

УДК 556.114.7:551.312:556.551(470.22)

Н.А. Белкина

**Особенности процесса трансформации
органического вещества в донных
отложениях озер Карелии и его влияние на
химический состав придонных вод**

Институт водных проблем Севера — обособленное
подразделение ФГБУН ФИЦ «Карельский научный центр
Российской академии наук», г. Петрозаводск, Российская
Федерация
e-mail: bel110863@mail.ru

Аннотация. Проведен анализ данных (1965–2016 гг.) о составе органического вещества донных отложений озер Карелии. На водоемах разного трофического статуса исследован химический состав поверхностного слоя донных отложений, оценена скорость минерализации органического вещества, удерживающая способность осадков и поступление биогенных элементов из донных отложений обратно в воду, оценены солевые потоки из донных отложений. Установлено, что формирование и интенсивность потока вещества из донных отложений зависит от количественного и качественного состава органического вещества и имеет прямую связь с трофическим статусом водоема.

Ключевые слова: озеро, донные отложения, деградация органического вещества, потоки вещества из донных отложений.

Введение

Понимание современных процессов, происходящих в озерных экосистемах и прогнозирование возможных изменений в будущем, невозможно без изучения закономерностей седиментогенеза с учетом всех совокупностей геохимических факторов. В том числе состава взвешенного и органического вещества вод, вещественного состава донных осадков и его трансформации в процессе диагенетических преобразований в сочетании с ландшафтными особенностями водосборной территории и самого водоема.

Республика Карелия расположена на северо-западе Русской равнины, в восточной части Балтийского щита. Карельский массив сложен в основном гнейсогранитами (3 млрд лет), палеопротерозойскими вулканогенно-осадочными комплексами, андезито-базальтами, гранитоидами, расслоенными мафит-ультрамафитовыми массивами сумия и конгломератами сариолия, осадочными породами и трапповыми базальтами ятулия, базальтами людиковия, флишоидными осадками калевия, молласоидными осадками вепсия. На юге, юго-востоке находятся отложения рифейско-фанерозойского чехла Русской платформы [16, 19]. Кристаллические породы частично покрыты межледниковыми, континентальными и морскими отложениями плейстоценового возраста. За сотни миллионов лет продукты денудации массивов кристаллических пород Балтийского щита накопились в промежуточных коллекторах, которые легко размываются и с поверхностным стоком поставляются в озера в современное время [13, 27–29]. В четвертичный период регион претерпевал значительные изменения, связанные с деградацией ледников и с неотектоническими движениями [11, 13, 21, 23.]. Основные элементы рельефа: денудационно-тектонический (изометричные и линейно-грядовые комплексы), ледниково-аккумулятивный (моренные равнины с волнистой и холмистой поверхностью и полями друмлинов), абразионно-

аккумулятивный водноледниковый (озерно-ледниковые и озерные равнины) были образованы в результате тектонических процессов происходивших с архея до четвертичного периода. Геоморфологические особенности территории определяют условия водного стока и развитие озерных котловин. На современной стадии лимногенеза на территории Республики Карелия сформировалась уникальная гидрографическая сеть, состоящая из небольших рек и водотоков, соединяющих более 60 тысяч озер в озерно-речные системы [18]. Озерность края - одна из самых высоких в мире (2%). Условия прохладного климата (атлантико-арктическая зона умеренного пояса, среднегодовая температура 0–3°) и заметное количество атмосферных осадков (550–750 мм) обеспечивают развитие поверхностного стока, играющего важную роль в процессе выветривания, транспортировке по уклону местности и осаждении в водоемах твердых частиц пород их водосборов.

Современные данные по процессам седиментогенеза гумидных, низкотемпературных территорий крайне отрывочны. Разнообразие современных седиментационных режимов озерных систем Карелии во многом определяется геолого-геоморфологическим строением водосборных бассейнов, контролирующим гидрологический режим гидрографической сети, и зависит от термических, динамических, химических и биологических особенностей конкретного водоема. В глобальном процессе переноса осадочного вещества континентальные водоемы играют роль «ловушек», способствуя его дифференциации. Частицы взвешенного вещества, оседающие на дно водоема, подвергаются сложному совокупному воздействию (физической, химической и биологической природы) и в период седиментации и после осаждения. В состав взвесей, входят вещества разного генезиса. Это — терригенные частицы, поступающие с водосборной территории с поверхностным стоком, биогенные частицы (живые организмы и мертвое органическое вещество) и хемогенные частицы (нерастворимые соединения, образующиеся в самом водоеме). Процесс осаждения взвешенного вещества можно рассматривать как процесс изъятия вещества из экосистемы водоема. Удержание и захоронение свежесаженного осадка в донных отложениях зависит от качественного и количественного состава поступившего материала, а также от физических, химических, биологических особенностей придонных вод и донных отложений. Процессы деградации органического вещества доминируют на стадии раннего диагенеза. В условиях открытой системы на границе вода-дно (геохимический барьер) в результате окислительно-восстановительных реакций (где окисление органического вещества вызывает восстановление соединений N, Mn, Fe, S, C) изменяются условия среды (Eh, pH) и формы элементов участников процесса. Что в свою очередь приводит к дальнейшим взаимодействиям, сопровождающимся сорбцией, растворением и переотложением продуктов химических реакций, вещественному обмену между иловой и придонной водой и некоторому изменению как состава придонных, так и состава формирующихся осадков [2–10, 15].

Целью данной работы является изучение особенностей процесса накопления и трансформации органического вещества и биогенных элементов в поверхностном слое донных отложений разнотипных озер Карелии и влияние донных отложений на химический состав вод.

Материалы и методы

В статье использованы данные коллекции ИВПС КарНЦ РАН (1965–2016 гг.) по химическому составу донных отложений (илы) 98 озер южной Карелии (с площадью от 1 до 100 км²) для расчета средних характеристик химического состава донных отложений. Изучение влияния донных отложений на химический состав вод проводилось на водоемах бассейна Онежского озера (Табл. 1).

Особенности процесса трансформации органического вещества в донных отложениях озер Карелии и его влияние на химический состав придонных вод

Химические анализы выполнены в ИВПС КарНЦ РАН по стандартным методикам (Табл. 2).

Молекулярно-диффузионное перемещение ионов на границе раздела вода-дно рассчитывалось на основе первого закона диффузии Фика с учетом среды:

$$J_{\text{диф}} = -D \cdot dC/dx$$

$$D = D^0 \cdot p$$

где: $J_{\text{диф}}$ — диффузионный поток ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1}$); D^0 — коэффициент диффузии ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); dC/dx — градиент концентрации ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), т.е. разность концентраций диффундирующего иона в поровом растворе и придонной воде, отнесенная к единице расстояния между анализируемыми слоями осадка и воды; p — пористость. Коэффициенты диффузии для одновалентных ионов были приняты равными $5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для двухвалентных ионов $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, для NH_4^+ $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 1.

Географические характеристики исследованных озер (H — высота над уровнем моря БС; $S_{\text{зерк}}$ — площадь зеркала; V — объем озера; τ — период условного водообмена; $S_{\text{вод}}$ — площадь водосбора; $H_{\text{макс}}$ — глубина максимальная; $H_{\text{сред}}$ — глубина средняя [17].

Озеро	Координаты		H м	$S_{\text{зерк}}$ км ²	V км ³	τ год	$S_{\text{вод}}$ км ²	$H_{\text{макс}}$ м	$H_{\text{сред}}$ м
	N	E							
Бассейн р. Шуя									
Вохтозеро	62°11'	33°14'	148	3,20	0,0127	1,20	29,8	10,0	4,0
Пелдожское	61°35'	33°39'	132	5,70	0,0316	0,52	162,0	11,3	5,5
Шотозеро	61°47'	32°59'	91	74,00	0,2280	0,13	5540,0	10,1	3,1
Урозеро	61°56'	34°06'	43	13,40	0,1610	20,00	12,1	35,0	12,0
Укшозеро	61°59'	34°07'	33	33,60	0,2900	2,20	385,0	26,0	8,6
Бассейн р. Суна									
Урос	62°15'	33°11'	148	4,20	0,0100	2,47	7,9	9,5	2,4
Голубая ламба	62°14'	33°14'	145	0,04	0,0002	1,77	0,3	6,8	4,3
Вендюрское	62°13'	33°16'	143	10,10	0,0609	2,29	79,8	12,1	6,0
Заонежский полуостров									
Мягрозеро	62°29'	34°50'	63	5,00	0,0280	3,57	17,6	9,9	5,6
Леликозеро	62°11'	34°33'	86	1,60	0,0092	2,78	7,7	12,0	5,8
Корытово	62°16'	35°21'	73	0,003	0,00001	0,37	0,1	8,8	4,7

Для оценки поступления веществ из донных отложений в период установления стратификации по температуре было использовано концентрационное распределение элемента в придонных слоях воды:

$$J = \frac{\int f(x) - C_l \cdot l}{t}$$

где J — поток элемента, $f(x)$ — функция концентрационного распределения элемента в придонном слое воды, пределы интегрирования которой изменяются от 0 до l ; l — высота придонного слоя воды с повышенной концентрацией элемента, C_l — концентрация элемента в воде на высоте l (или в гипolimнионе), t — время установления концентрационной стратификации элемента, которое отсчитывалось от начала установления температурной стратификации в озере до момента отбора пробы.

Дату начала и продолжительность периода стратификации определяли по модели Пальшина Н.И. [14, 20].

Удерживающая способность донных отложений (R) по отношению к определенному компоненту оценивалась по относительному изменению концентрации элемента с глубиной залегания:

$$R = \frac{C_0 - C_z}{C_0}$$

и коэффициенту аккумуляции K :

$$K = \frac{C_z}{C_0}$$

где C_0 , C_z — концентрации в поверхностном слое и на глубине z .

Таблица 2.

Методы анализов воды и донных отложений

Компонент	№ НД	Метод
Вода		
æ, pH	РД 52.24.495-2005	Электрометрический метод.
Cl ⁻	[16]	Фотометрический метод с тиоцианатом ртути в присутствии нитрата железа (III).
SO ₄ ²⁻	[16]	Фотометрический метод с сульфоназо-III.
Na, K	РД 52.24.391-2008	Пламенно-фотометрический метод.
Ca, Mg	ПНД Ф 14.1:2:4.137-98	Метод атомно-абсорбционной спектроскопии.
NH ₄ ⁺	РД 52.24.383-2005	Фотометрический метод в виде индофенолового синего.
Al	РД 52.24.449-2008	Фотометрический метод с хромазуолом S.
Fe, Mn	ПНД Ф 14.1:2:4.139-98	Метод атомно-абсорбционной спектроскопии.
Донные отложения		
Eh	[20]	Потенциометрический метод с добавлением медиатора (трилон Б)
pH	[20]	Потенциометрический метод.
Потери при прокаливании (ППП)	[1]	Гравиметрический метод, T=550°C.
Органический углерод (C _{орг})	[1]	Метод Тюрина (Cr).
Потребление O ₂ илом (ПК)	[23]	Экспозиция 1 сутки, скляночный метод Винклера.
Растительные пигменты	ГОСТ 17.1.04.02-90	Спектрофотометрический метод после экстракции ацетоном из влажного грунта.
Азот аммонийный (N _{NH4+})	[1]	Микродиффузионный метод Конвея, титриметрическое окончание (NaOH).
Азот органический (N _{орг})	[1]	Метод Кьельдаля, окончание методом Конвея.
Фосфор лабильный (P _{лаб})	РД 52.24.382-2006	Экстракция 1N H ₂ SO ₄ из естественного грунта, фотометрический метод.
Фосфор общий (P _{общ})	РД 52.24.382-95	Метод Кьельдаля, фотометрический метод.
Fe,	РД 52.24.382-95	Экстракция 1N H ₂ SO ₄ из естественного грунта. Фотометрическое окончание с орто-фенантролином.
Mn	[16]	Экстракция 1N H ₂ SO ₄ из естественного грунта. Фотометрическое окончание с формальдоксимом

Расчеты потоков биогенных элементов выполнены балансовым методом, основанном на расчете разности потоков седиментации (S) и захоронения (B). При расчете S использовано содержание элемента в поверхностном наилке, при расчете B — в слое осадка, глубже которого его содержание практически не изменяется (обычно это слой ниже 10 см).

$$J = J_S - J_B$$
$$J_i = C_i \cdot M_{уд} \cdot V,$$

где, J_S — поток седиментации; J_B — поток захоронения; C_i — концентрация элемента в донных отложениях (для J_S — в поверхностном. для J_B — на глубине ~10 см); $M_{уд}$ — удельная масса осадка; V — скорость осадконакопления [15].

Оценка скорости осадконакопления проводилась по формуле Стокса:

$$V = \frac{(\rho_S - \rho) \cdot g \cdot d^2}{\mu \cdot 18}$$

где ρ_S — плотность донных отложений и ρ плотность воды; $g=9,8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-2}$; μ — вязкость воды [26].

Результаты и обсуждение

Донные отложения озер Карелии в основном представлены тремя типами осадков: песчано-гравийными, отлагающимися в зоне литорали, глинистыми грунтами и алевритами (илами), которые являются преобладающим типом. Не редко на склоновых участках дна водоемов с высоким удельным водосбором отлагаются озерные руды. Изученные донные отложения аккумуляционных зон озер Карелии являются илами, где среднее содержание $C_{орг.}$ составляет 12%, $N_{орг.}$ — 1%, $P_{общ.}$ — 0,19%, Fe — 2%, Mn — 0,4% (здесь и далее химический состав рассчитан на воздушно-сухой вес осадка). Максимальное содержание органического вещества обнаружено в высокогумусных водоемах эвтрофного типа с гидрокарбонатным классом вод группы кальция, например в темно-зеленых детритных илах деградирующих мелководных озер Сарозеро ($h=2$ м, $C_{орг.}$ — 28%, $N_{орг.}$ — 2%) и Керацкое ($h=1,7$ м, $C_{орг.}$ — 24%, $N_{орг.}$ — 2%). Минимальное его содержание зафиксировано в олиготрофных мезогумусных слабощелочностных слабокислых озерах с гидрокарбонатным классом вод группы кальция и натрия, например, оз. Сундозеро ($C_{орг.}$ — 1,3%, $N_{орг.}$ — 0,1%). Сопоставление данных содержания $C_{орг.}$, $N_{орг.}$, $P_{общ.}$ для водоемов разного трофического уровня показало, что накопление $C_{орг.}$ и $N_{орг.}$ в донных отложениях соответствует трофическому статусу озер и закономерно увеличивается от олиготрофного к эвтрофному (Табл. 3). Для фосфора эта закономерность соблюдается только для осадков с малыми концентрациями железа (< 2%, коэффициент корреляции 0,6). Причиной отсутствия корреляционных связей содержания общего фосфора в донных отложениях с уровнем трофии для озер с концентрацией железа в осадке на уровне кларковых значений (4,5%) и выше, по-видимому, является накопление фосфора в донных отложениях в железо-связанной форме, в результате чего поступление минеральных форм элемента из донных отложений в воду контролируется редокс-циклом железа: процесс восстановления нерастворимых соединений Fe(III) до растворимых форм Fe(II) в анаэробных условиях высвобождает сорбированные фосфаты, создавая условия для их миграции в воду,

и наоборот, окисление железа в присутствии кислорода связывает фосфор, что препятствует миграции [3, 4].

Таблица 3.
Средние значения содержания органического вещества (ППП) и биогенных элементов в иловых отложениях озер Карелии, %.

Тип водоема	Число озер	$C_{орг}$	ППП	$N_{орг}$	N_{NH4+}	$P_{лаб}$	$P_{общ}$
Олиготрофные	23	8	18	0,7	0,03	0,04	0,22
Мезотрофные	48	12	22	1,0	0,03	0,04	0,17
Эвтрофные	27	15	28	1,4	0,03	0,04	0,22

Физико-химические условия в поверхностном слое донных отложений озер разного трофического уровня также различны. Значение окислительно-восстановительного потенциала (Eh), который, является качественным показателем процесса деградации органического вещества донных осадков, снижается с увеличением трофического статуса (Табл. 4).

Таблица 4.
Eh и pH донных отложений

Тип водоема	Eh, мВ			pH		
	мин.	макс.	сред.	мин.	макс.	сред.
Олиготрофные	56	394	227	4,59	6,88	6,06
Мезотрофные	6	389	186	4,84	6,92	5,86
Эвтрофные	-25	326	117	5,19	7,3	6,04

Для озер Карелии характерно два типа окислительно-восстановительного состояния границы вода-дно [9, 28]. Первый тип формируется в окислительной среде и чаще всего встречается в донных отложениях водоемов с низкими скоростями осадконакопления. Как правило, в колонке таких осадков благодаря окрашенным соединениям железа и марганца границы различных зон редокс-процессов (с участием органического вещества в качестве восстановителя и минеральных компонентов в качестве окислителя) определяются визуально. Диффундирующий в донные отложения кислород полностью потребляется в поверхностном 2–5 см слое (коричневая окраска осадка, Eh > 300 мВ). Вниз по колонке донных отложений, на редокс-барьере (слой на глубине от 3 до 8 см) доминируют реакции железа и марганца (визуально выделяются рудные прослойки оранжевого и черного цвета, Eh уменьшается на 300–500 мВ). Ниже барьерной зоны, восстановленные донные отложения имеют серо-зеленые тона (Eh < 100 мВ). Окислительно-восстановительные потенциалы ниже -200 мВ в озерах Карелии встречаются очень редко и только в техногенных осадках (например, район выпуска сточных вод ЦБК в Онежском озере).

Второй тип диагенеза, который условно можно назвать восстановительным (граница вода-дно совпадает с редокс-границей) формируется в донных отложениях озер с высокими скоростями осадконакопления. Илы чаще всего имеют серо-зеленую окраску. В эвтрофных озерах цвет ила более темный, почти черный. В олиготрофных озерах — преобладают серые тона. Значения Eh — обычно ниже 200 мВ. Если в придонных водах присутствует кислород, то на поверхности донных отложений наблюдается окисленный наилкок мощностью 1–5 мм.

Как уже отмечалось выше, вещества, приносимые с водосбора и образующиеся в самом водоеме, прежде чем поступить в донные отложения подвергаются различным физико-химическим и биохимическим превращениям в водной толще. Степень трансформации определяется рядом абиотических

Особенности процесса трансформации органического вещества в донных отложениях озер Карелии и его влияние на химический состав придонных вод

(гидрологических, геологических, гидрохимических) и биотических факторов. Взвеси, поступающие в донные отложения (химический состав поверхностного наилка слой 0–5 мм, Табл. 5.), отличаются от донных отложений более высоким содержанием органического вещества и биогенных элементов: доля минеральных форм ($P_{\text{мин}}$) составляет от 10 до 80% от $P_{\text{общ}}$, содержание азота аммонийного — около 1% от $N_{\text{общ}}$, а концентрации железа и марганца изменяются в пределах от 1,2 до 6,5% и 0,01–0,80%, соответственно. Наиболее высокие концентрации обнаружены во взвешенном веществе эвтрофных озер.

Таблица 5.

Содержание органического вещества ($C_{\text{орг}}$, ППП), биогенных элементов и коэффициент аккумуляции (K) в донных отложениях малых озер разного трофического статуса

Озеро	см	$C_{\text{орг}}$		ППП		$P_{\text{мин}}$		$P_{\text{общ}}$		$N_{\text{орг}}$	
		%	K	%	K	%	K	%	K	%	K
Пелдожское (эвтрофный)	0-0,3	14,9		37,0		0,36		0,43		1,22	
	0-5	13,9	0,9	35,3	0,9	0,32	0,9	0,40	0,9	0,95	0,8
	20-21	11,8	0,8	33,0	0,9	0,30	0,8	0,48	1,1	0,61	0,5
Вохтозеро (эвтрофный)	0-0,3	17,9		41,8		0,17		0,47		1,05	
	0-5	14,2	0,8	39,4	0,9	0,15	0,9	0,24	0,5	1,08	1,0
	14-15	16,2	0,9	37,8	0,9	0,11	0,6	0,21	0,3	0,99	0,9
Укшезеро (мезотроф- ный)	0-0,3	4,0		15,0		0,13		0,22		0,18	
	0-5	3,5	0,9	12,8	0,9	0,13	1,0	0,23	1,0	0,27	1,5
	14-15	3,4	0,8	11,4	0,8	0,06	0,5	0,08	0,4	0,32	1,8
Вендорское (мезотроф- ный)	0-0,3	11,5		31,7		0,10		0,15		0,73	
	0-5	10,8	0,9	30,1	0,9	0,08	0,8	0,11	0,7	0,68	0,9
	13-14	2,2	0,2	12,4	0,4	0,04	0,4	0,04	0,3	0,27	0,4
	27-30	2,6	0,2	7,54	0,2	0,06	0,6	0,06	0,4	0,28	0,4
Шотозеро (мезотроф- ный)	0-0,3	6,2		12,5		0,07		0,13		0,15	
	0-5	5,0	0,8	9,9	0,8	0,08	1,1	0,10	0,8	0,14	0,9
	14-15	4,3	0,7	7,1	0,6	0,06	0,9	0,08	0,6	0,10	0,7
Урос (олиготроф- ный)	0-0,5	26,9		56,1		0,03		0,23		1,70	
	0-5	23,4	0,9	50,8	0,9	0,03	1,0	0,12	0,5	1,34	0,8
	10-15	26,8	1,0	54,3	1,0	0,03	1,0	0,21	0,9	1,57	0,9
Урозеро (олиготроф- ный)	0-0,5	7,2		18,6		0,03		0,13		0,57	
	0-5	4,7	0,7	11,9	0,6	0,02	0,7	0,11	0,8	0,37	0,6
	10-20	4,3	0,6	12,4	0,7	0,02	0,7	0,10	0,8	0,38	0,7

Содержание органического вещества в поверхностном турбидированном «живом» слое донных отложений (0–5 см) эвтрофных озер также как и во взвешенном веществе закономерно выше, чем в осадках мезотрофных озер. Например, максимальные концентрации биогенных элементов, растительных пигментов ($\Sigma \text{Chl } a, b, c$: 700–420 мкг/г), высокие значениями потребления кислорода (1,82,8 мг O_2 /г в сутки) и самые низкие величины рН (5,5–5,7) были зафиксированы в донных отложениях эвтрофных озер Вохтозеро и Пелдожское, а минимальные — в высокопроточном оз. Шотозеро (ППП — 9,9%, $\Sigma \text{Chl } a, b, c$ 67 мкг/г, ПК 0,3 мг O_2 /г в сутки). Коэффициент аккумуляции донных отложений в слое 0–5 см различается мало по отношению к углероду, азоту и фосфору для эвтрофных и мезотрофных озер. В тоже время более глубокие слои (14–15 см) донных отложений эвтрофных озер показали большую удерживающую способность к этим элементам по сравнению с осадками мезотрофных водоемов. Минимальные значения коэффициента аккумуляции показали донные отложения

оз. Вендюрского, где зафиксировано образование рудного прослоя, обогащенного железом и марганцем в области Eh-барьера. Скорости трансформации органического вещества и величины потоков биогенных элементов из донных отложений в воду для эвтрофных озер были в 2–10 раз выше, чем для мезотрофных. Наименьшие величины поступления биогенных веществ из донных отложений зафиксированы в олиготрофных водоемах (Табл. 6.). Для сравнения в таблице 6 приведены данные о скорости деструкции и поступлении биогенных элементов из донных отложений разных районов Онежского озера: величины потоков из осадков центральных районов, обладающих высокой удерживающей способностью по отношению к биогенным элементам самые низкие, в тоже время скорости деструкции и потоки из донных отложений Кондопожской губы (в 4 км от выпуска сточных вод ЦБК) сравнимы с величинами, приведенными для малых озер с высоким уровнем трофии.

Таблица 6.

Скорость минерализации органического вещества (С) в донных отложениях и поступление биогенных элементов (N, P) из иловых осадков в воду, скорость осадконакопления (V)

Озеро	Трофический статус	С	N	P	V*
		мг·м ⁻² в сутки			мм·год ⁻¹
Вохтозеро	эвтрофный	108,0	17,00	10,00	4,0
Пелдожское	эвтрофный	100,0	12,00	3,60	2,0
Вендюрское	мезотрофный	6,0	5,00	2,00	0,6
Укшезеро	мезотрофный	5,0	2,00	3,00	0,5
Шотозеро	мезотрофный	6,0	0,40	0,40	0,2
Урос	олиготрофный	0,7	0,50	0,10	0,2
Урозеро	олиготрофный	0,9	0,06	0,01	0,1
Онежское озеро [5]					
Центр	олиготрофный	0,1	0,05	0,01	0,1
Кондопожская губа	мезотрофный	99,0	5,00	3,00	2,0

Процессы разложения органического вещества в донных отложениях оказывают влияние на газовый и минеральный состав придонных вод. Надилловые воды, как правило, отличаются более высокими концентрациями углекислого газа и меньшим содержанием кислорода, более высокими значениями электропроводности по сравнению с водной толщей [6]. Разложение органического вещества и в окислительных и в восстановительных условиях является кислотообразующим процессом, индикатором которого обычно считается высвобождение анионов кислот (SO₄²⁻, NO₃⁻, фосфаты). Ионы водорода, образующиеся в процессе минерализации органического вещества, способствуют растворению минеральной части осадка, в результате чего надилловые воды могут также содержать более высокие концентрации катионов по сравнению с водной толщей озера. Действительно, более высокое значение электропроводности в придонных горизонтах по сравнению с водами гипolimниона для малых водоемов Карелии отмечается в работах Пальшина Н.И. [20]. Необходимо отметить, что оценка солевых потоков из донных отложений малых водоемов очень сложна, в первую очередь вследствие сложной динамики вод, физических особенностей строения границы вода-дно и активности бентических организмов. Высокое значение градиента не всегда соответствует высоким значениям потока веществ из донных отложений и наоборот. Разовая оценка потоков некоторых ионов из илистых осадков, залегающих на глубинах 7, 9 и 11 м в мезотрофном оз.

Особенности процесса трансформации органического вещества в донных отложениях озер Карелии и его влияние на химический состав придонных вод

Вендюрское (для поверхностного 0–5 см слоя, где ППП = 27, 32 и 32%, соответственно) была проведена в конце ледового периода на основании существующего градиента концентраций ионов на границе вода-дно между поровыми и надилловыми водами (Табл. 7). Среднее значение солевого потока из иловых донных отложений в этот период оценивается в 103 мг·м⁻² в сутки, причем поступление веществ из донных отложений в апреле было на 30% ниже, чем в марте, за счет уменьшения потока ионов Ca²⁺ и Mg²⁺.

Таблица 7.

Диффузионные потоки главных ионов и железа общего из донных отложений оз. Вендюрского, мг/(м²сутки) в конце подледного периода

Месяц	Глубина залегания, м	Mn ²⁺	NH ₄ ⁺	Fe _{общ.}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Σ _и
март	11	0	34,6	3,5	26,2	7,6	44,8	116,7
	9	1,3	17,3	8,6	37,3	11,2	19,3	95,0
	7	2,1	19,9	9,2	89,6	8,5	26,2	155,5
апрель	11	2,6	39,7	5,3	9,5	2,5	31,7	91,3
	9	7,8	19,9	7,3	10,1	3,1	27,7	75,9
	7	10,4	15,6	7,8	13,2	6,0	28,2	81,2
Среднее значение		4	25	7	31	6	30	103

Приближенная оценка солевого потока из донных отложений малых озер в аккумуляционной зоне котловин которых залегают органические осадки по концентрационному распределению ионов в придонном (1 м) слое воды в период устойчивой летней стратификации вод по температуре показала, что величина потока вещества зависит от трофического статуса водоема и изменяется от 3,6 (Голубая ламба, олиготрофное) до 58 (оз. Корытово, эвтрофный) мг·м⁻² в сутки (Табл. 8).

Таблица 8.

Поступление ионов из донных отложений (мг·м⁻²·сутки⁻¹)

Озеро	Na ⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe _{общ.}	Mn ²⁺	Σ _и
Мягрозеро	2,8	0,1	0,2	3,6	0,7	1,3	1,7	0,2	1,3	11,9
Корытово	1,9	0,1	6,1	8,1	2,3	0,2	2,9	35,4	1,2	58,2
Леликозеро	1,8	0,1	0,4	3,3	0	0	0,5	0,5	0,5	4,4
Голубая ламба	0,3	0,0	0,1	1,3	0,1	0,6	0,4	0,2	0,5	3,6

Преобладание подзолообразовательных почвенных процессов на территории Карелии является особенностью региона. Распадающиеся в процессе выветривания минеральные частицы удаляются в виде органоминеральных коллоидов из почвы атмосферными водами. Высокая комплексообразующая способность Fe, Mn по отношению к растворимым гумусовым веществам обеспечивает перенос этих элементов в озера и их накопление в донных отложениях. Разные миграционные характеристики окисленных (нерастворимые соединения) и восстановленных (растворимые соединения) форм железа и марганца и развитие дефицита кислорода в воде в период стратификации является причиной того, что в отсутствии кислорода в придонных водах периодически развивается поток восстановленных форм этих элементов из донных отложений. Насколько он может быть мощным можно продемонстрировать на примере Выгозерского водохранилища, где в течение 5 лет (с 1995 по 2000 гг.) в поверхностном слое иловых донных отложений содержание железа увеличилась

более чем в 2 раза. Например, в Майгубе его содержание увеличилось с 3% до 5% от сухого веса (в 2007 г. ~7%). Накопление железа в поверхностном слое осадка происходит не только в результате осаждения мелкодисперсных взвесей гумусовых веществ, поступающих с водосбора с речным стоком, а также за счет миграции восстановленного Fe(II) из более глубоких слоев отложений и переосаждения в поверхностном окисленном слое донных отложений в форме Fe (III) [12]. Зимой в связи со значительным уменьшением концентрации растворенного кислорода в придонных горизонтах наблюдается обогащение воды, поступающими из донных отложений, железом и марганцем. Так, в 1998–2003 гг. при средней концентрации железа 0,1 мг/л в поверхностных слоях, его содержание в придонных возрастало до 0,6 мг/л, а марганца, соответственно, от 0,03 до 0,08 мг/л. Наиболее ярко этот эффект проявился в 2009–2010 гг., когда содержание железа в водной толще всего водоема достигало максимальных значений (более 1 мг/л), а содержание железа в ДО всех исследованных станций снизилось в два раза [6, 10]. С 2011 г. наблюдается тенденция роста концентраций железа в донных отложениях.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии потока минеральных веществ из донных отложений и о его значительной сезонной и синоптической изменчивости. Для более объективной количественной оценки влияния донных отложений на химический состав озерных вод нужны дальнейшие детальные комплексные исследования.

Необходимо также отметить, что любые населенные пункты, а особенно крупные города — являются мощными источниками загрязняющих веществ, часть из которых аккумулируются в донных отложениях. При изменении физико-химических условий в придонных водах и в самих донных отложениях в процессе диагенеза появляется опасность вторичного загрязнения водоема, ухудшения качества вод и как следствие опасность миграции загрязнителей по пищевым цепям живых организмов, конечным пунктом которых может быть человек. Неконтролируемое диффузное поступление загрязняющих веществ из донных отложений является информативным индикатором загрязнения и может рассматриваться в качестве критерия состояния экосистемы водоема и его водосбора.

Выводы

Наше исследование позволило установить следующие особенности озерного седиментогенеза. Накопление органического вещества и органического азота в донных отложениях озер Карелии соответствует их трофическому статусу и закономерно увеличивается от олиготрофного водоема к эвтрофному. Накопление фосфора зависит от редокс-цикла железа в донных отложениях. Формирование и интенсивность потока минеральных веществ из донных отложений зависит от количественного и качественного состава органического вещества. Минерализация органического вещества в донных отложениях олиготрофного водоема происходит на границе вода-дно, для мезотрофного водоема — в поверхностном, окисленном слое донных отложений. Основная доля органического вещества в эвтрофном водоеме разлагается в анаэробных условиях. Интенсивность обменных процессов на границе раздела «вода-дно» увеличивается с ростом трофического уровня водоема. Величина биогенной нагрузки (в основном в виде нитратов или аммония) изменяется в пределах от 0,001 до 4 мг·P на м² в сутки и от 0,05 до 40 мг·N на м² в сутки. Поступление ионов макро компонентного состава озерных вод из донных отложений изменяется от 2 до 150 мг·м²·сутки⁻¹.

Литература

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
2. Белкина Н.А., Вапиров В.В., Ефременко Н.А., Романова Т.Н. К вопросу о путях естественной миграции меди в Онежское озеро // Принципы экологии. 2012. №1. С. 23–26.
3. Белкина Н.А. Донные отложения Заонежского полуострова // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма. Ред. Е. П. Иешко, Изд-во КарНЦ РАН, Петрозаводск, 2005. С.65–71.
4. Белкина Н.А. Изменение окислительно-восстановительного состояния озерных донных отложений под влиянием антропогенных факторов (на примере Ладожского и Онежского озер) // Общество. Среда. Развитие. 2014, №3. С. 152–158
5. Белкина Н.А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы 2005. Т. 32, №6. С. 689–699.
6. Белкина Н.А. Ретроспективная оценка состояния донных отложений Выгозерского водохранилища // Водные ресурсы. 2014, Т. 41, №3. С. 258–268.
7. Белкина Н.А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // Сб. Водные проблемы Севера и пути их решения // Труды Карельского научного центра РАН №4, 2011. С. 35–42.
8. Белкина Н.А., Сандман О., Игнатъева Н.В. Распределение форм фосфора в донных отложениях как показатель эвтрофирования экосистемы большого водоема (на примере Ладожского и Онежского озер) // Экологическая химия 2006, №15 (3). С. 174–185.
9. Белкина Н. А., Субетто Д. А., Ефременко Н. А., Кулик Н. В. Особенности распределения микроэлементов в поверхностном слое донных отложений Онежского озера // Наука и образование. 2016. №3 (83). С. 135–139.
10. Белкина Н.А., Ефременко Н.А., Кулик Н.В. Особенности миграции, трансформации и накопления железа в Выгозерском водохранилище // Водные ресурсы. Том 45, №5, 2018. С. 505–513.
11. Бискэ Г.С., Лак Г.Ц., Лукашов А.Д., Горюнова Н.Н., Ильин В.А. Строение и история котловины Онежского озера // Тр. Ин-та геологии КФ АН СССР. 1971. Вып. 7. 74 с.
12. Даувальтер В.А. Ильяшук Б.П. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита // Геохимия. 2007. №6. С. 680–684.
13. Демидов И.Н. Деградация поздневалдайского оледенения в бассейне Онежского озера // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2005. Вып. 8. С. 134–142.
14. Ефремова Т.В., Пльшин Н.И. Формирование вертикальной термической структуры озер северо-запада России и Финляндии // Водные ресурсы. 2003, т.30, №6. С. 696–706.
15. Игнатъева Н.В. Роль донных отложений в круговороте фосфора в озерной экосистеме // Ладожское озеро — прошлое, настоящее, будущее. СПб.: Наука, 2002, С. 148–156.
16. Колодяжный С.Ю. Структурно-кинематическая эволюция юго-восточной части Балтийского щита в палеопротерозое. // Тр. ГИНа. Вып. 572. М.: ГЕОС. 2006. 332 с

17. Лозовик П.А., Ефременко Н. А. Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике. СПб.: Нестор-История, 2017. 272 с.
18. Озера Карелии. Справочник. / Под ред. Н.Н.Филатова, В.И. Кухарева. Петрозаводск, Изд-во: КарНЦ РАН, 2013. 464 с.
19. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: Изд.-во КарНЦ РАН, 2011. 431 с
20. Пальшин Н.И., Ефремова Т. В., Потахин М. С. Влияние морфометрических характеристик и географической зональности на термическую стратификацию озер // Водные ресурсы 2008, т. 35, №2. С. 202-209.
21. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под.ред. Боевой Л.В. Ростов-н/Д. НОК, 2009. 1044 с.
22. Субетто Д.А. Донные отложения озер: палеолимнологические реконструкции. СПб.: Изд-во: РГПУ им. А.И. Герцена, 2009, 343 с.
23. Шелехова Т.С., Васько О.В., Демидов И. Н. Палеоэкологические условия развития северо-западного Прионежья в позднеледниковье и голоцене // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2005. Вып. 8. С. 149–157.
24. Belkina N.A. Chemical monitoring of sediments // Analytical and sampling methods for environmental monitoring in Lake Ladoga and other large lakes in Russia. Joensuu, 1999. №3, P. 18–21
25. Belkina N.A., Kulik N.V. The chemical composition of sediments as a criterion for assessing the state of lakes in the humid zone (on the example of the karelian lakes // Paleolimnology of Northern Eurasia: experience, methodology, current status: proceedings of 3rd International Conference. Kazan – Kazan: Publishing House of Kazan University, 2018. P. 20–23.
26. Håkanson L. & Jansson M. Principles of lake sedimentology. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 316 p.
27. Saarnisto M. and Saarinen T. Deglaciation chronology of the Scandinavian Ice Sheet from the lake Onega basin to the Salpausselkä End-Moraine // Global and Planetary Change. 31. 2001. P. 387–405.
28. Strakhovenko, V., Subetto, D., Hang, T., Ovdina, E., Danilenko, I., Belkina, N., Potakhin, M., Zobkov, M. and Gurbich, V., Mineral and geochemical composition of the Onega ice lake sediments. BALTICA, 2018. 31(2), P. 165–172.
29. Tiit Hang, Viktor Gurbich, Dmitri Subetto, Vera Strakhovenko, Maksim Potakhin, Nataliya Belkina, Mikhail Zobkov A local clay-varve chronology of Onega Ice Lake, NW Russia // Quaternary international, 2019, 3. URL: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.021>.

N.A. Belkina

Features of the transformation process of organic substances in sediments lakes of Karelia and its effect on the chemical composition of water.

Northern water problems Institute of Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russian Federation
e-mail: bel110863@mail.ru

Abstract. *The article analyzes data (1965-2016) on the composition of organic matter of sediments Karelia lakes. The chemical composition of the surface layer sediments was studied in lakes of different trophic level. The rate of mineralization of organic matter, the retention capacity of sediments and the flux of biogenic elements from sediments back into the water was estimated. Diffusion fluxes of macro component*

ions from sediments were calculated. It is established that the formation and intensity of the fluxes of matter from sediments depends on the quantitative and qualitative composition of organic matter and has relationship with the trophic status of the lakes.

Keywords: *lake, sediments, degradation of organic matter, fluxes of substances from sediments.*

References

1. Arinushkina E.V. Rukovodstvo po ximicheskomu analizu pochv. M: Izd-vo MGU, 1970. 487 s. (in Russian)
2. Belkina N.A., Vapirova V.V., Efremenko N.A., Romanova T.N. K voprosu o putyax estestvennoj migracii medi v Onezhskoe ozero // Principy` e`kologii. 2012. №1. S. 23–26. (in Russian)
3. Belkina N.A. Donny`e otlozheniya Zaonezhskogo poluostrova E`kologicheskie problemy` osvoeniya mestorozhdeniya Srednyaya Padma. Red. E.P. Ieshko, Izd-vo KarNCz RAN, Petrozavodsk, 2005. S.65–71. (in Russian)
4. Belkina N.A. Izmenenie okislitel`no-vosstanovitel`nogo sostoyaniya ozerny`x donny`x otlozhenij pod vliyaniem antropogenny`x faktorov (na primere Ladozhskogo i Onezhskogo ozer) // Obshhestvo. Sreda. Razvitie. 2014, №3. S.152–158. (in Russian)
5. Belkina N.A. Retrospektivnaya ocenka donny`x otlozhenij Kondopozhskoj guby` Onezhskogo ozera // Vodny`e resursy` 2005. T. 32, №6. S. 689–699. (in Russian)
6. Belkina N.A. Retrospektivnaya ocenka sostoyaniya donny`x otlozhenij Vy`gozerskogo vodoxranilishha // Vodny`e resursy`. 2014, T. 41, №3. S. 258–268. (in Russian)
7. Belkina N.A. Rol` donny`x otlozhenij v processax transformacii organicheskogo veshhestva i biogenny`x e`lementov v ozerny`x e`kosistemax // Sb. Vodny`e problemy` Severa i puti ix resheniya / Trudy` Karel`skogo nauchnogo centra RAN №4, 2011.S.35–42. (in Russian)
8. Belkina N.A., Sandman O., Ignat`eva N.V. Raspredelenie form fosfora v donny`x otlozheniyax kak pokazatel` e`vtrofirovaniya e`kosistemy` bol`shogo vodoema (na primere Ladozhskogo i Onezhskogo ozer) // E`kologicheskaya ximiya 2006, №15 (3). S. 174–185. (in Russian)
9. Belkina N.A., Subetto D.A., Efremenko N.A., Kulik N.V. Osobennosti raspredeleniya mikroelementov v poverxnostnom sloe donny`x otlozhenij Onezhskogo ozera // Nauka i obrazovanie. 2016. №3 (83). S. 135–139. (in Russian)
10. Belkina. N.A., Efremenko N.A., Kulik N.V. Osobennosti migracii, transformacii i nakopleniya zheleza v Vy`gozerskom vodoxranilishhe // Vodny`e resursy`. Tom 45, №5, 2018. S. 505–513. (in Russian)
11. Biske` G.S., Lak G.Cz., Lukashov A.D., Goryunova N.N., Il`in V.A. Stroenie i istoriya kotloviny` Onezhskogo ozera // Tr. In-ta geologii KF AN SSSR. 1971. Vy`p. 7. 74 s. (in Russian)
12. Dauval`ter V.A Il`yashuk B.P. Usloviya obrazovaniya zhelezo-margancevy`x konkretov v donny`x otlozheniyax ozer v predelax Baltijskogo kristallicheskogo shhita // Geoximiya. 2007. №6. S. 680–684. (in Russian)
13. Demidov I.N. Degradaciya pozdnevaldajskogo oledeneniya v bassejne Onezhskogo ozera // Geologiya i polezny`e iskopaemy`e Karelii. 2005. Vy`p. 8. S. 134–142.
14. Efremova T.V., Pl`shin N.I. Formirovanie vertikal`noj termicheskoj struktury` ozer severo-zapada Rossii i Finlyandii // Vodny`e resursy`. 2003, t.30, №6. S. 696–706. (in Russian)

15. Ignat'eva N.V. Rol' donnyh otlozhenij v krugovorote fosfora v ozernoj ekosisteme // Ladozhskoe ozero — proshloe, nastoyashchee, budushchee. SPb.: Nauka, 2002, S. 148–156. (in Russian)
16. Kolodyazhny'j S.Yu. Strukturno-kinematicheskaya e`volyuciya yugo-vostochnoj chasti Baltijskogo shhita v paleoproterozoe. Tr. GINa. Vy`p. 572. M.: GEOS. 2006. 332 s (in Russian)
17. Lozovik P.A., Efremenko N.A. Analiticheskie, kineticheskie i raschetny`e metody` v gidroximicheskoy praktike / Spb.: Nestor-Istoriya, 2017. 272 s. (in Russian)
18. Ozera Karelii. Spravochnik. / Pod red. N.N.Filatova, V.I.Kuxareva. Petrozavodsk, KarNCz RAN, 2013. 464 s. (in Russian)
19. Onezhskaya paleoproterozojskaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i minerageniya) / Otv. red. L. V. Glushanin, N.V. Sharov, V.V. Shhipczov. Petrozavodsk: Izd.-vo KarNCz RAN, 2011. 431 s (in Russian)
20. Pal'shin N.I., Efremova T.V., Potaxin M.S. Vliyanie morfometricheskix xarakteristik i geograficheskoy zonal`nosti na termicheskuyu stratifikaciyu ozer //Vodny`e resursy` 2008, t.35, №2. S. 202-209. (in Russian)
21. Rukovodstvo po ximicheskomu analizu poverxnostny`x vod sushi. Chast`1/pod.red. Boevoj L.V.. Rostov-na-Donu. NOK 2009. 1044 s. (in Russian)
22. Subetto D.A. Donny`e otlozheniya ozer: paleolimnologicheskie rekonstrukcii. SPb.: Izd.-vo: RGPU im. A.I.Gercena, 2009, 343 s. (in Russian)
23. Shelexova T.S., Vas`ko O.V., Demidov I.N. Paleoe`kologicheskie usloviya razvitiya severo-zapadnogo Prionezh`ya v pozdnelednikov`e i golocene // Geologiya i polezny`e iskopaemy`e Karelii. 2005. Vy`p. 8. S. 149–157. (in Russian)
24. Belkina N.A. Chemical monitoring of sediments // Analytical and sampling methods for environmental monitoring in Lake Ladoga and other large lakes in Russia. Joensuu, 1999. №3, P. 18–21
25. Belkina N.A., Kulik N.V. The chemical composition of sediments as a criterion for assessing the state of lakes in the humid zone (on the example of the karelian lakes // Paleolimnology of Northern Eurasia: experience, methodology, current status: proceedings of 3rd International Conference. Kazan Kazan: Publishing House of Kazan University, 2018. P. 20–23.
26. Håkanson L. & Jansson M. Principles of lake sedimentology. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 316 p.
27. Saarnisto M. and Saarinen T. Deglaciation chronology of the Scandinavian Ice Sheet from the lake Onega basin to the Salpausselkä End-Moraine // Global and Planetary Change. 31. 2001. P. 387–405.
28. Strakhovenko, V., Subetto, D., Hang, T., Ovdina, E., Danilenko, I., Belkina, N., Potakhin, M., Zobkov, M. and Gurbich, V., Mineral and geochemical composition of the Onega ice lake sediments. BALTICA, 2018. 31(2), P. 165–172.
29. Tiit Hang, Viktor Gurbich, Dmitri Subetto, Vera Strakhovenko, Maksim Potakhin, Nataliya Belkina, Mikhail Zobkov A local clay-varve chronology of Onega Ice Lake, NW Russia // Quaternary international, 2019, 3. URL: <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.021>.

Поступила в редакцию 28.10.2019 г