. Ю., Макаров А. С., Федорова И. В., Жиров А. И. Гидроморфогенез дельты р. Лены // Доклады и сообщения 23-го пленарного межвузовского координационного совещания по проблеме эрозионных, русловых и устьевых процессов. Калуга, 2008. С. 56–68.

Виноградова А. А. Тенденции изменения источников и стоков антропогенных тяжелых металлов в атмосфере Арктики на рубеже XX и XXI веков // Метеорологические и геофизические исследования. М.: Paulsen, 2011. С. 215–234.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.

Григорьев М. Н. Криоморфогенез устьевой области р. Лены. Якутск: ИМЗ СО РАН, 1993. 175 с.

Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.

Касимов Н. С., Власов Д. В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // Вестник Московского университета. Сер. 5. География. 2015. № 2. С. 7–17.

Кленова М. В. Геология морей. М.: Учпедгиз, 1948. 182 с.

Курилов П. И., Федотов П. С., Круглякова Р. П., Шевцова Н. Т. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 9. С. 58–62.

Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 248 с.

Четверова А. А., Федорова И. В., Потапова Т. М., Бойке Ю. Гидрологические и геохимические особенности современного состояния озер о. Самойловский в дельте р. Лены // Проблемы Арктики и Антарктики. 2013. Т. 1, № 95. С. 97–110.

Antcibor I., Eschenbach A., Zubrzycki S., Kutzbach L. Trace metal distribution in pristine permafrost-affected soils of the Lena River delta and its hinterland, Northern Siberia, Russia // Biogeosciences. 2014. Vol. 11. P. 1–15. doi: 10.5194/bg-11-1-2014

Are F., Reimnitz E. An overview of the Lena River Delta settings: geology, tectonics, geomorphology, and hydrology // J. Coast. Res. 2000. Vol. 16, no. 4. P. 1083–1093.

Chetverova A., Skorospekhova T., Morgenstern A., Alekseeva N., Spiridonov I., Fedorova I. Hydrological and hydrochemical characteristics of lakes in the Lena River delta (Northeast-Siberia, Russia) // Polarforschung. 2017. Vol. 87, no. 2. P. 111–123. doi: 10.2312/polarforschung.87.2.111

Davidson C. M., Thomas R. P., McVey S. E., Peralta R., Littlejohn D., Ure A. M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments // Anal. Chim. Acta. 1994. Vol. 291, no. 3. P. 277–286. doi: 10.1016/0003-2670(94)80023-5

Fedorova I., Dmitriev V., Shestakova E., Guzeva A., Alekseeva N. Nonadditive parameters of arctic aquatic ecosystems // 19th Int. Sci. GeoConference SGEM 2019. Albena, Bulgaria, 2019. P. 269–276.

Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update // Chem. Geol. 2008. Vol. 253, iss. 3–4. P. 205–221. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.05.010

López D. L., Gierlowski-Kordesch E., Hollenkamp C. Geochemical mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio // Water, Air, & Soil Pollution. 2010. Vol. 213. P. 27–45. doi: 10.1007/s11270-010-0364-6

Perin G., Craboledda L., Lucchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanette M. L., Orio A. A. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea- a new approach for environmental toxicity determination // Heavy Metal in the Environ. / Ed. T. D. Lekkas. Edinburg: CEP Consultants, 1985. Vol. 2. P. 454–456.

Passos E. A., Alves J. P., Garcia C. A., Costa A. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil // J. Brazil. Chem. Soc. 2011. Vol. 22, no. 5. P. 811–1004. doi: 10.1590/S0103-50532011000500004

Romanovskii N. N., Hubberten H. W. Results of permafrost modeling of the lowlands and self of the Laptev Sea region // Russia-Permafrost Periglacial Processes. 2001. Vol. 12. P. 191–202.

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust. Treatise on Geochemistry. Vol. 3. The Crust. Elsevier Sci., 2003. P. 1–64.

Schwamborn G., Rachold V., Grigoriev M. N. Late Quaternary sedimentation history of the Lena Delta

// INQUA, Quaternary Int. 2002. Vol. 89. P. 119–134. doi: 10.1016/S1040-6182(01)00084-2

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, no. 7. P. 844–851. doi: 10.1021/ac50043a017

Turner A. Trace metal contamination in sediments from UK estuaries: an empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2000. Vol. 50, no. 3. P. 355–371. doi: 10.1006/ecss.1999.0573

Yuan C. G., Shi J. B., He B., Liu J. F., Liang L. N., Jiang G. B. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30, no. 6. P. 769–783. doi: 10.1016/j.envint.2004.01.001

Postupila v redakciju 23.04.2020

References

Bol'shiyanov D. Yu., Makarov A. S., Shnaider V., Shtof G. Proiskhozhdenie i razvitie del'ty reki Leny [Origin and development of the delta of the Lena River]. St. Petersburg: AANII, 2013. 268 p.

Bol'shiyanov D. Yu., Makarov A. S., Fedorova I. V., Zhirov A. I. Gidromorfogenez del'ty r. Leny [Hydromorphogenesis of the delta of the Lena River]. *Dokl. i sobshch. 23-go plenarnogo mezhvuz. koordinatsionnogo soveshch. po probl. erozionnykh, ruslovykh i ust'evykh protsessov* [Proceed. 23rd plenary inter-univ. coordination meeting on the probl. of erosion, channel, and well-head processes]. Kaluga, 2008. P. 56–68.

Chetverova A. A., Fedorova I. V., Potapova T. M., Boike J. Hidrologicheskie i geokhimicheskie osobennosti sovremennogo sostoyaniya ozer o. Samoilovskii v del'te r. Leny [Hydrological and geochemical features of the current state of the lakes on Samoylov Island in the Lena River Delta]. *Probl. Arktiki i Antarktiki* [Probl. Arctic and Antarctic]. 2013. Vol. 1, no. 95. P. 97–110.

Grigor'ev M. N. Kriomorfogenez ust'evoi oblasti r. Leny [Cryomorphogenesis of the estuarine region of the Lena River]. Yakutsk: IMZ SO RAN, 1993. 175 p.

Grigor'ev N. A. Raspredelenie khimicheskikh elementov v verkhnei chasti kontinental'noi kory [Distribution of chemical elements in the surface layer of continental crust]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2009. 382 p.

Kasimov N. S., Vlasov D. V. Klarki khimicheskikh elementov kak etalony sravneniya v ekogeokhimi [Clarks of chemical elements as reference standards in environmental geochemistry]. *Vestnik Moskovskogo univ. Ser. 5. Geografiya* [MSU Bull. Ser. 5. Geography]. 2015. No. 2. P. 7–17.

Klenova M. V. Geologiya morei [Marine geology]. Moscow: Uchpedgiz, 1948. 182 p.

Kurilov P. I., Fedotov P. S., Krugliakova R. P., Shevtsova N. T. Formy nakhozhdeniya tyazhelykh metallov v donnykh otlozheniyakh Azovskogo morya [Chemical forms of the heavy metals in the bottom sediments of the Sea of Azov]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse* [Environ. Protection in Oil-Gas Industry]. 2007. No. 9. P. 58–62.

Popov A. I. Guminovye veshchestva: svoistva, stroenie, obrazovanie [Humic substances: properties, composition and formation]. St. Petersburg: St. Petersburg State Un-ty, 2004. 248 p.

Vinogradova A. A. Tendentsii izmeneniya istochnikov i stokov antropogennykh tyazhelykh metallov v atmosfere Arktiki na rubezhe XX i XXI vekov [Trends in the sources and drainage of anthropogenic heavy metals in the atmosphere of the Arctic on the cusp of the 20th and 21st centuries]. *Meteorol. i geofizicheskie*

issled. [Meteorol. and geophysical studies]. Moscow: Paulsen, 2011. P. 215–234.

Vinogradov A. P. Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh porod zemnoi kory [Average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the Earth crust]. *Geokhim.* [Geochem.]. 1962. No. 7. P. 555–571.

Antcibor I., Eschenbach A., Zubrzycki S., Kutzbach L. Trace metal distribution in pristine permafrost-affected soils of the Lena River delta and its hinterland, Northern Siberia, Russia. *Biogeosciences*. 2014. Vol. 11. P. 1–15. doi: 10.5194/bg-11-1-2014

Are F., Reimnitz E. An overview of the Lena River Delta settings: geology, tectonics, geomorphology, and hydrology. *J. Coast. Res.* 2000. Vol. 16, no. 4. P. 1083–1093.

Chetverova A., Skorospelkova T., Morgenstern A., Alekseeva N., Spiridonov I., Fedorova I. Hydrological and hydrochemical characteristics of lakes in the Lena River delta (Northeast-Siberia, Russia). *Polarforschung*. 2017. Vol. 87, no. 2. P. 111–123. doi: 10.2312/polarforschung.87.2.111

Davidson C. M., Thomas R. P., McVey S. E., Perala R., Littlejohn D., Ure A. M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*. 1994. Vol. 291, no. 3. P. 277–286. doi: 10.1016/0003-2670(94)80023-5

Fedorova I., Dmitriev V., Shestakova E., Guzeva A., Alekseeva N. Nonadditive parameters of arctic aquatic ecosystems. *19th Int. Sci. GeoConference SGEM 2019*. Albena, Bulgaria, 2019. P. 269–276.

Hu Z., Gao S. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chem. Geol.* 2008. Vol. 253, iss. 3–4. P. 205–221. doi: 10.1016/j.chemgeo.2008.05.010

López D. L., Gierlowski-Kordesch E., Hollenkamp C. Geochemical mobility and bioavailability of heavy metals in a lake affected by acid mine drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2010. Vol. 213. P. 27–45. doi: 10.1007/s11270-010-0364-6

Perin G., Craboledda L., Lucchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanette M. L., Orio A. A. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea – a new approach for environmental toxicity determination. *Heavy Metal in the Environ.* Ed. T. D. Lekkas. CEP Consultants: Edinburg. 1985. Vol. 2. P. 454–456.

Passos E. A., Alves J. P., Garcia C. A., Costa A. S. Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, northeast, Brazil. *J. Brazil. Chem. Soc.* 2011.

Vol. 22, no. 5. P. 811–1004. doi: 10.1590/S0103-50532011000500004

Romanovskii N. N., Hubberten H. W. Results of permafrost modeling of the lowlands and self of the Laptev Sea region. *Russia-Permafrost Periglacial Processes*. 2001. Vol. 12. P. 191–202.

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. The Crust. Elsevier Sci., 2003. P. 1–64.

Schwamborn G., Rachold V., Grigoriev M. N. Late Quaternary sedimentation history of the Lena Delta. *JIUQR, Quaternary Int.* 2002. Vol. 89. P. 119–134. doi: 10.1016/S1040-6182(01)00084-2

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction for the speciation of particulate trace me-

tals. *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, no. 7. P. 844–851. doi: 10.1021/ac50043a017

Turner A. Trace metal contamination in sediments from UK estuaries: an empirical evaluation of the role of hydrous iron and manganese oxides. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 2000. Vol. 50, no. 3. P. 355–371. doi: 10.1006/ecss.1999.0573

Yuan C. G., Shi J. B., He B., Liu J. F., Liang L. N., Jiang G. B. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ. Int.* 2004. Vol. 30, no. 6. P. 769–783. doi: 10.1016/j.envint.2004.01.001

Received April 23, 2020

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Гузева Алина Валерьевна

аспирант
Санкт-Петербургский государственный университет
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург,
Россия, 199034

младший научный сотрудник лаб. комплексных проблем
лимнологии

Институт озераведения РАН, Санкт-Петербургский
Федеральный исследовательский центр Российской
академии наук (СПб ФИЦ РАН)
ул. Севастьянова, 9, Санкт-Петербург, Россия, 196105
эл. почта: olina2108@mail.ru

Федорова Ирина Викторовна

доцент, и. о. заведующей кафедрой геоэкологии
и природопользования, к. г. н.
Санкт-Петербургский государственный университет
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург,
Россия, 199034
эл. почта: i.fedorova@spbu.ru

CONTRIBUTORS:

Guzeva, Alina

Saint Petersburg State University
7/9 Universitetskaya Nab., 199034 St. Petersburg, Russia

Institute of Limnology of the Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg Federal Research Centre of the Russian
Academy of Sciences (SPC RAS)
9 Sevastyanova St., 196105 St. Petersburg, Russia
e-mail: olina2108@mail.ru

Fedorova, Irina

Saint Petersburg State University
7/9 Universitetskaya Nab., 199034 St. Petersburg, Russia
e-mail: i.fedorova@spbu.ru