

УДК 551.312.48(470.314+470.331)

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ  
ВЗВЕСЕЙ И ДОННЫХ ОСАДКОВ МАЛОГО ОЗЕРА И КРУПНОГО  
ВОДОХРАНИЛИЩА БОРЕАЛЬНОЙ КЛИМАТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ  
(НА ПРИМЕРЕ ВОДОЕМОВ ВЛАДИМИРСКОЙ И ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТЕЙ)**

**Гришанцева Е.С., Алехин Ю.В., Дроздова О.Ю., Лапицкий С.А.,  
Демин В.В., Завгородняя Ю.А., Червякова П.С.**

*Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва, e-mail: shes99@mail.ru*

В статье приведены результаты определения микроэлементного состава и проведен сравнительный геохимический анализ состава взвешенного вещества и донных осадков малого озера во Владимирской области (оз. Ершевик) и крупного водохранилища в Тверской области (Иваньковское водохранилище). Полевое опробование проводилось в июле 2017 г. Определение микроэлементного состава геохимических образцов проводилось с применением метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Важным направлением исследований являлось изучение распространенности редкоземельных элементов (РЗЭ) в донных осадках и взвеси малого озера Ершевик и Иваньковского водохранилища. Исследование микроэлементного состава донных осадков малого озера и крупного водохранилища показало их большое сходство и близость к составу глин Русской платформы. Существенное различие в содержании микроэлементов в донных осадках было получено для элементов группы тяжелых металлов для которых, по-видимому, большое значение имеет антропогенное поступление. Установлены основные формы нахождения микроэлементов (Mo, Cd, Pb, Th, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, La, Ce) в донных осадках и взвешенном веществе водоемов с применением схемы последовательных экстракций по методу Тессье с анализом состава твердой и жидкой фазы методом ИСП-МС. Полученные закономерности в соотношении форм нахождения микроэлементов свидетельствуют о том, что определяющую роль в миграции микроэлементов и их накоплении в составе донных осадков как в малых озерах, так и в крупных водохранилищах играют процессы сорбции и соосаждения на оксигидроксидах железа и марганца и образование ассоциированных с Fe и Mn органоминеральных соединений.

**Ключевые слова:** донные осадки, взвесь, геохимический состав, формы нахождения элементов, Иваньковское водохранилище, озеро Владимирской области

**COMPARATIVE ANALYSIS OF GEOCHEMICAL COMPOSITIONS  
OF SUSPENDED MATTER AND BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL LAKE  
AND LARGE RESERVOIR OF BOREAL CLIMATIC ZONE (BY THE EXAMPLE  
OF RESERVOIRS OF VLADIMIR AND TVER REGIONS)**

**Grishantseva E.S., Alekhin Yu.V., Drozdova O.Yu., Lapitskiy S.A.,  
Demin V.V., Zavgorodnyaya Yu.A., Chervyakova P.S.**

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: shes99@mail.ru*

The article presents the results of determining the trace element composition and a comparative geochemical analysis of the composition of suspended matter and sediments of small lakes of the Vladimir region (oz. Ershevik) and large reservoir in Tver region (Ivankovskoe reservoir). Field testing was conducted in July 2017. The microelement composition of geochemical samples was determined using the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method. An important area of research was the study of the prevalence of rare earth elements (REE) in bottom sediments and suspended matter of small lakes of the Vladimir region and the Ivankov reservoir. The study of the microelement composition of bottom sediments of a small lake and a large reservoir showed their great similarity and proximity to the composition of clays of the Russian platform. A significant difference in the content of trace elements in bottom sediments was obtained for elements of the group of heavy metals for which anthropogenic input seems to be of great importance. The basic forms of trace elements (Mo, Cd, Pb, Th, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, La, Ce) in bottom sediments and suspended matter of water bodies were determined using the scheme of sequential extraction by the Tessier method. The obtained regularities in the ratio of forms of trace elements indicate that the decisive role in the migration of trace elements and their accumulation in the composition of bottom sediments in small lakes and in large reservoirs is played by the processes of sorption and co-deposition on iron and manganese oxyhydroxides and the formation of organomineral compounds associated with Fe and Mn.

**Keywords:** sediments, suspended matter, geochemical composition, the speciation of the elements, Ivankovskoe reservoir, lake in the Vladimir region

Данная работа направлена на решение фундаментальной проблемы типизации и сравнительного геохимического анализа составов вод, донных отложений и взвесей в водотоках и водоемах бореальной климатической зоны на эталонных объектах

Европейской части России. Целью работы было исследование геохимического состава и сравнительный анализ составов донных осадков и водной взвеси малого водоема во Владимирской области и крупного водохранилища в Тверской области, а также



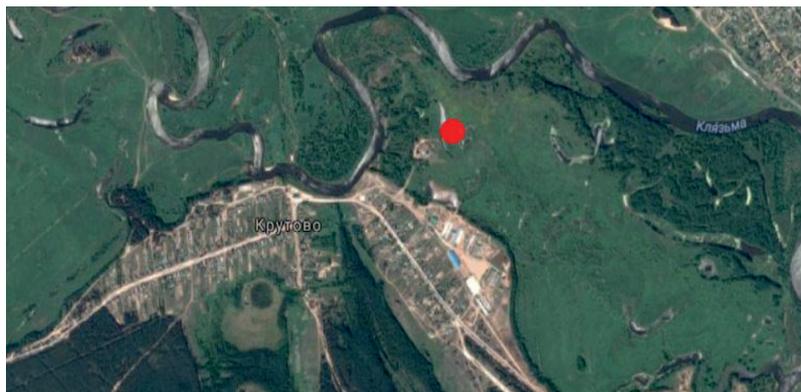


Рис. 2. Схема расположения станций отробования донных осадков и взвеси оз. Ершевик

### Результаты исследования и их обсуждение

Как известно, взвешенное вещество является исходным материалом для образования донных осадков [4]. Геохимический состав взвешенного вещества отражает современный состав терригенной и биогенной составляющих, поступающих в настоящее время в водоем, в то время как геохимический состав донных осадков дает общую интегральную оценку и характеризуют результат длительных процессов осадконакопления на последних стадиях его формирования.

Исследование общего химического состава донных осадков водоемов показало, что их макросостав близок к составу четвертичных отложений Русской равнины [1, 5]. Различие в составе исследуемых донных отложений и четвертичных отложений Русской равнины состоит в более высоких содержаниях  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $K_2O$  и в меньшем количестве кремнезема в донных отложениях. Это является следствием высокого содержания глинистых минералов в составе донных отложений. Кроме того, донные осадки отличаются более высокими содержаниями органического вещества. Содержание  $C_{орг}$  в донных отложениях и взвеси створа Мелково составляло 2 и 3,2%; в донных осадках и взвеси створа Безбородово 1,7 и 4,8%; в донных осадках и взвеси оз. Ершевик 10,7 и 3,8% соответственно.

Содержания микроэлементов в донных осадках и взвеси водоемов представлены в таблице. Как видно, донные осадки исследуемых водоемов имеют схожий микроэлементный состав. Различие проявляется в более высоких концентрациях микроэлементов, которые относятся к группе тяжелых металлов (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag,

Cd, Sn, Sb, W, Pb) в донных осадках оз. Ершевик. Это, вероятно, связано с антропогенным поступлением этих элементов с загрязненными водами р. Клязьма во время паводков. Донные осадки створа Мелково характеризуются самыми низкими концентрациями большинства микроэлементов, что объясняется интенсивной переработкой донных осадков в активных гидродинамических условиях и с вымыванием тонкодисперсной илистой фракции, с которой сорбционно связаны микроэлементы.

Сравнение микроэлементного состава донных осадков и взвеси Ивановского водохранилища показывает, что во взвеси содержится больше V, Cr, Co, As, Sb, Th, U, Ni, Zn, а также Mn, Fe,  $C_{орг}$ . Полученные данные о геохимическом составе взвеси Ивановского водохранилища близки к имеющимся в литературе данным для взвешенного вещества р. Волга [1]. Как показали наши исследования, в составе взвеси из придонного горизонта литогенная составляющая преобладает над биогенной. Взвесь створа Безбородово характеризуется высоким содержанием Al, Sc, Ti. Терригенные частицы, поступающие в водоем с поверхностным и речным стоком с водосборной территории и в результате береговой абразии в большом количестве содержатся в составе взвеси мелководного створа Безбородово. Для взвешенного вещества створа Безбородово получены самые высокие содержания большинства микроэлементов (Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Pb, Th, U). Высокая доля биогенной составляющей, источником которой служит преимущественно фитопланктон, получена для взвешенного вещества малого озера Ершевик, для которого получены высокие содержания биофильных элементов (P,  $C_{орг}$ ), а также Zn и Cd.

Сравнительная характеристика микроэлементного состава донных осадков  
и взвеси водоемов Тверской и Владимирской областей

Элементы, мг/кг	Глины Русской платформы, [1]	Североамериканский сланец (NASC), [6]	Иваньковское вдхр., створ Мелково		Иваньковское вдхр., створ Без- бородово		Озеро Ершевик	
			донные осадки n = 6	взвесь n = 3	донные осадки n = 6	взвесь n = 3	донные осадки n = 6	взвесь n = 3
Be	2,8	–	0,8	0,9	1,6	2	2,1	0,4
P	790	560	487	1067	1050	1051	8774	2661
Sc	15	14,6	58	5	76	80	69	2
Ti	5100	4200	1336	2262	5626	4593	4264	476
V	120	–	29	44	90	111	126	28
Cr	76	130	22	32	69	91	343	33
Mn	970	460	465	1258	1188	1817	1019	4500
Co	19	27	3,7	6,7	13,5	17,9	27	9,2
Ni	47	58	8,2	13,7	28,6	36,9	101	12,3
Cu	36	–	35,7	34,1	41,8	52,5	201	9,6
Zn	52	–	100	134,9	137,9	163	424	199
As	9,3	28	7,8	12,7	13,6	19	58	24,9
Se	0,36	–	2,5	3,8	2,6	2,6	2,5	3,5
Rb	130	125	48,5	40,2	88,3	102	72,8	8,3
Y	31	–	9,3	10,6	22,8	30,7	27,7	4,5
Zr	190	200	56	113	151	189	133	16
Nb	11	–	4	6,8	18,4	23	14,3	1,6
Mo	1,6	–	0,9	0,7	1,4	1,5	3,6	0,8
Ag	0,2	–	0,5	0,8	0,7	0,8	2,2	0,3
Cd	1,0	–	0,3	0,5	0,4	0,4	9	0,7
Sn	3,5	–	1,7	5,4	3,2	4,6	33,6	0,8
Sb	1,0	2,09	0,3	0,9	0,6	0,9	3,5	1,0
Te	1,0	–	0,3	0,3	0,3	0,3	1,7	0,3
Cs	10	5,16	0,9	1,4	3,2	3,8	3,8	0,5
Ba	460	636	347	264	481	570	436	189
La	37,5	32	11,5	15,4	28,8	36,3	30	4,4
Ce	74,8	73	24,2	33,7	62,7	81,3	67	10,2
Pr	8,6	7,9	2,9	3,9	7,2	9,2	7,7	1,2
Nd	32,2	33	10,7	14,9	26,9	34,7	30,3	4,9
Sm	6,2	5,7	2,1	2,8	5,2	6,6	5,9	1
Eu	1,3	1,24	0,6	0,6	1	1,4	1,6	0,2
Gd	5,2	5,2	1,8	2,2	4,1	5,8	5,2	0,9
Tb	0,79	0,85	0,3	0,4	0,7	0,9	0,8	0,1
Dy	4,88	6	1,7	2	4,0	5,6	4,8	0,8
Ho	0,96	1,36	0,3	0,4	0,8	1,2	0,9	0,2
Er	2,78	3,4	0,9	1,1	2,4	3,2	2,7	0,4
Tm	0,41	0,5	0,1	0,2	0,4	0,5	0,4	0,1
Yb	2,73	3,1	1	1,1	2,1	3,1	2,5	0,4
Lu	0,41	0,48	0,1	0,2	0,3	0,5	0,4	0,1
Ta	1,4	1,2	0,8	1,3	3,2	4,2	2,8	0,3
W	2,6	2,1	0,6	1	1,6	2,1	13,2	2,4
Tl	1,3	–	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,1
Pb	14	–	16,2	16	23,8	29,5	61,5	14,6
Bi	0,38	–	0,1	0,4	0,2	0,3	1,1	0,1
Th	10	12,2	2,9	4,7	8,6	11	8,4	1,1
U	4,5	2,66	0,8	1,1	1,9	2,5	4,9	0,8

Примечание: n – количество проб, «-» – нет данных.

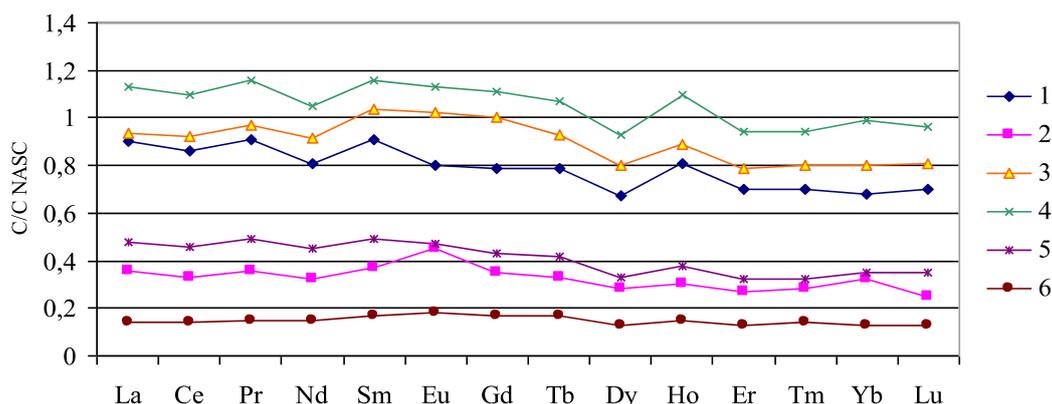


Рис. 3. Профили распределения концентраций редкоземельных элементов в донных осадках и взвеси водоемов Тверской и Владимирской областей, нормированных к североамериканскому сланцу (NASC): 1 – донные осадки Безбородово, 2 – донные осадки Мелково, 3 – донные осадки оз. Ершевик, 4 – взвесь Безбородово, 5 – взвесь Мелково, 6 – взвесь оз. Ершевик

Сравнительные профили распределения концентраций редкоземельных элементов в донных осадках и взвеси водоемов приведены на рис. 3. Полученные данные о распространённости редкоземельных элементов в донных осадках и взвеси оз. Ершевик и Ивановского водохранилища позволили установить следующие закономерности. Суммарные содержания РЗЭ в исследуемых водоемах составляют: 146 и 190 мг/кг для донных осадков и взвеси створа Безбородово в Ивановском водохранилище; 58 и 79 мг/кг для донных осадков и взвеси створа Мелково в Ивановском водохранилище; 160 и 25 мг/кг для донных осадков и взвеси озера Ершевик. Концентрации легких РЗЭ для всех исследованных водоемов превышают концентрации тяжелых РЗЭ, составляя 88–91% от общего содержания РЗЭ, что хорошо согласуется с имеющимися данными для геосферы в целом [7]. Самые высокие значения содержаний РЗЭ, близкие к соответствующим значениям для глин Русской платформы и данным [1] для р. Волги, были получены для донных осадков створа Безбородово и оз. Ершевик. Это свидетельствует о поступлении РЗЭ в донные осадки за счет их выщелачивания из горных пород территории водосбора в составе литогенных частиц взвеси. Профили распределения РЗЭ в донных осадках и взвеси Безбородово, а также донных осадках оз. Ершевик однотипны по своей конфигурации и отражают состав РЗЭ пород территории водосбора. Для донных осадков и взвеси створа Мелково были получены значения в среднем в два раза ниже средних содержаний РЗЭ в глинах Русской

платформы [1, 5]. Это объясняется тем, что в активных гидродинамических условиях створа Мелково, где речной режим, происходит интенсивная переработка донных осадков и вымывание мелкодисперсных частиц взвеси с сорбированными на них РЗЭ и не происходит накопления РЗЭ в составе донных осадков. Такая же закономерность была ранее отмечена для других микроэлементов. Самые низкие значения содержаний РЗЭ были получены для взвеси оз.Ершевик, они были в 6–8 раз ниже соответствующих значений для глин Русской платформы. Это связано с тем, что в летний период во взвеси здесь преобладает биогенная составляющая и состав РЗЭ отражает уровень их содержания в фитопланктоне. Поскольку в донных осадках оз.Ершевик были получены высокие содержания РЗЭ, а во взвеси низкие, поступление РЗЭ и других микроэлементов в озеро происходит в составе терригенного осадочного вещества в период паводков.

Результаты определения форм нахождения микроэлементов в донных осадках и взвеси водоемов Владимирской и Тверской областей показали, что суммарная доля миграционно-способных форм микроэлементов от их валового содержания составляет от 4 до 94%. Полученные результаты имеют большое экологическое значение, так как дают информацию о количестве металлов, которые непрочно удерживаются в составе донных осадков, т.е. позволяют оценить опасность вторичного загрязнения поверхностных вод. Для донных осадков мелководного залива в створе Безбородово доля миграционно-способных форм микроэлементов от валового содержания состав-

ляла: 10–20% для U, V, La, Ce, Cu, Cr; 20–50% для Ni, Mo, Pb, Sr, Co, Zn; и достигала самых больших значений для Cd 92%. На участке водохранилища с речным гидродинамическим режимом в створе Мелково, который расположен ниже по течению от г. Тверь и испытывает антропогенную нагрузку в результате поступления промышленных, в донных осадках получены более высокие значения содержания миграционно-способных форм Mo, Cr, Co, Ni, Zn по сравнению с донными осадками створа Безбородово. В донных осадках малого оз. Ершевик для большинства микроэлементов были получены такие же соотношения форм нахождения микроэлементов, как в донных осадках Ивановского водохранилища. Исключение составили V, U, Co, Ni, Cu, Zn, Sr для которых были получены более высокие значения содержания миграционно-способных форм, которые вероятно связаны с техногенным поступлением.

Общие закономерности выявленные для форм нахождения микроэлементов в донных осадках, как малого озера, так и крупного водохранилища следующие. В донных осадках главные миграционно-способные формы Cd, U, Sr представлены подвижными формами (обменными, сорбционными, карбонатными) – 10–40% от валового содержания элемента. Миграционно-способные формы Mo, Pb, Cr, Cu, La, Ce в основном связаны с органическим веществом и составляют 10–20% от их валового содержания в донных осадках. Для Mo, Cr, Cu, Pb, Co, Ni, Zn, V важное значение имеют формы, связанные с гидроксидами железа и марганца (10–30% от валового содержания), наравне с формами, связанными с органическим веществом.

Сравнительный анализ миграционно-способных форм микроэлементов в донных осадках и взвеси створа Безбородово в Ивановском водохранилище, показывает что со взвешенным веществом связано больше миграционно-способных форм Cd, U, Cr, Co, Ni, Zn, Sr, La, Ce. Доля миграционно-способных форм большинства микроэлементов от их валовых содержаний во взвеси составляет 10–14% для V, Cr, Cu; 20–30% для Mo, Pb, U, Ni, Sr, Ce, La; 94% для Cd. Среди миграционно-способных форм во взвеси преобладают формы, связанные с органическим веществом для Mo (17%), V (7%), Cr (5%), Ni (13%), Cu (10%), La и Ce (11%). Для Cd, U, Sr во взвеси преобладают подвижные формы (обменные, сорбционные, карбонатные) доля которых

от валового содержания 46, 10 и 23% соответственно. Для Cd (36%), Pb (12%), U (8%), V (7%), Co (27%), Ni (12%), Zn (21%) большое значение имеют формы, связанные с гидроксидами железа и марганца. Самое низкое извлечение миграционно-способных форм из донных осадков и взвеси для всех исследованных водоемов было получено для Th и составило в среднем 1–2%.

### Заключение

Сравнение геохимического состава донных осадков малого озера и крупного водохранилища показало их большое сходство с средним составом глин и четвертичных отложений Русской равнины. Отличие состоит в более высоких содержаниях ряда микроэлементов (тяжелых металлов), для которых большую роль играет антропогенный фактор. Исследование геохимического состава взвеси позволило охарактеризовать современный состав вещества, поступающего в донные осадки на ранних стадиях осадкообразования, и определить вклад биогенной и терригенной составляющих. В малых озерах и мелководных заливах в составе взвеси преобладают частицы биогенного происхождения (планктон). Выявленный характер распределения РЗЭ в донных осадках и взвеси водоемов Тверской и Владимирской областей позволяет сделать выводы о том, что поступление РЗЭ в донные осадки определяется концентрациями РЗЭ в породах бассейна водосбора и отражает общий геохимический фон концентрации РЗЭ в зоне гипергенеза. Полученные данные о соотношении форм нахождения микроэлементов в донных осадках малого озера и крупного водохранилища, которые имеют большое сходство, выявляют общие закономерности, типичные для водоемов бореальной климатической зоны. Определяющую роль в миграции микроэлементов и их накоплении в составе донных отложений играют процессы сорбции и соосаждения на оксигидроксидах железа и марганца и образование ассоциированных с Fe и Mn органоминеральных коллоидов. В донных отложениях водоемов (оз. Ершевик) и створов водохранилища (Мелково), испытывающих высокую антропогенную нагрузку возрастает доля миграционно-способных форм элементов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-05-00542).*

### Список литературы / References

1. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.

Savenko V.S. Chemical Composition of World River's Suspended Matter. M.: GEOS, 2006. 175 p. (in Russian).

2. Гришанцева Е.С., Бычкова Я.В., Червякова П.С. Исследование микроэлементного состава донных осадков, взвесей и водных растений Иваньковского водохранилища методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Третий съезд аналитиков России: материалы Всероссийского съезда с международным участием (г. Москва, 8–13 октября 2017 г.). М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 74.

Grishantseva E.S., Bychkova Ya.V., Chervyakova P.S. Study of microelement composition of bottom sediments, suspended matter and aquatic plants in the Ivankovo reservoir by means of mass spectrometry with inductively coupled plasma // Third Congress of analysts of Russia: materials of all-Russian Congress with international participation (Moscow, 8–13 October, 2017). M.: GEOKHI RAS, 2017. P. 74 (in Russian).

3. Химический анализ в геологии и геохимии / науч. ред. Г.Н. Аношин. Новосибирск: «Гео», 2016. 622 с.

Chemical analysis in Geology and Geochemistry / scientific. edited by G.N. Anoshin. Novosibirsk: «Geo», 2016. 622 p. (in Russian).

4. Кравчишина М.Д. Взвешенное вещество Белого моря и его гранулометрический состав. М.: Научный мир, 2009. 263 с.

Kravchishina M.D. Suspended matter of the White sea and its particle size distribution. M.: Nauchny'j mir, 2009. 263 p. (in Russian).

5. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов н/Д.: Издательство Южного федерального университета, 2013. 388 с.

Alekseenko V.A., Alekseenko A.V. Chemical elements in geochemical systems. Clarks of soils of residential landscapes. Rostov n/D.: Izdatelstvo Uznogo Federalnogo Universiteta, 2013. 388 p. (in Russian).

6. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The «North American shale composite»: Its compilation, major and trace element characteristics. Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. Vol. 48, № 12. P. 2469–2482.

7. Вах Е.А., Харитоновна Н.А., Вах А.С. Основные закономерности поведения редкоземельных элементов в поверхностных водах Приморья // Вестник Дальневосточного отделения РАН. 2013. № 2. С. 90–97.

Vah E.A., Kharitonova N.A., Vah A.S. The principal regularities of behaviour of rare-earth elements in the surface water of Primorye // Vestnik Dalnevostochnogo otdelenia RAN. 2013. № 2. P. 90–97 (in Russian).