

УДК 550.47

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЕМОВ НА ТЕРРИТОРИИ НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «КЕНОЗЕРСКИЙ»

К. В. Титова*, Н. М. Кокрятская

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н. П. Лаверова УрО РАН (пр-т Никольский, 20, Архангельск, Россия, 163020), *ksyu_sev@mail.ru

Исследованы донные отложения озер Масельгское, Пижихерье (бассейн Балтийского моря) и Лекшмозеро (бассейн Белого моря), отобранные в марте 2022 года. Результаты определения содержания железа в донных отложениях, полученные методами титриметрии и масс-спектрометрии, показали значительные количества этого элемента в осадках исследованных озер Масельгское и Пижихерье, которые обусловлены поступлением из почв водосбора, болот и внутриводоемными процессами. Высокие концентрации растворенного железа в водной толще оз. Масельгское также связаны с анаэробными процессами его восстановления в донных отложениях. Это подтверждается снижением концентраций реакционноспособного железа в поверхностных слоях осадков по сравнению с нижележащими, что отличает данный водоем от двух других исследованных озер. В осадках оз. Масельгское активнее, чем в отложениях других озер, протекал процесс сульфатредукции, что нашло отражение в содержании и распределении форм серы и железа. Данный факт обусловлен постепенной сменой мезотрофного статуса оз. Масельгское на эвтрофный, связанной с накоплением биогенных компонентов. Отложения озер Масельгское и Пижихерье содержали большее количество органического вещества и соединений серы по сравнению с оз. Лекшмозеро. Концентрации неорганических соединений углерода в осадках исследованных озер достигали нескольких процентов от сухого вещества отложений, что обусловлено преобладанием на водосборе балтийских озер известняков и мергелей, а в районе Лекшмозера – карбонатной морены. Вещественный (гранулометрический) состав донных отложений в оз. Масельгское связан как с изменением условий осадконакопления, так и с процессами эрозии озовой гряды – Беломоро-Балтийского водораздела.

Ключевые слова: Архангельская область; национальный парк «Кенозерский»; пресноводные озера; донные отложения; соединения серы и железа

Для цитирования: Титова К. В., Кокрятская Н. М. Биогеохимические процессы в донных отложениях водоемов на территории национального парка «Кенозерский» // Труды Карельского научного центра РАН. 2024. № 5. С. 28–44. doi: 10.17076/lim1917

Финансирование. Исследование выполнено в рамках госзадания ФИЦКИА УрО РАН.

K. V. Titova*, N. M. Kokryatskaya. BIOGEOCHEMICAL PROCESSES IN SEDIMENTS OF LAKES IN THE KENOZERSKY NATIONAL PARK

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (20 Nikolsky Ave., 163020 Arkhangelsk, Russia), *ksyu_sev@mail.ru

We studied the sediments of lakes Maselgskoye, Pezhikherye (Baltic Sea basin) and Lyokshmozero (White Sea basin) sampled in March 2022. Measurements of iron content in bottom sediments by titrimetry and mass spectrometry revealed significant amounts of this element in the sediments of lakes Maselgskoe and Pezhikherye, which are due to leaching from soils of the catchment area, mires and intra-reservoir processes. The high concentrations of iron dissolved in the water column of Lake Maselgskoe are also associated with the processes of its anaerobic reduction in bottom sediments. This is confirmed by a decrease in the concentrations of reactive iron in the surface layers of sediments compared to the underlying layers, which distinguishes this reservoir from the other two lakes studied. The process of sulfate reduction in sediments of Lake Maselgskoe was more active than in sediments of the other two lakes, which was reflected in the content and distribution of various forms of sulfur and iron. This fact is associated with an ongoing gradual change of Lake Maselgskoe nutrient status from mesotrophic to eutrophic as a result of nutrient accumulation. Sediments of lakes Maselgskoye and Pezhikherye contained a larger amount of organic matter and sulfur compounds compared to Lake Lyokshmozero. The concentrations of inorganic carbon compounds in sediments of the studied lakes were up to several percent of the sediment dry matter, which is due to the predominance of limestones and marls in the catchment area of the Baltic lakes, and carbonaceous till in the Lyokshmozero area. The composition (particle-size distribution) of sediments in Lake Maselgskoe is associated both with changes in sedimentation conditions and with processes of erosion of the esker ridge – the White Sea-Baltic watershed.

Keywords: Arkhangelsk Region; Kenozersky National Park; freshwater lakes; lake sediments; sulfur and iron compounds

For citation: Titova K. V., Kokryatskaya N. M. Biogeochemical processes in sediments of lakes in the Kenozersky National Park. *Trudy Kareli'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2024. No. 5. P. 28–44. doi: 10.17076/lim1917

Funding. The study was carried out within state assignment to N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, UB RAS.

Введение

В современных условиях хозяйственной деятельности человека антропогенное воздействие на гидросферу стало сравнимым с естественными процессами в природе [Горюнова, 2006]. Природные процессы, приводящие к изменениям параметров воды, включают выветривание горных пород, суммарное испарение, выщелачивание из почвы, сток из-за гидрологических факторов и биологические процессы. Эти естественные процессы вызывают изменения pH и щелочности воды, а также загрузку фосфора, увеличение содержания фтора и высокие концентрации сульфатов. Преобразование водосборов, трансграничные потоки, атмосферные выпадения приводят к изменению геохимических циклов элементов в системе «водосбор – водоем», появлению токсичных компонентов в водной среде,

эвтрофированию. В настоящее время редко можно встретить водные объекты, не подверженные прямым или косвенным антропогенным изменениям [Хубларян и др., 2009].

В этой связи донные отложения (ДО) водоемов рассматриваются как носители информации об изменениях, имевших место на территории водосбора и в самом водоеме, как своеобразный архив данных о состоянии окружающей среды.

Формирование донных отложений озер происходит в результате сложного взаимодействия разнообразных природных процессов: климатических, гидрологических, физических, химических и биологических, протекающих во времени как на водосборной площади, так и в самом озере. История веществ, внесенных с водосбора, складывается в самом водоеме по крайней мере из четырех хорошо различимых процессов. Первым является разнос

поступающего с суши материала и его ассимиляция водоемом. Второй процесс состоит в дифференциации внесенных веществ, то есть в отделении их друг от друга. Это обуславливается частично простым механическим разделением вещества по размерам частиц и по удельному весу (механическая дифференциация); частично химическим осаждением некоторых веществ, тогда как другие удерживаются в растворе (химическая дифференциация); и частично непосредственным извлечением определенных соединений организмами (биологическая дифференциация). На границе водной массы и дна происходит фиксация в осадок падающих сверху отдифференцированных компонентов и смешение их друг с другом, а также с веществами, выделенными бентосом. Ход механической дифференциации и ее закономерности находятся в теснейшей связи с рельефом котловины водоема и характером его гидродинамического режима [Страхов, 1993].

Гранулометрический состав ДО озерных экосистем является одним из основных параметров, характеризующих типы осадков, а также дающих возможность судить о механизме процесса седиментации и динамике водной среды [Субетто и др., 2009].

Донные отложения отражают интегрированную во времени сумму антропогенного воздействия на аквальные системы. Многие загрязняющие вещества депонируются в них, поэтому их содержание в ДО может рассматриваться в качестве информативного показателя состояния поверхностных вод [Даувальтер, Кашулин, 2013].

Реабилитация водных объектов (то есть целенаправленные мероприятия по их восстановлению) может быть эффективной только в том случае, если она строится на базе детального исследования процессов, протекающих в них [Горюнова, 2006].

Северные территории России в пределах бассейнов Балтийского, Баренцева и Белого морей насыщены огромным количеством больших и малых озер [Румянцев и др., 2010]. Сохранение озер северных территорий является одной из важнейших экологических задач, так как водные экосистемы Севера чрезвычайно ранимы, поскольку имеют низкую способность к самоочищению. В Архангельской области насчитывается более 200 тыс. озер, составляющих примерно 2 % площади области, многие из которых традиционно используются местным населением для рыболовства и водоснабжения.

Небольшие озера, не подвергшиеся прямо-му загрязнению, могут использоваться в качестве индикаторов естественных геохимических

условий водообразования, а также глобальных и региональных потоков загрязнения воздуха и потепления климата [Moiseenko et al., 2013].

Органическому веществу (ОВ) принадлежит важная роль в водных экосистемах. Оно является активным участником биогеохимических процессов, пищевых цепей, химического переноса и взаимодействия. Поступающее ОВ двойного генезиса – автохтонное при значительной продуктивности водоема и в основном трудно-минерализуемое, аллохтонное вещество взвешей – подвергается лишь частичной деструкции в водной толще и, опускаясь, приводит к осадконакоплению. В результате деятельности некоторых групп микроорганизмов органические вещества в грунтах подвергаются минерализации. Интенсивность и направленность этого процесса зависит от уровня трофии и миктичности водоема, определяющих, в свою очередь, кислородный режим, окислительно-восстановительные условия в водоеме и обеспеченность среды акцепторами электронов [Дзюбан, 2007, 2013]. При хорошей аэрации водной толщи, сопровождающейся проникновением кислорода в придонные слои, наблюдается аэробная минерализация органического вещества, осуществляющаяся химическим и микробиологическим путями. В условиях стагнации в нижних слоях воды и донных отложениях создаются анаэробные условия, тогда ОВ подвергается деструкции определенными видами бентосного микробного сообщества – броодильщиками, сульфатредукторами и метаногенами. Конечными продуктами анаэробной минерализации органического вещества в бескислородных зонах водоемов являются CO_2 , CH_4 и H_2S .

Роль процесса сульфатредукции, развивающегося вследствие как естественных, так и антропогенных причин, возрастает при аккумуляции биогенных веществ в придонных слоях водной толщи, что благоприятно для активизации биогеохимических процессов [Матвеев и др., 1990]. Усиливающаяся при этом продукция ОВ приводит к расходу кислорода на его окисление и развитию гипоксии (исчерпанию кислорода), что способствует активизации анаэробных процессов, в частности сульфатредукции. Трансформация сульфатов при возникновении застойных явлений под действием сульфатредуцирующих бактерий приводит в конечном итоге к появлению в донных отложениях сероводорода. В результате его преобразования в ДО накапливаются различные по устойчивости соединения восстановленной серы, по соотношению которых можно судить об активности протекания процесса.

Целью работы являлось изучение поведения элементов биогеохимического цикла серы в донных отложениях водоемов Кенозерского национального парка.

Материалы и методы

Кенозерский национальный парк (НП «Кенозерский») находится в юго-западной части Архангельской области на стыке Плесецкого и Каргопольского административных районов, его западная граница проходит по границе с Республикой Карелия (<http://www.kenozero.ru/o-parke/materialy/obshchaya-informatsiya/>). Он имеет уникальное расположение на границе Балтийского кристаллического щита и Русской платформы. По величине водосборной площади 90 % территории района относится к бассейну Белого моря и лишь 10 % к бассейну Балтийского. Граница водораздела проходит по поросшей лесом гряде Масельга [Природное..., 2002].

Каждый этап геологической истории Земли наложил свой отпечаток на ландшафты парка: древние тектонические разломы обусловили рисунок гидрографической сети, определили форму и размещение озер, а в четвертичное время ледник и талые ледниковые воды сгладили рельеф, размывали и перераспределили осадочные породы. Под воздействием неоднократно наступавших и отступавших ледников и морей в межледниковые периоды сформировались могучие толщи разнообразных пород, перекрывшие кристаллический фундамент. По совокупности влияния рельефообразующих факторов на территории парка выделяются структурно-денудационный, аккумулятивный и эрозионно-аккумулятивный типы рельефа.

Структурно-денудационный рельеф характерен для карбонатного плато с минимальной мощностью четвертичных отложений. Плато представляет собой плоскую равнину, сложенную по поверхности преимущественно ледниковыми валунными суглинками и песками. По нему разбросаны скопления валунов – следы деятельности ледников, неоднократно в течение миллиона лет покрывавших территорию парка [Природное..., 2002].

Объектами нашего исследования выступили озера Каргопольского сектора НП «Кенозерский», где проходит граница раздела бассейнов Белого и Балтийского морей.

Водосборы озер Масельгское, Пежихерье и Лекшмозеро сложены каменноугольными известняками, мергелями. Все эти коренные породы сверху закрыты плащом рыхлых четвертичных отложений, представленных в рай-

оне Лекшмозера карбонатной мореной. Котловины озер имеют ледниково-тектоническое происхождение.

Описание объектов исследования, станций отбора проб приведено в работе [Титова и др., 2023]. Отбор проб воды осуществлялся послойно горизонтальным батометром равномерно по всему водному столбу (6 горизонтов). Глубоководные станции отбора образцов на оз. Масельгское, Пежихерье, Лекшмозеро обозначены как MG, PG, LG соответственно. Температура и содержание кислорода были измерены начиная подо льдом и до дна через 0,5 м с помощью портативного оксиметра HQ30D.99 Nach Lange с люминесцентным датчиком LDO.

Пробы болотной воды отбирались в болоте на водосборе оз. Масельгское (рядом с ним) пластиковой емкостью объемом 0,5 л.

Отбор почв осуществляли согласно ГОСТ [1984] почвенным буром с интервалом 20 см сотрудники (тогда ИЭПС) Н. А. Рубцова, К. В. Титова, Е. А. Вахрамеева.

Пробы донных отложений отбирались в марте 2022 года послойно с помощью прямоточной гравитационной трубки (Aquatic Research Instruments) с внутренним диаметром 50 мм, длиной 60 см, дискретность отбора проб 3–5 см (для выполнения геохимических анализов). Всего в 2022 году отобрано по две колонки ДО рядом друг с другом на каждом из озер: одна – для определения гранулометрического и элементного состава, другая – для остальных геохимических анализов. Максимальная глубина отбора составляла 46–56 см. Отложения незамедлительно упаковывались в полиэтиленовые пакеты с максимально возможным удалением из них воздуха с целью предотвращения окислительных процессов. Определение гранулометрического состава донных осадков проводили с дополнительной обработкой ультразвуком для механического диспергирования осадка [Heiri et al., 2001; МИ № 88-16365-010-2017]. Перед проведением анализа пробы естественной влажности подвергали замачиванию в дистиллированной воде и термической обработке (кипячению с дистиллированной водой). Далее на первом этапе методом мокрого просеивания определяли содержание песчаных фракций с размером частиц > 0,1 мм. Затем методом пипеточного анализа определяли содержание мелкоалевритовых фракций размером от 0,05 до 0,01 мм и пелитовых фракций с размером частиц от 0,01 до 0,005; от 0,005 до 0,001 и < 0,001 мм. Содержание крупноалевритовых фракций с размером частиц от 0,1 до 0,05 мм устанавливали расчетным путем. Расчет содержания фракций проводили

на абсолютно сухую навеску образца. Определение общего и органического углерода и азота выполняли методом сухого сжигания с последующим газохроматографическим разделением газовой смеси на C,H,N-анализаторе фирмы «Hewlett-Packard» [Гельман и др., 1987]. Разделение продуктов пиролиза проводили на медной колонке, заполненной Порапаком-Q, с последующим детектированием по теплопроводности. Расчет процентного содержания органического углерода и органического азота в анализируемой пробе осуществляли с использованием градуировочных коэффициентов стандартных образцов. Определение реакционноспособных форм железа (II и III) проводили после извлечения их из осадка 3,5 N серной кислотой [Соколов, 1980]. Железо Fe(II) определяли в аликвоте раствора титрованием $K_2Cr_2O_7$, железо Fe(III) – из другой аликвоты – титрованием $Na_2S_2O_3$ выделившегося I_2 после обработки KI. Содержание сульфидного железа рассчитывали по данным для сульфидной серы, исходя из формулы FeS; пиритное железо ($Fe_{\text{пирит}}$) – по содержанию пиритной серы. Содержание реакционноспособного железа ($Fe_{\text{реакц}}$) получали в результате сложения вышеперечисленных форм: $Fe_{\text{реакц}} = Fe(II) + Fe(III) + Fe_{\text{сульфид}} + Fe_{\text{пирит}}$. Определение различных форм серы проводили по методике, разработанной в лаборатории геохимии Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН [Волков, Жабина, 1980]. Методика предусматривает определение сульфидной, элементной, пиритной и органической форм серы из одной навески донных осадков. Серу кислоторастворимых сульфидов определяли, обрабатывая навеску донных отложений натуральной влажности разбавленной соляной кислотой с нагреванием до кипения и одновременной отдувкой инертным газом выделяющегося сероводорода. Окончание определения в зависимости от количества образующегося сероводорода йодометрическое или фотометрическое. Для определения сульфатной серы использовали фильтрат, полученный после определения сульфидной серы. Сульфаты осаждали в виде $BaSO_4$ и после прокаливании при 800–850 °C определяли гравиметрически. Далее осадок экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета. Для определения элементной серы аликвотную часть экстракта обрабатывали раствором $CrCl_2$, отгоняя инертным газом выделяющийся в результате реакции сероводород. Окончание определения фотометрическое в виде метиленового синего. В осадке после экстракции определяли пиритную серу после восстановления ее раствором $CrCl_2$ до H_2S , количество которого устанавливали

методом объемного йодометрического титрования. Оставшийся после определения пиритной серы осадок отмывали от ионов хрома, подвергали исчерпывающему окислению, переводя органическую серу в сульфат, количество которого определяли гравиметрически. Методом ICP-MS спектрометрии установлено содержание микроэлементов (Cr, V, Co, Ni, Bi, Sb, Tl, Cu, Zn, As, Cd, Pb). Для выявления вклада литогенного, антропогенного или биогенного источников вещества донных отложений был вычислен коэффициент обогащения (КО). Он рассчитывался как отношение: элемент к скандию в пробе / элемент к скандию в земной коре.

Результаты и обсуждение

Проведенные в 2022 году гидрохимические исследования показали, что все глубоководные станции исследованных нами озер были стратифицированы по содержанию кислорода (снижение от поверхности ко дну с появлением анаэробных условий). Во всех озерах распределение сульфатов в воде показывает некоторое снижение концентраций к придонным слоям, за исключением оз. Пежихерье. Для всех озер наблюдалось увеличение количества углерода от поверхностных слоев к придонным (в мг/л): от 5 до 9 (среднее содержание 4,50) – оз. Лекшмозеро, от 8 до 12 (9,48) – оз. Масельгское, от 9 до 12 (9,87) – оз. Пежихерье. Концентрации растворенного железа для всех озер в аэробной зоне были небольшими и не превышали 400 мкг/л, при этом в анаэробной зоне количество железа резко возрастало и практически на 100 % было представлено восстановленной его формой. Максимальное количество железа зафиксировано для придонного слоя оз. Масельгское – до 17 000 мкг/л. В оз. Пежихерье содержание железа в придонном слое достигало 5500 мкг/л. В оз. Лекшмозеро концентрация растворенного железа достигала значений 1250 мкг/л. По максимальному содержанию общего азота в зимний период (мкг/л) озера можно охарактеризовать по уровню трофности как α -мезотрофные (650–1300) – оз. Пежихерье (1100) и эвтрофные (1300–2600) – оз. Масельгское и Лекшмозеро (1500 и 1470). По усредненным значениям этого показателя озера относятся к мезотрофным водоемам [Титова и др., 2023].

Перед проведением анализов отобранные пробы донных отложений охарактеризованы визуально. Более однородными были осадки оз. Лекшмозеро, в оз. Масельгское состав сильно менялся по мере погружения в толщу.

Отложения оз. Масельгское от поверхности в глубь осадков изменялись от почти черного

ила с большой влажностью через переходный опесчаненный слой темно-коричневого ила до коричневого ила с меньшей влажностью. Примерно такое же изменение осадков отмечено и для оз. Пезихерье, исключением было отсутствие песка. В оз. Лекшмозеро отложения представляли собой темно-коричневый ил с серыми вкраплениями внутри.

Геохимические исследования начались с определения влажности осадков как показателя, который может зависеть от смены условий осадконакопления. Мы не приводим сравнения новых данных по ДО с ранее полученными, так как изменения показателей в них могут происходить не так быстро, как в водной толще.

Влажность является одним из наиболее важных параметров при исследовании донных отложений водоемов. Низкие значения обнаруживаются на мелководных участках, где в результате волновой деятельности часто доминирует крупнозернистый материал, и в акваториях водоемов, примыкающих к приустьевым участкам рек, где также откладывается главным образом крупнозернистый материал вследствие высокой скорости потока на этих участках. Наибольшие значения влажности характерны для глубоководных частей озера [Даувальтер, 2012].

Осадки исследуемых озер были обводнены, среднее значение влажности ДО (%) составляло: оз. Масельгское – 90,91 % (изменялось от поверхности в толщу отложений от 97,30 до 89,56 %), оз. Пезихерье – 92,21 % (изменялось от 97,26 до 89,74 %), оз. Лекшмозеро – 89,33 % (изменялось от 95,71 до 87,85 %). С увеличением

глубины донных отложений их влажность немного снижалась вследствие уплотнения под весом вышележащих слоев. Влажность связана с размером частиц и, следовательно, их сорбционной емкостью: пелитовые илы обладают наибольшей влажностью, песчаные и алевритовые осадки – меньшей. При проведении исследований мы отметили такую же зависимость гранулометрического состава отложений и их влажности. Отобранные отложения всех озер представлены в основном пелитовыми илами, что и обуславливает обводненность осадков. Наличие в большом количестве песчаной фракции в слое 21–24 см оз. Масельгское приводило к заметному снижению влажности осадков (рис. 1, а). Явно выраженного изменения гранулометрического состава не отмечено в отложениях озер Пезихерье и Лекшмозеро (рис. 1, б, в).

Как известно, поступление различных элементов в озеро возможно разными путями: выветриванием горных пород (железосодержащие минералы), из почв водосборных площадей, с атмосферными осадками и грунтовыми (подземными) водами [Мартынова, 2010]. В свою очередь, почвы первоначально «наследуют» минеральный состав горных пород. Со временем в результате физических, химических и биологических процессов происходит поэтапное почвообразование. На его протекание влияют климат, почвообразующие породы, рельеф местности и др. Для изучения влияния водосбора на воду и донные отложения исследуемых озер нами летом 2009 г. были отобраны почвы (рис. 2; табл. 1) и болотная вода.

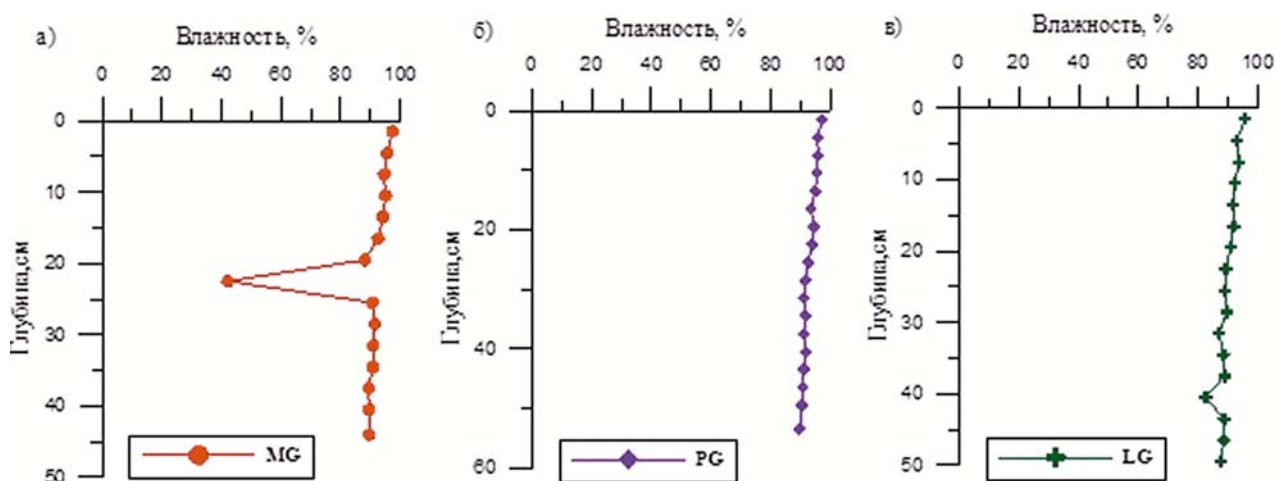


Рис. 1. Изменение влажности донных осадков озер. Здесь и на рис. 3–6: а) Масельгское; б) Пезихерье; в) Лекшмозеро
 Fig. 1. Changes in the humidity of lake bottom sediments. Here and in Fig. 3–6: а) Masel'skoe; б) Pezhikherie; в) Lyokshmozero

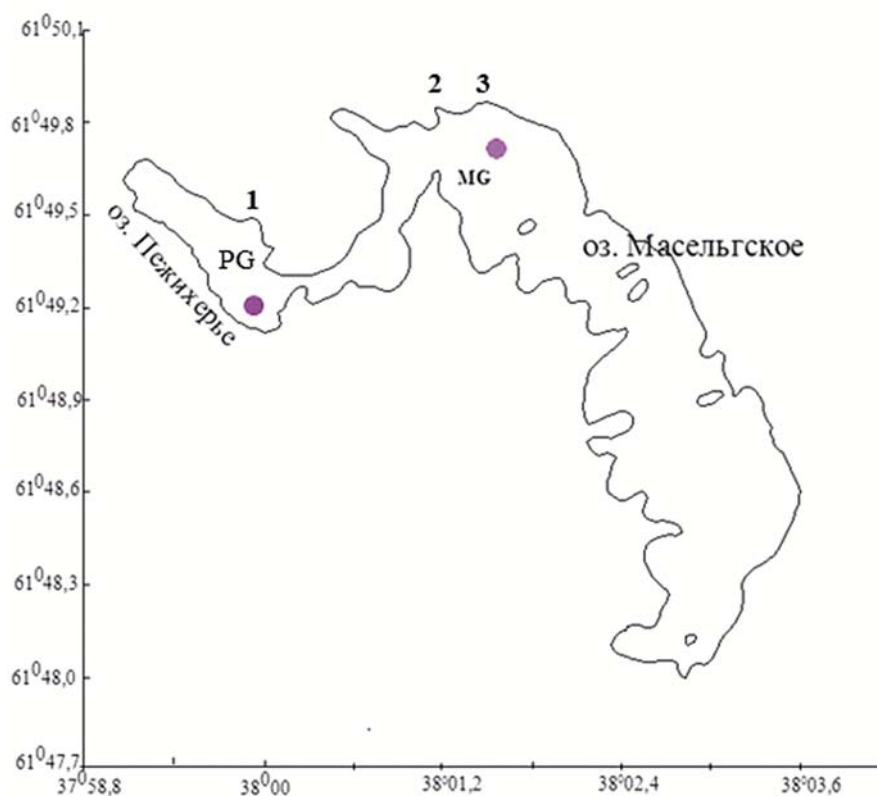


Рис. 2. Отбор проб почв на водосборе оз. Масельгское и Пежихерье.

Участок 1: на территории бывшей деревни Гужово на берегу оз. Пежихерье (поле, заросшее травой); участок 2: в лесу на высоком берегу оз. Масельгское в северной части (лес первичный, преимущественно сосновый, на почве беломошник); участок 3: бывшая деревня Масельга между оз. Масельгское и Синее, на этом участке или рядом до 70-х годов была конюшня. Участок расположен в низине, выше лес, преимущественно сосновый; участок 4 (на карте не представлен): на берегу Саргозера – поле, заросшее травой, рядом заросли молодых лиственных деревьев (вторичный лес)

Fig. 2. Soil sampling in the catchment of Lakes Maselgskoe and Pezhikherie.

Plot 1: on the territory of the former village of Guzhovo on the shore of Lake Pezhikherie (a grassed field); plot 2: in the forest on the high shore of Lake Maselgskoe in the northern part (primary forest, mainly pine, white moss cover); plot 3: the former village of Maselga between Lakes Maselgskoe and Sinye, on this plot or nearby there was a stable until the 70s. The plot is located in a lowland, with a mostly pine forest above; plot 4 (not shown on the map): on the shore of Sargozero there is a grassed field, nearby there are thickets of young deciduous trees (secondary forest)

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в пробах было незначительным, а азот ($N_{\text{орг}}$) практически отсутствовал (менее 0,01 %). Наибольшее количество $C_{\text{орг}}$ отмечено для верхних горизонтов с растительными остатками или травой. В каждом последующем горизонте его содержание снижалось (табл. 1).

Образцы, отобранные на водосборе оз. Масельгское, представлены песком от светло-желтого до охристого оттенка с древесными остатками и мелкими камешками. Рыжий цвет почв может указывать на наличие соединений железа (III) и на аэрируемость этих песчаных почв, так как оглеенные почвы имеют холодные сизоватые цвета. Содержание реакционноспо-

собного (подвижного) железа изменялось в почвах участка 1 от 270 до 500 мг/кг, участков 2 и 3 – от 1000 до 1400 мг/кг, участка 4 – от 200 до 570 мг/кг. Для сравнения: тот же показатель в поверхностном слое незагрязненных почв вблизи г. Архангельска, также расположенного в зоне средней тайги, составляет от 100 до 500 мг/кг при усредненном значении для природных почв 186 мкг/кг в этом районе [Евдокимова и др., 2012]. То есть запасы наиболее активной формы железа в почвах исследуемого нами водосбора в несколько раз больше, чем в почвах других территорий той же климатической зоны. Возможно, это является одной из причин высокого количества железа в ДО

Таблица 1. Характеристика отобранных проб почв

Table 1. Characteristics of the soil samples

Участок Plot	Горизонт, см Horizon, cm	pH	Степень кислотности Acidity level	C _{орг}	N _{орг}	Уровень содержания органического вещества Organic matter level
1	0–20	6,58	нейтральная neutral	2,34	0,13	низкий low
	20–40	6,73		3,09	0,14	низкий low
	40–60	6,73		1,51	0,03	очень низкий very low
	60–80	6,83		1,41	0,01	
	80–100	7,02		0,15	0	
2	0–20	5,06	кислая acidic	1,11	0	очень низкий very low
	20–40	5,20	слабокислая slightly acidic	0,93	0	
	40–60	5,41		0,67	0	
	60–80	5,44		0,49	0	
3	0–20	6,54	нейтральная neutral	0,95	0	очень низкий very low
	20–40	6,36	слабокислая slightly acidic	0,72	0	
	40–60	6,37		-	-	
	60–80	6,32		-	-	
	80–90	6,12		-	-	
4	0–20	7,04	нейтральная neutral	2,89	0	низкий low
	20–40	6,90		1,14	0	очень низкий very low
	40–60	7,14		0,91	0	
	60–80	7,08		0,57	0	
	80–90	6,92		0,43	0	

Примечание. «-» – нет данных.

Note. «-» – no data.

оз. Масельгское, а также довольно значимой величины растворенного железа в болотной воде – 12 мг/л. Для сравнения: концентрация железа в воде озер Карелии – от 0,03 до 3,2 мг/л [Лозовик и др., 2006]; в карельских марциальных водах содержание этого элемента – от 14 до 106 мг/л [Токарев и др., 2015].

В связи с почвенным подзолообразовательным процессом, распространенным, например, в соседней Карелии, во время которого вымываемые из почв железо и алюминий поступают в озера в виде гидрокарбоната, сульфата и сульфидов железа, железа с органическими кислотами и в форме гидрозоль оксида железа и алюминия, в озерах и болотах образуются руды. В озерной воде под действием грибов, бактерий и низших водорослей происходит распад гидрокарбонатов, выпадение нерастворимого гидроксида железа и коагуляция гидрозоль в гели, а из сульфатов и сульфидов железа выделяется гидрат оксида железа. При этих процессах отлагается озерная руда – лимонит ($Fe_2O_3 \times H_2O$) с примесью фосфора, марганца и минеральных зерен. Озерная железная руда представляет собой скопление бурого железняка – лимонита в виде шариков, лепешек, монет. Встречается в рассеянном состоянии в песках, сапропелях и

других донных осадках. Озерные руды в Карелии распространены весьма широко и с начала XVIII века использовались в металлургической промышленности (г. Петрозаводск) [Шелехова и др., 2020]. Болотная руда образуется путем отложения бурого железняка (лимонита) на дне болот в виде конкреций (бобовин), твердых корок и слоев. Болотные железные руды накапливаются за счет соединений железа, растворенных в грунтовых водах. В восстановительной среде торфяника железо выпадает в осадок в виде карбоната (сидерита), который, окисляясь кислородом воздуха, переходит в оксиды и гидроксиды. Болотные железные руды скапливаются, образуя залежи. Характерным признаком для всех месторождений и проявлений болотных и озерных железных руд является их залегание в прибрежной полосе озер и заболоченных водоемов шириной до 300 м с мощностью залежей 0,15–1 м под слоем торфа и почв от 1 до 5 м. В донных залежах они перекрыты илистым грунтом мощностью 0,3–0,5 м. Время образования этих руд относится к четвертичному периоду – к постледниковой эпохе [Кулешевич, Лавров, 2010; Кулешевич и др., 2010]. О наличии рудных залежей в районе исследования свидетельствует источник «О добыче железной руды в Хергозерском и Лекшмозерском

приходах: из журн. Каргоп. уездного зем. собр. от 27 сент. 1869 г.»: «В Хергозерском и Лекшмозерском приходах крестьяне до 1855 г. добывали железную руду в разных болотистых местах... В зимнее время – до 3000 пудов, из которых выделяли железа до 200 пудов...» [Тормосова, 2011; Кенозерье..., 2012].

Таким образом, показано, что для территории соседнего региона, сходного с районом данного исследования по климатическим и геологическим факторам, образование различного типа железных руд – довольно распространенное явление. Почвы и болота водосборной площади оз. Масельгское аналогично могли быть источником поступления значительного количества железа в данный водоем.

После оседания поступивших веществ на дно начинаются процессы приспособления неустойчивых компонентов к новым условиям существования, иначе – процессы диагенеза, при этом малоустойчивые соединения заменяются более стойкими [Страхов, 1993].

Как известно, железо вносит заметный вклад в общее содержание элементов в донных осадках и активно участвует в биогеохимических циклах осадконакопления, а также определяет поведение многих других соединений [Розанов и др., 2006]. Железо четко реагирует на изменения окислительно-восстановительных условий и подвержено разнонаправленным переходам в системе «вода – донные отложения». Но вследствие неоднородности по природе и форме поступающих соединений не все железо вовлекается в обменные процессы. В диагенетических процессах на границе «вода-донные отложения» и в толще отложений принимает участие реакционноспособная

(легкоподвижная) часть общей массы элементов твердой фазы, способная в определенных физико-химических условиях либо к полному растворению, либо к переходу в более растворимые формы. По используемой нами методике мы определяем железо растворимых в разбавленной кислоте карбонатов, фосфатов, гидроксидов и сульфидов, а также расчетным путем – железо в составе пирита [Сokolov, 1980].

Содержание реакционноспособного железа ($Fe_{\text{реакц}}$) в донных отложениях оз. Масельгское в среднем составляло 9,81 % (в расчете на сухое вещество), изменяясь от 0,77 до 14,57 %; в оз. Пижихерье – 2,86 %, от 1,64 до 12,29 %; в оз. Лекшмозеро – 2,98 %, от 1,56 до 5,73 % (рис. 3).

В осадках всех изученных озер отмечена тенденция уменьшения концентрации реакционноспособного железа по мере погружения в их толщу. В отложениях оз. Пижихерье и Лекшмозеро наибольшее содержание этого компонента зафиксировано в поверхностных слоях, а в оз. Масельгское поверхностные слои содержали такое же количество железа, как и на глубине 25–35 см, максимум приходился на 12–15 см от поверхности. В отличие от двух других водоемов в осадках оз. Масельгское минимум железа наблюдался не в толще отложений на глубине 46–56 см, а в горизонте 21–24 см, что связано с изменением гранулометрического состава.

Как видно из рис. 4, доминирующей формой реакционноспособного железа в отложениях всех озер являлась окисленная ($Fe(III)$), по мере погружения в толщу увеличивался вклад восстановленной формы железа ($Fe(II)$).

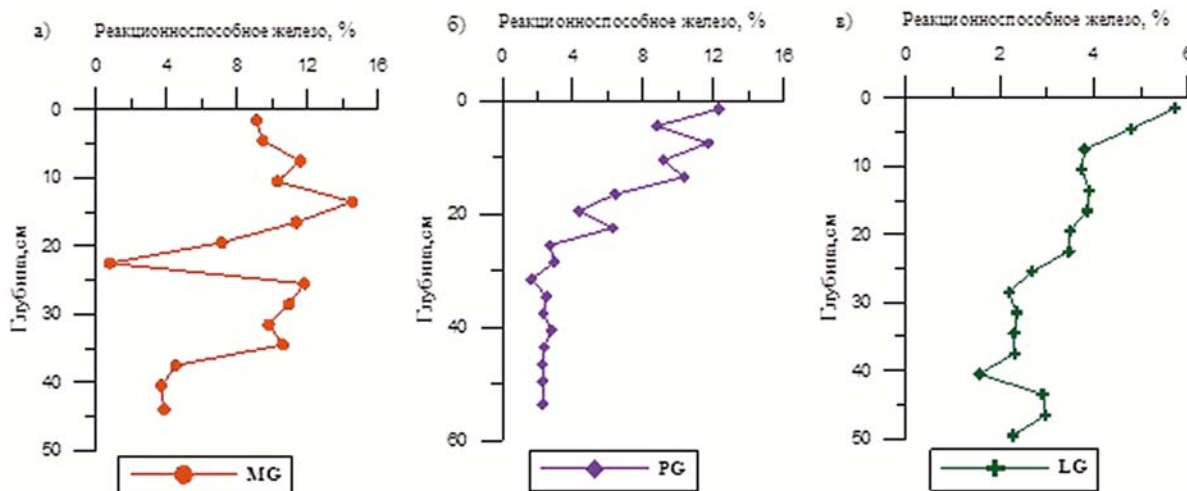


Рис. 3. Распределение содержания реакционноспособного железа в донных осадках озер

Fig. 3. Distribution of reactive iron content in bottom sediments of the lakes

В ДО оз. Масельгское (рис. 4, а) и Лекшмозеро (рис. 4, в) вклад восстановленной формы был больше по сравнению с осадками из оз. Пежихерье (рис. 4, б); в отложениях оз. Лекшмозеро ее величина достигала 60 %, в оз. Масельгское – 75 %.

Содержание железа также определено методами масс-спектрометрии в высушенных образцах донных отложений. Наибольшее значение этого показателя в ДО составляло: для оз. Масельгское – 6,65 %, оз. Пежихерье – 7,04 %, оз. Лекшмозеро – 3,92 %. Эти результаты подтвердили различие в содержании железа в оз. Масельгское/Пежихерье и Лекшмозеро. Различие в концентрациях железа, определенных двумя методами, связано с состоянием образцов – в первом случае анализировались пробы естественной влажности, во втором – высушенные образцы.

Для сравнения приведем содержание железа в донных отложениях различных водоемов Карелии: Онежское озеро – от 0,92 до 5,59 % [Белкина, Кулик, 2019]; Выгозерское водохранилище – от 1,00 до 9,7 % [Белкина и др., 2018]; Ладожское озеро (северная часть) – от 2,0 до 9,4 % [Белкина и др., 2015].

Общая сера включает в себя соединения восстановленной серы ($\Sigma\text{SH}_2\text{S}$) – продукты трансформации бактериального сероводорода, куда входят кислоторастворимые сульфиды (S^{2-}), элементная (S^0), пиритная ($\text{S}_{\text{пирит}}$) сера,

также сера в составе органических соединений ($\text{S}_{\text{орг}}$) [Остроумов, 1953] и остаточные сульфаты (SO_4^{2-}) [Волков, 1984].

Как видно из данных рис. 5, наибольшее количество соединений серы отмечено в отложениях оз. Пежихерье, но в среднем общее их содержание (в расчете на сухое вещество) составляло 0,61 % (от 0,39 до 2,63 %); наименьшее – в отложениях оз. Лекшмозеро – 0,23 % (от 0,18 до 0,46 %); в отложениях оз. Масельгское – 0,76 % (от 0,14 до 1,37 %). Наблюдалось уменьшение содержания соединений серы от поверхностных горизонтов отложений в их толщу.

Общее количество соединений восстановленной серы, обусловленное в основном протеканием сульфатредукции, в осадках оз. Масельгское изменялось от 0,07 до 0,58 %; в осадках оз. Пежихерье – от 0,27 до 1,12 %; в осадках оз. Лекшмозеро – от 0,09 до 0,22 % (рис. 5). Минимальное количество соединений серы в отложениях оз. Масельгское обусловлено также изменением гранулометрического состава.

Доминирующей среди форм восстановленной серы в ДО всех исследованных озер была органическая составляющая (от $\Sigma\text{SH}_2\text{S}$): оз. Масельгское – от 40 до 66 %, оз. Пежихерье – от 76 до 93 %, оз. Лекшмозеро – от 54 до 87 %.

Органическое вещество, поступающее различными путями с водосбора или продуцируемое в самом водоеме, в результате химических, микробиологических процессов подвергается

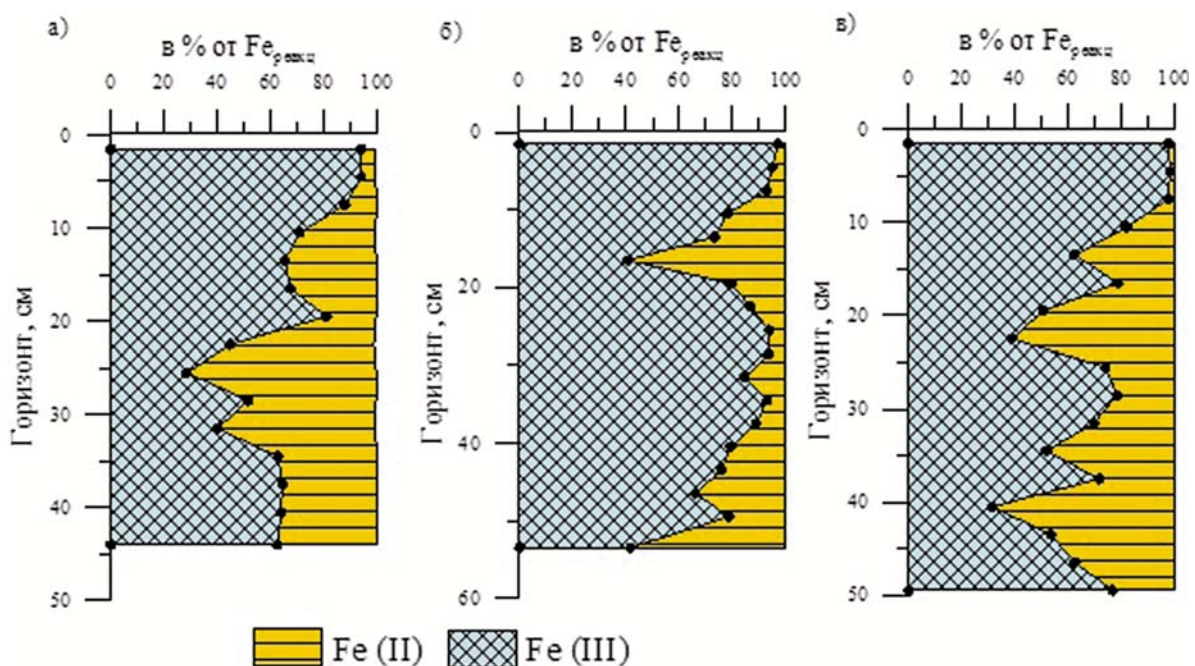


Рис. 4. Распределение форм реакционноспособного железа в донных осадках озер
Fig. 4. Distribution of forms of reactive iron in bottom sediments of the lakes

деструкции частично в водной толще озера, а в основном – в его донных отложениях. Таким образом, в ходе анализа ДО определяется еще не подвергшаяся деструкции часть органического вещества. Его содержание оценивалось по количеству органического углерода ($C_{орг}$). Остаточное количество ОВ было наибольшим в отложениях оз. Пижихерье, минимальным – в оз. Лекшмозеро (рис. 6). В среднем этот показатель (в расчете на сухое вещество) в отложениях оз. Масельское составлял 14,88 %; оз. Пе-

жихерье – 19,18 %; оз. Лекшмозеро – 9,93 %. Максимальные концентрации $C_{орг}$ выявлены в поверхностном слое ДО оз. Масельское/Пижихерье, которые по мере погружения в толщу осадков снижались, в оз. Лекшмозеро наблюдалась тенденция увеличения содержания органического вещества. Количество неорганического углерода в отложениях исследуемых озер было намного меньше органической составляющей: в оз. Масельское в среднем 1,21 % (в расчете на

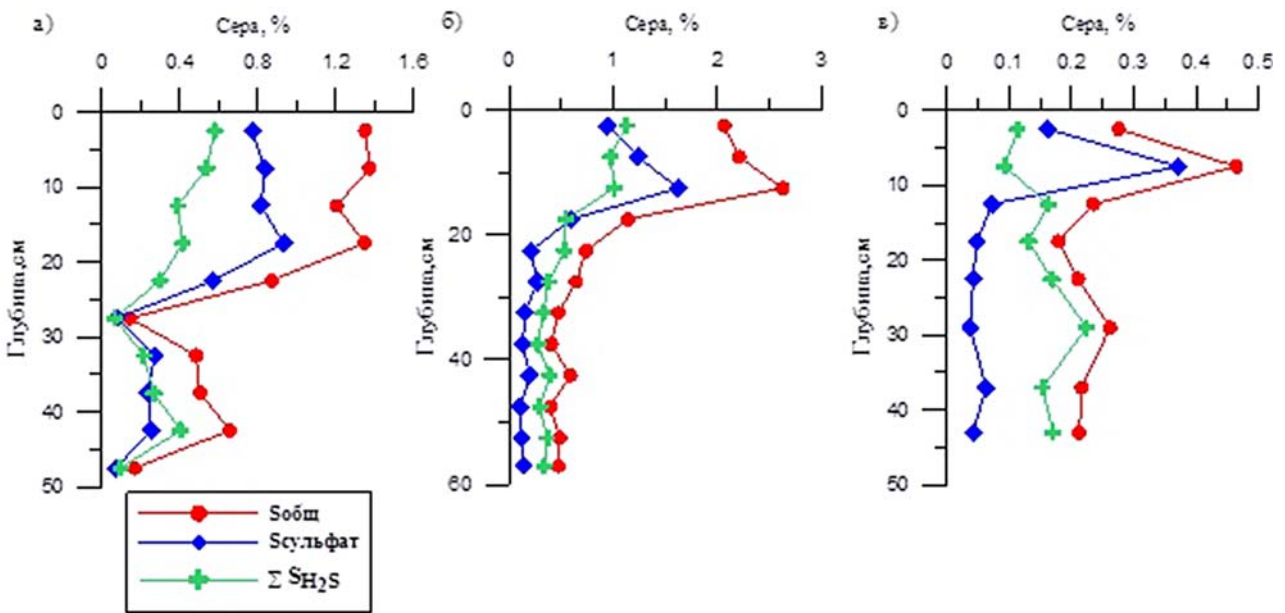


Рис. 5. Распределение содержания соединений серы в донных осадках озер

Fig. 5. Distribution of the content of sulfur compounds in bottom sediments of the lakes

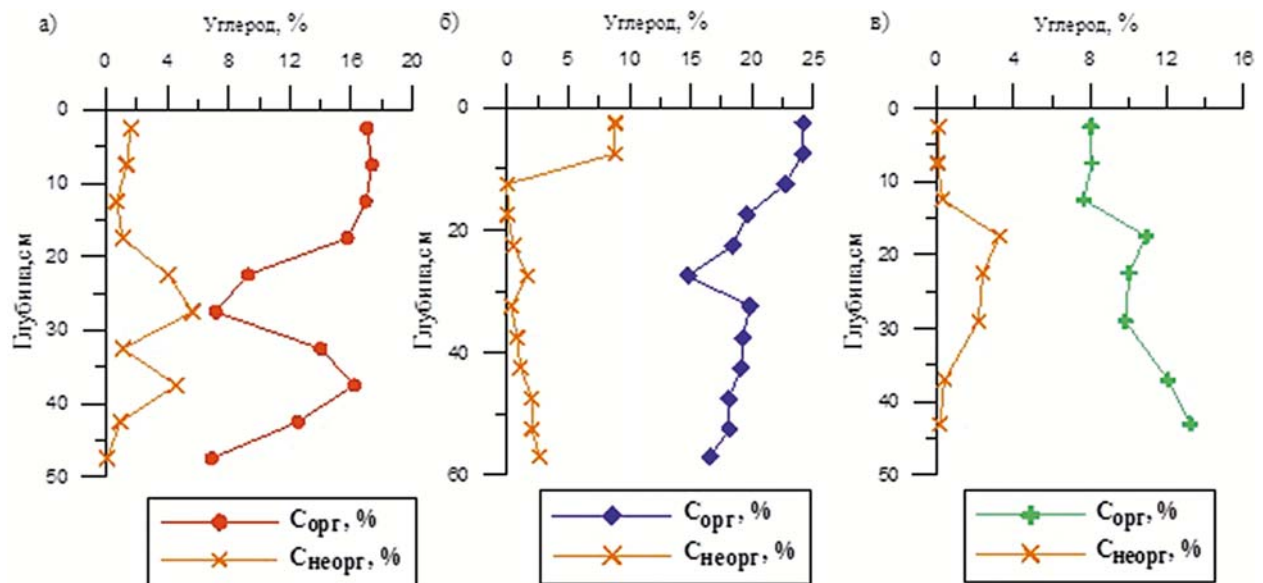


Рис. 6. Распределение содержания углерода в донных осадках озер

Fig. 6. Distribution of carbon content in bottom sediments of the lakes

Таблица 2. Содержание микроэлементов в донных отложениях
Table 2. Microelement content in bottom sediments

Озеро Lake	Масельгское Maselgskoe										Лекшмозеро Lyokshmozero			Пежихерье Pezhikherte									
	0-3	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30	30-33	33-36	36-39	39-42	42-44	44-46.5	0-3	12-15	36-39	45-50.5	0-3	15-18	24-27	51-56
Горизонт, см Horizon, cm	0,21	0,21	0,21	0,23	0,27	0,15	0,21	0,19	0,14	0,14	0,13	0,12	0,11	0,12	0,14	0,33	0,17	0,09	0,09	0,58	0,67	0,42	0,10
Элемент Element	12,7	13,3	14,4	14,5	19,0	7,4	15,4	16,6	9,1	8,4	7,5	7,1	7,2	7,7	8,3	8,0	7,0	5,3	5,8	20,1	14,1	6,9	5,3
	% масс % mass																						
	мкг/г µg/g																						
Sc	6,1	5,2	5,1	5,5	4,5	5,3	5,5	6,4	8,5	8,1	7,8	8,4	8,5	8,7	7,1	6,4	7,1	8,6	7,9	5,5	5,3	7,4	8,8
V	79,4	71,4	69,8	62,7	58,0	43,8	57,6	70,7	71,5	66,6	72,3	67,0	73,1	68,1	66,8	63,6	69,5	66,1	71,8	76,7	68,0	74,5	74,6
Cr	51,9	44,4	44,3	45,7	38,8	44,8	47,2	57,9	67,7	67,1	68,2	71,0	69,4	68,5	64,6	55,7	58,9	66,9	67,9	45,8	44,7	59,2	69,9
Co	9,4	8,1	8,6	9,6	11,0	10,0	15,4	20,2	19,4	13,7	10,7	11,2	11,5	12,0	10,6	9,5	10,7	11,4	11,4	14,1	19,1	14,5	10,3
Ni	29,4	26,7	26,2	27,3	21,2	18,4	24,3	29,1	31,9	30,4	30,7	32,1	33,5	31,0	28,3	30,7	33,1	33,3	35,0	25,7	26,0	28,5	32,3
Cu	23,1	20,5	17,9	27,8	9,2	9,8	10,6	12,9	28,0	31,1	25,9	31,2	28,4	33,3	24,2	17	20,2	22,6	20,6	13,9	19,1	25,2	35,1
Zn	122	117	118	135	133	78,0	116	133	148	148	150	143	155	153	135	132	135	81,2	103	119	208	166	145,4
As	8,4	10,3	12,9	12,5	15,6	4,5	7,4	5,4	6,0	6,6	5,8	4,4	6,3	5,1	5,8	5,3	45,0	12,9	19,5	18,7	10,9	6,4	4,1
Cd	0,50	0,60	0,65	0,78	0,91	0,40	0,53	0,50	0,59	0,61	0,62	0,55	0,60	0,59	0,63	0,57	0,73	0,31	0,32	0,48	1,4	0,79	0,68
Pb	0,32	0,29	0,33	0,30	0,35	0,30	0,29	0,32	0,31	0,25	0,31	0,26	0,32	0,23	0,27	0,32	0,39	0,31	0,35	0,33	0,47	0,37	0,30
Bi	40,1	44,2	56,1	54,4	69,6	22,7	27,7	24,6	24,6	22,9	15,7	10,8	15,9	15,5	25,8	27,9	40,2	12,0	13,3	27,2	95,0	30,3	14,0
	0,35	0,33	0,40	0,39	0,48	0,17	0,23	0,21	0,23	0,22	0,20	0,18	0,21	0,19	0,21	0,23	0,29	0,14	0,14	0,28	0,63	0,26	0,20

сухое вещество), оз. Пежихерье – 1,39 %, оз. Лекшмозеро – 0,34 %.

На основании балансовых уравнений расхода органического вещества [Страхов, 1976], согласно которым на восстановление 1 % ΣSH_2S требуется 0,75 % $C_{орг}$, а на восстановление 1 % Fe(III) – 0,05 % $C_{орг}$ получены данные по расходу органического углерода на восстановление этих элементов в донных осадках исследуемых озер.

В среднем в донных отложениях оз. Масельгское на восстановление серы было затрачено 0,26 % органического вещества, на восстановление железа – 0,10 %, суммарно – 0,36 %; в донных отложениях оз. Пежихерье – 0,28 и 0,05 % соответственно, суммарно – 0,33 %; в донных отложениях оз. Лекшмозеро – 0,12 и 0,06 % соответственно, суммарно – 0,18 %. Таким образом, в осадках всех озер больше органического углерода было затрачено в ходе протекания сульфатредукции нежели при восстановлении железа.

На неурбанизированных территориях основным фактором накопления тяжелых металлов в донных отложениях озер служит дальний перенос [Vinogradova et al., 2017]. Согласно многочисленным исследованиям, к основным агентам дальнего переноса можно причислить Pb, Cd, Tl, Sb, Bi, Zn, Cu [Шелехова и др., 2020]. Нормирование к скандию позволяет выявлять аномалии в распределении химических элементов, вызванные антропогенным или природным воздействием на объекты окружающей среды [Водяницкий, 2008; Даувальтер, 2012]. Элементы, для которых коэффициент обогащения (КО) не превышает 3, имеют преимущественно терригенный источник, близкий по составу к земной коре. Элементы, для которых КО превышает 3, имеют какой-либо дополнительный источник. При этом коэффициент обогащения менее 10 говорит о незначительном дополнительном привносе вещества [Rudnik et al., 2003; Шевченко и др., 2017].

Рассчитанные значения коэффициента обогащения донных отложений превышали нормативные величины по КО для железа и марганца в оз. Масельгское и Пежихерье до глубины отложений 18 см, что являлось еще одним подтверждением значительного содержания железа в осадках этих водоемов. В осадках оз. Лекшмозеро КО по железу и марганцу были небольшими.

В отложениях всех исследованных озер обнаружены микроэлементы, которые

поступают в результате глобального переноса (табл. 2).

Ни в одном образце ДО изученных водоемов концентрации Cr, V, Tl, Co, Ni, Cu не превышали установленные нормативы по КО, но существенен вклад Cd, Pb. В осадках всех исследованных озер был незначительно повышен КО для Zn, Bi, Sb. Поверхностные слои отложений оз. Лекшмозеро отличались значимым привнесом As в этот водоем. Если для сравнения использовать фоновые концентрации (в мг/кг) химических элементов в донных отложениях малых озер южной части Республики Карелия (73–76 образцов), в частности Cd (от 0,08 до 1,71) и Pb (от 0,7 до 21,3) [Шелехова и др., 2020], то по Cd во всех исследованных нами озерах эти величины не были превышены во всей толще ДО, за исключением одного характеристического горизонта; концентрации Pb в верхних слоях отмечены более высокие, чем в осадках озер соседнего региона. Для отложений оз. Масельгское и Пежихерье реперным был горизонт 15–18 см, для оз. Лекшмозеро – 12–15 см. Принимая во внимание скорость осадконакопления в оз. Пежихерье для слоя 0–9,5 см 4,1 мм/год, а для слоя 9,5–16 см 0,1 мм/год [Шевченко и др., 2021], можно установить, что образование этих слоев произошло в период до 1000 лет назад. Судя по тому, что слой отложений с максимальными концентрациями загрязнителей в оз. Лекшмозеро находится выше, чем в двух других озерах, скорость осадконакопления в данном водоеме немного меньше. Это связано с большими глубиной (до 25 м) и площадью озера.

Заключение

Донные отложения трех исследованных озер НП «Кенозерский» представлены в основном пелитовыми илами, что и обуславливало их значительную влажность (до 98 %). С увеличением глубины ДО влажность немного снижалась вследствие уплотнения под весом вышележащих слоев. Наличие в большом количестве песчаной фракции в слое 21–24 см оз. Масельгское приводило к заметному снижению влажности осадков. Явно выраженного изменения гранулометрического состава не отмечено в отложениях озер Пежихерье и Лекшмозеро.

Остаточное количество ОВ (органического углерода) было наибольшим в отложениях оз. Пежихерье, минимальным – в оз. Лекшмозеро. В среднем этот показатель в отложениях оз. Масельгское составлял (в расчете на сухое вещество) 14,88 %; оз. Пежихерье – 19,18 %; оз. Лекшмозеро – 9,93 %. Максимальные

концентрации $C_{орг}$ выявлены в поверхностном слое ДО оз. Масельгское/Пежихерье, которые по мере погружения в толщу осадков снижались, в оз. Лекшмозеро наблюдалась тенденция увеличения содержания органического вещества.

Количество неорганического углерода в отложениях исследуемых озер было намного меньше органической составляющей: в оз. Масельгское в среднем 1,21 % (в расчете на сухое вещество), в оз. Пежихерье – 1,39 %, оз. Лекшмозеро – 0,34 %.

Общее количество соединений восстановленной серы, обусловленное в основном протеканием сульфатредукции, в осадках оз. Масельгское изменялось от 0,07 до 0,58 %; в осадках оз. Пежихерье – от 0,27 до 1,12 %; в осадках оз. Лекшмозеро – от 0,09 до 0,22 %. Доминирующей среди форм восстановленной серы в ДО всех исследованных озер была органическая составляющая (в % от ΣSH_2S): оз. Масельгское – от 40 до 66, оз. Пежихерье – от 76 до 93, оз. Лекшмозеро – от 54 до 87. В осадках всех трех изученных озер отмечена тенденция уменьшения концентрации реакционноспособного железа по мере погружения в их толщу. В отложениях оз. Пежихерье и Лекшмозеро наибольшее содержание этого компонента зафиксировано в поверхностных слоях, а в оз. Масельгское поверхностные слои содержали такое же количество железа, как и на глубине 25–35 см, максимум же приходился на 12–15 см от поверхности.

Обнаруженные концентрации железа в почвах и болотной воде водосборов озер Масельгское и Пежихерье обуславливают повышенное содержание этого компонента в донных отложениях данных водоемов. Озерное и болотное железорудное образование характерно для водно-болотных угодий соседней Карелии.

Рассчитанные значения коэффициента обогащения донных отложений микроэлементами превышали нормативные величины по железу и марганцу для оз. Масельгское и Пежихерье до глубины отложений 18 см, что является очередным подтверждением значительного содержания железа в ДО этих водоемов. В осадках оз. Лекшмозеро КО по железу и марганцу были небольшими.

В отложениях исследованных озер обнаружены микроэлементы, которые поступают в результате глобального переноса. Ни в одном из образцов ДО концентрации Cr, V, Tl, Co, Ni, Cu не превышали установленные нормативы по коэффициентам обогащения, но существенен вклад Cd, Pb. В осадках всех исследованных озер был незначительно повышен КО для Zn, Bi, Sb.

Поверхностные слои отложений оз. Лекшмозеро отличались значимым привносом As в этот водоем. По абсолютному содержанию Cd во всех озерах эти величины не были превышены во всей толще, за исключением одного характеристического горизонта, но в верхних слоях отмечены более высокие, чем в осадках озер соседнего региона, концентрации Pb. Для отложений оз. Масельгское и Пижихерье реперным был горизонт 15–18 см, для оз. Лекшмозеро – 12–15 см.

Авторы благодарят руководителя национального парка «Кенозерский» Елену Флегонтовну Шатковскую за возможность проведения исследований и пользования ресурсами парка, а также его сотрудников А. В. Брагина, К. С. Воробьева, Е. Маринина за помощь в экспедиционных работах, Р. Б. Ивахнову за определение углерода в донных отложениях.

Литература

- Белкина Н. А., Ефременко Н. А., Кулик Н. В. Особенности миграции, трансформации и накопления железа в Выгозерском водохранилище // Водные ресурсы. 2018. Т. 45, № 5. С. 505–513. doi: 10.1134/S0321059618050036
- Белкина Н. А., Кулик Н. В. Современные донные отложения Петрозаводской губы Онежского озера // Международный журнал прикладных наук и технологий «Integral». 2019. № 1. С. 84–97. doi: 10.24411/2658-3569-2020-10003
- Белкина Н. А., Субетто Д. А., Ефременко Н. А., Потахин М. С., Кулик Н. В. Химический состав донных отложений северной части Ладожского озера как показатель многолетней изменчивости экосистемы водоема // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 9. С. 53–61. doi: 10.17076/lim51
- Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН, 2008. 164 с.
- Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.
- Волков И. И., Жабина Н. Н. Методы определения различных соединений серы в морских осадках // Химический анализ морских осадков / Под ред. Э. А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 5–27.
- Гельман Н. Э., Терентьева Н. А., Шанина Т. М. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. 296 с.
- Горюнова С. В. Закономерности процесса антропогенной деградации водных объектов: Дис. ... докт. биол. наук. М., 2006. 388 с.
- ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Государственный комитет СССР по стандартам. М., 1986. 8 с. (в настоящее время не действует).
- Даувальтер В. А. Геоэкология донных отложений. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
- Даувальтер В. А., Кашулин Н. А. Долговременные изменения химического состава донных отложений озера Имандра в зоне влияния стоков Кольской атомной электростанции // Труды Кольского научного центра РАН. 2013. Вып. № 3(16). С. 6–35.
- Дзюбан А. Н. Деструкция органического вещества и цикл метана в донных отложениях внутренних водоемов: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. СПб., 2007. 50 с.
- Дзюбан А. Н. Функционирование микробных сообществ донных отложений водоемов как фактор формирования качества водной среды // Вода. Химия и экология. 2013. № 6. С. 57–62.
- Евдокимова В. П., Попова Л. Ф., Тюлева В. В., Бечина И. Н., Усачева Т. В. Особенности накопления железа и марганца в почвах городов архангельской промышленной агломерации // Вестник МГОУ. Серия Естественные науки. 2012. № 4. С. 99–104.
- Кенозерье: библиографический указатель / Сост. М. А. Смирнова; консультант М. Н. Мелютина. Архангельск, 2012. 238 с.
- Кулешевич Л. В., Лавров О. Б. Горные и рудные промыслы Карелии (историко-геологический туризм) // Роль туризма в модернизации экономики российских регионов: Сб. науч. статей по мат-лам междунар. науч.-практич. конф. (Петрозаводск-Кондопога, 8–10 июня 2010 г.). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. С. 278–280.
- Кулешевич Л. В., Ларькина Н. Ю., Инина И. С. Минералы железа в коллекции музея геологии докембрия: лимонитовые и гематитовые руды Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2010. Вып. 13. С. 131–139.
- Лозовик П. А., Шкиперова О. Ф., Зобков М. Б., Платонов А. В. Геохимические особенности поверхностных вод Карелии и их классификация по химическим показателям // Труды Карельского научного центра РАН. 2006. № 9. С. 130–143.
- Мартынова М. В. Формы нахождения соединений железа в пресноводных отложениях (аналитический обзор) // Водные ресурсы. Качество и охрана вод, экологические аспекты. 2010. Т. 37, № 4. С. 452–460.
- Матвеев А. А., Кучинскене А. А., Резников С. А. Об интенсивности процесса сульфатредукции в донных отложениях Ладожского озера // Гидрохимические материалы. Т. CVIII. Формирование гидрохимического и гидробиологического режима водных объектов и вынос химических веществ реками. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. С. 153–157.
- МИ № 88-16365-010-2017. Донные отложения водоемов. Определение гранулометрического состава ситовым и пипеточным методами: методика; введена 26.12.2017. Архангельск, 2017. 12 с.
- Остроумов Э. А. Метод определения форм восстановленной серы в отложениях Черного моря // Труды Ин-та океанологии АН СССР. 1953. Т. 7. С. 57–69.
- Розанов А. Г., Волков И. И., Кокрятская Н. М., Юдин М. В. Марганец и железо в Белом море: осадконакопление и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 5. С. 539–558.
- Румянцев В. А., Кудерский Л. А. Ладожское озеро: общая характеристика, экологическое состояние // Общество. Среда. Развитие (Terra Humana). 2010. № 1. С. 171–182.

Соколов В. С. Определение реакционноспособных форм железа и марганца в морских осадках // Химический анализ морских осадков / Под ред. Э. А. Остроумова. М.: Наука, 1980. С. 28–41.

Страхов Н. М. Избранные труды. Осадкообразование в современных водоемах. М.: Наука, 1993. 396 с.

Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 159 с.

Субетто Д. А. Донные отложения озер: Палеолимнологические реконструкции: Научная монография. СПб: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2009. 339 с.

Титова К. В., Кокрятская Н. М., Попов С. С., Морева О. Ю., Брагин А. В. Изучение процесса сульфатредукции в воде озер на территории национального парка «Кенозерский» // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 6. С. 53–65. doi: 10.17076/lim1744

Токарев И. В., Бородулина Г. С., Блаженникова И. В., Авраменко И. А. Условия формирования железистых минеральных вод по изотопно-геохимическим данным (курорт «Марциальные воды», Карелия) // Геохимия. 2015. № 1. С. 88–91. doi: 10.7868/S0016752514110090

Тормосова Н. И. Каргополье: история исчезнувших волостей. Каргополь: Каргопольский музей, 2011. 711 с.

Хубларян М. Г., Моисеенко Т. И. Качество воды // Вестник Российской академии наук. 2009. Т. 79, № 5. С. 404–410.

Шатковская Е. Ф., Торхов С. В., Тормосов Д. В., Синяговский С. А., Козыкин А. В., Болотов И. Н., Хохлова Т. Ю. Природное и культурное наследие Кенозерского национального парка: Сб. науч. ст. Петрозаводск: ПетроПресс, 2002. 175 с.

Шевченко В. П., Алиев Р. А., Кокрятская Н. М., Стародымова Д. П., Субетто Д. А., Травкина А. В., Чулаков А. В. Pb-210 и Cs-137 в донных осадках малых озер севера европейской части России // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Мат-лы VI Междунар. конф. В 2-х томах. Т. 1. Томск: ТПУ, 2021. С. 621–625.

Шевченко В. П., Любас А. А., Стародымова Д. П., Болотов И. Н., Аксенова О. В., Алиев Р. А., Гофоров М. Ю., Игловский С. А., Кокрятская Н. М. Особенности геохимии тяжелых металлов в донных осадках малых озер урочища Пымвашор (Большеземельская тундра) // Успехи современного естествознания. 2017. № 1. С. 105–110.

Шелехова Т. С., Слуковский З. И., Лаврова Н. Б. Методы исследования донных отложений озер Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2020. 111 с.

Heiri O., Lotter A., Lemeke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results // J. Paleolimnol. 2001. Vol. 25. P. 101–110. doi: 10.1023/A:1008119611481

Moiseenko T. I., Gashkina N. A., Dinu M. I., Kremleva T. A., Khoroshavin V. Yu. Aquatic geochemistry of small lakes: Effects of environment changes // Geochem. Int. 2013. Vol. 51. P. 1031–1148. doi: 10.1134/S0016702913130028

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust // Treatise Geochem. 2003. Vol. 3. P. 1–64. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4

Vinogradova A., Kotova E., Topchaya V. Atmospheric transport of heavy metals to regions of the North of the European territory of Russia // Geography and Natural Resources. 2017. No. 38(1). P. 78–85. doi: 10.1134/S1875372817010103

References

Belkina N. A., Efremenko N. A., Kulik N. V. Specifics of iron migration, transformation, and accumulation in the Vygozero reservoir. *Water Resources*. 2018;45(5): 738–745. doi: 10.1134/S0097807818050032

Belkina N. A., Kulik N. V. Modern bottom sediments in Petrozavodsk Bay of Lake Onego. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh nauk i tekhnologii «Integral» = International Journal of Applied Sciences and Technologies 'Integral'*. 2019;1:84–97. (In Russ.) doi: 10.24411/2658-3569-2020-10003

Belkina N. A., Subetto D. A., Efremenko N. A., Potakhin M. S., Kulik N. V. The chemical composition of bottom sediments in northern Lake Ladoga as an indicator of long-term variations in the lake ecosystem. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of Karelian Research Centre RAS*. 2015;9:53–61. (In Russ.) doi: 10.17076/lim51

Dauvalter V. A. Geoecology of bottom sediments. Murmansk: MSTU; 2012. 242 p. (In Russ.)

Dauvalter V. A., Kashulin N. A. Long-term changes in the chemical composition of the Lake Imandra sediments within the zone of waste water influence of the Kola Nuclear Power Plant. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN = Proceedings of the Kola Scientific Center RAS*. 2013;3(16):6–35. (In Russ.)

Dzyuban A. N. Destruction of organic matter and the methane cycle in bottom sediments of inland water bodies: Summary of DSc (Dr. of Biol.) thesis. St. Petersburg; 2007. 50 p. (In Russ.)

Dzyuban A. N. Functioning of microbial communities of bottom sediments as a factor of quality of the water ecosystem. *Voda. Khimiya i ekologiya = Water. Chemistry and Ecology*. 2013;57–62. (In Russ.)

Evdokimova V. P., Popova L. F., Tyuleva V. V., Bechina I. N., Usacheva T. V. Features of the accumulation of iron and manganese in the soils of the cities of the Arkhangelsk industrial agglomeration. *Vestnik MGOU. Seriya «Estestvennyye nauki» = Bulletin MSRU. Ser. Natural Sciences*. 2012;4:99–104. (In Russ.)

Gelman N. E., Terent'eva N. A., Shanina T. M. Methods of quantitative organic elemental microanalysis. Moscow: Khimiya; 1987. 296 p. (In Russ.)

Goryunova S. V. Patterns of the process of anthropogenic degradation of water bodies: DSc (Dr. of Biol.) thesis. Moscow; 2006. 388 p. (In Russ.)

GOST 17.4.4.02-84. Nature protection. Soils. Methods for sampling and preparation of soil for chemical, bacteriological, helminthological analysis. USSR State Committee for Standards, Moscow; 1986. 8 p. (currently not valid). (In Russ.)

Heiri O., Lotter A., Lemeke G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* 2001;25:101–110. doi: 10.1023/A:1008119611481

Khublaryan M. G., Moiseenko T. I. Water quality. *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2009;79(3): 230–236. doi: 10.1134/S1019331609030058

Kuleshevich L. V., Lar'kina N. Yu., Inina I. S. Iron minerals in the collection of the Museum of the Precambrian Geology: limonite and hematite ores of Karelia. *Geologiya i poleznye iskopaemye Karelii = Geology and Minerals of Karelia*. 2010;13:131–139. (In Russ.)

Kuleshevich L. V., Lavrov O. B. Mining and ore industries of Karelia (historical and geological tourism). *Rol' turizma v modernizatsii ekonomiki rossiiskikh regionov: Sb. nauch. statei po mater. mezhdunar. nauch.-praktich. konf. (Petrozavodsk - Kondopoga, 8–10 iyunya 2010 g.) = The role of tourism in the modernization of the economy of the Russian regions. Proceed. int. scientific and practical conf. (Petrozavodsk - Kondopoga, June 8–10, 2010)*. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2010. P. 278–280. (In Russ.)

Lozovik P. A., Shkiperova O. F., Zobkov M. B., Platonov A. V. Geochemical properties of Karelian surface water and their classification by chemical parameters. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of Karelian Research Centre RAS*. 2006;9: 130–143. (In Russ.)

Martynova M. V. Iron compound occurrence forms in freshwater deposits: Analytical review. *Water Resources*. 2010;37(4):488–496. doi: 10.1134/S0097807810040081

Matveev A. A., Kuchinskene A. A., Reznikov S. A. On the intensity of the sulfate reduction process in bottom sediments of Lake Ladoga. *Gidrokhimicheskie materialy. T. CVIII. Formirovanie gidrokhimicheskogo i gidrobiologicheskogo rezhima vodnykh ob'ektov i vynos khimicheskikh veshchestv rekami = Hydrochemical materials. Vol. CVIII. Formation of the hydrochemical and hydrobiological regime of water bodies and the removal of chemicals by rivers*. Leningrad: Gidrometeoizdat; 1990. P. 153–157. (In Russ.)

MI No. 88-16365-010-2017. Bottom sediments of reservoirs. Determination of particle size distribution using sieve and pipette methods: methodology: introduced 12.26.2017. Arkhangel'sk; 2017. 12 p. (In Russ.)

Moiseenko T. I., Gashkina N. A., Dinu M. I., Kremleva T. A., Khoroshavin V. Yu. Aquatic geochemistry of small lakes: Effects of environment changes. *Geochem. Int.* 2013;51:1031–1148. doi: 10.1134/S0016702913130028

Ostroumov E. A. Method for determining the forms of reduced sulfur in sediments of the Black Sea. *Trudy In-ta okeanologii AN SSSR = Proceedings of the Institute of Oceanology of the USSR Academy of Sciences*. 1953;7:57–69. (In Russ.)

Rozaev A. G., Volkov I. I., Kokryatskaya N. M., Yudin M. V. Manganese and iron in the White Sea: sedimentation and diagenesis. *Litologiya i poleznye iskopaemye = Lithology and Minerals*. 2006;5:539–558. (In Russ.)

Rudnick R. L., Gao S. Composition of the continental crust. *Treatise Geochem*. 2003;3:1–64. doi: 10.1016/B0-08-043751-6/03016-4

Rumyantsev V. A., Kudersky L. A. Lake Ladoga: general characteristics, ecological state. *Obshchestvo. Sreda. Razvitiye (Terra Humana) = Society. Environment. Development (Terra Humana)*. 2010;1:171–182. (In Russ.)

Shatkovskaya E. F., Torkhov S. V., Tormosov D. V., Sinyagovskii S. A., Kozykin A. V., Bolotov I. N., Khokhlova T. Yu. Natural and cultural heritage of the Kenozersky

National Park: collected papers. Petrozavodsk: Petro-Press; 2002. 175 p. (In Russ.)

Shelekhova T. S., Slukovsky Z. I., Lavrova N. B. Methods for studying bottom sediments of lakes in Karelia. Petrozavodsk: KarRC RAS; 2020. 111 p. (In Russ.)

Shevchenko V. P., Aliev R. A., Kokryatskaya N. M., Starodymova D. P., Subetto D. A., Travkina A. V., Chupakov A. V. Pb-210 and Cs-137 in bottom sediments of small lakes in the north of the European part of Russia. *Radioaktivnost' i radioaktivnye elementy v srede obitaniya cheloveka: Mat-ly VI Mezhdunar. konf. = Radioactivity and radioactive elements in the human environment. Proceed. VI int. conference. Vol. 1. Tomsk: TPU; 2021. P. 621–625. (In Russ.)*

Shevchenko V. P., Lyubas A. A., Starodymova D. P., Bolotov I. N., Akseonova O. V., Aliev R. A., Gofarov M. Yu., Iglovsky S. A., Kokryatskaya N. M. Features of the geochemistry of heavy metals in bottom sediments of small lakes in the Pymvashor tract (Bolshezemelskaya tundra). *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya = Advances in Modern Natural Science*. 2017;1:105–110. (In Russ.)

Smirnova M. A. (comp.), Melyutina M. N. (consult.). Kenozerye: a bibliographic index. Arkhangel'sk; 2012. 238 p. (In Russ.)

Sokolov V. S. Determination of reactive forms of iron and manganese in marine sediments. *Khimicheskii analiz morskikh osadkov = Chemical analysis of marine sediments*. Moscow: Nauka; 1980. P. 28–41. (In Russ.)

Strakhov N. M. Issues of geochemistry of modern oceanic lithogenesis. Moscow: Nauka; 1976. 159 p. (In Russ.)

Strakhov N. M. Selected works. Sedimentation in current reservoirs. Moscow: Nauka; 1993. 396 p. (In Russ.)

Subetto D. A. Bottom sediments of lakes: Paleolimnological reconstructions: Scientific monograph. St. Petersburg: RGPU im. A. I. Gertsena; 2009. 339 p. (In Russ.)

Titova K. V., Kokryatskaya N. M., Popov S. S., Moreva O. Yu., Bragin A. V. Studying the process of sulfate reduction in the water of lakes in the Kenozersky National Park. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of Karelian Research Centre RAS*. 2023;6:53–65. (In Russ.). doi: 10.17076/lim1744

Tokarev I. V., Borodulina G. S., Blazhennikova I. V., Avramenko I. A. Conditions for the formation of ferruginous mineral waters according to isotope-geochemical data (Marcial Waters resort, Karelia). *Geokhimiya = Geochemistry*. 2015;1:88–91. (In Russ.) doi: 10.7868/S0016752514110090

Tormosova N. I. Kargopolye: the history of the disappeared volosts. Kargopol': Kargopol'skii muzei; 2011. 711 p. (In Russ.)

Vinogradova A., Kotova E., Topchaya V. Atmospheric transport of heavy metals to regions of the North of the European territory of Russia. *Geography and Natural Resources*. 2017;38(1):78–85. doi: 10.1134/S1875372817010103

Vodyanitsky Yu. N. Heavy metals and metalloids in soils. Moscow: Pochvennyi institut im. V. V. Dokuchaeva RASKhN; 2008. 164 p. (In Russ.)

Volkov I. I. Geochemistry of sulfur in ocean sediments. Moscow: Nauka; 1984. 272 p. (In Russ.)

Volkov I. I., Zhabina N. N. Methods for determining various sulfur compounds in marine sediments. *Khimicheskii analiz morskikh osadkov = Chemical analysis of marine sediments*. Moscow: Nauka; 1980. P. 5–27. (In Russ.)

Поступила в редакцию / received: 17.05.2024; принята к публикации / accepted: 22.08.2024.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Титова Ксения Владимировна

канд. геогр. наук, старший научный сотрудник
лаборатории экоаналитических исследований

e-mail: ksyu_sev@mail.ru

Кокрятская Наталья Михайловна

канд. геол.- минер. наук, заведующая
лабораторией экоаналитических исследований

e-mail: nkokr@yandex.ru

CONTRIBUTORS:

Titova, Ksenia

Cand. Sci. (Geog.), Senior Researcher

Kokryatskaya, Natalia

Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Head of Laboratory