

УДК 556.555.6:556.114.7:547 (282.247.211)

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЕГО ТРАНСФОРМАЦИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОНЕЖСКОГО ОЗЕРА

**Н. А. Белкина**

*Институт водных проблем Севера Карельского научного центра РАН, Петрозаводск*

Рассчитан элементный состав органического вещества донных отложений и проанализированы его изменения по мере захоронения. Показана зональность процессов разложения органического вещества в донных отложениях по вертикали осадка. Предложен метод расчета количественных характеристик деструкции на основе профиля  $C_{\text{орг}}$

Ключевые слова: донные отложения; деструкция органического вещества; элементный состав.

### **N. A. Belkina. QUANTITATIVE AND QUALITATIVE COMPOSITION OF ORGANIC MATTER AND ITS TRANSFORMATION IN A SURFACE LAYER OF LAKE ONEGO SEDIMENTS**

The elemental composition of the organic matter of bottom sediments was calculated in the paper. Changes of quantitative and qualitative composition of organic matter in the course of its burial into sediments were analyzed. The paper shows zoning processes of organic matter decomposition in a sedimentary column. The rate of organic matter degradation was calculated on the basis of the profile of TOC.

Keywords: bottom sediments; degradation of organic matter; elemental composition.

### **Введение**

Климатические условия и большой объем водной массы Онежского озера, второго по величине водоема Европы, определяют невысокие скорости осадконакопления и преимущественно минеральный состав взвешенного вещества, оседающего на дно. Присутствие кислорода в придонных водах в течение всего года обеспечивает в поверхностном слое донных отложений (ДО) окислительные условия минерализации органических веществ (ОВ),

содержание которых в среднем не превышает 20 % от сухой массы осадка [Семенович, 1973; Белкина, 2011, 2014; Озера..., 2013].

Поступающие в донные отложения ОВ имеют разный генезис и разную степень трансформации. Процессы разложения ОВ продолжаются в ДО и протекают с участием организмов зообентоса, живущих в поверхностном слое, а также микроорганизмов, обитающих по всей вертикали осадочных накоплений. Распределение количественных и качественных характеристик ОВ по колонке ДО определяется

распределением бентических сообществ, участвующих в процессе деструкции ОВ [Hakanson, Jansson, 1983]. Процесс гумификации происходит по принципу естественного отбора: остаются самые устойчивые к биоразложению структуры [Орлов, 1974, 1990; Перминова, 2000]. Результатом окисления природных органических соединений на любой стадии является стохастическая смесь молекул полимеров, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Такие свойства гумуса, как нестихиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность, обусловили развитие иных методов и подходов к описанию ОВ, чем это принято в органической химии. Одной из важных характеристик природного ОВ является элементный состав (С, N, H, O), описание вариаций которого позволяет судить о качественном составе, выявить происхождение и степень его преобразованности [Скопинцев, 1979; Скопинцев, Гончарова, 1987].

Целью представленной работы является исследование количественного и качественного состава ОВ ДО и оценка скорости разложения ОВ на основе его концентрационного распределения в поверхностном слое ДО на примере Петрозаводской губы Онежского озера.

## Методы

Объектом исследования являются донные отложения Петрозаводской губы Онежского озера, площадь водной поверхности которой ~ 125 км<sup>2</sup>, что составляет 1,3 % площади водоема. Длина ее 19 км, средняя ширина 7 км, средняя глубина 18,2 м. Контуры берегов сравнительно плавные, рельеф дна характеризуется слабой расчлененностью. Залив характеризуется высокой проточностью, его воды формируются за счет смешения озерных (ультрапресные воды, обогащенные O<sub>2</sub>), речных (окрашенные гумусные воды низкого качества) и сточных вод Петрозаводского промцентра. Седиментационный режим губы зависит от водности года и гидрометеорологических условий, определяющих степень водообмена губы с озером, и интенсивности антропогенного воздействия [Литинская, 1965].

В марте 2015 г. в заливе (61°48'754" с. ш. 34°25'760" в. д.) с глубины 28 м пробоотборником Limnos был отобран поверхностный слой осадка мощностью 30 см. Колонка донных отложений делилась послойно, пробы паковались в пластиковые пакеты. На аналитической базе ИВПС КарНЦ РАН в осадках естественной влажности были определены pH (стеклянный

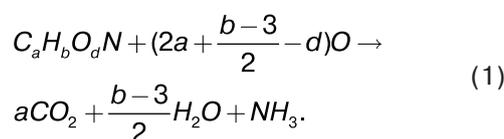
электрод) и Eh (потенциометрический метод, Pt-электрод с добавкой медиатора Трилон-Б). В воздушно-сухих осадках (после сушки при комнатной температуре) определялось химическое потребление кислорода (ХПК) (окисление грунта с K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), потери при прокаливании (ППП) (гравиметрический метод, T = 105, 550 °C), азот органический (N<sub>орг</sub>) (титриметрический метод после окисления донных отложений в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по Кьельдалю) [Белкина, 2007; Озера..., 2013]. На аналитической базе Швейцарского федерального института водных наук и технологий (EAWAG) было проведено радиоизотопное датирование колонки (<sup>210</sup>Pb) и определено общее содержание углерода (элементный анализатор EURO EA 3000) и неорганический углерод (UIC Inc. CM5015). По разнице общего и неорганического углерода был вычислен углерод органический (C<sub>орг</sub>).

## Расчет элементного состава органического вещества

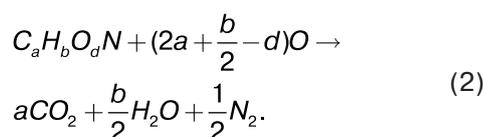
Для расчета элементного состава органического вещества донных отложений использовался методологический подход, основанный на решении системы уравнений окисления органического вещества в различных условиях, предложенный для описания природных вод Э. С. Бикбулатовым и получивший свое развитие в работах П. А. Лозовика [цит. по: Лозовик, 2006; Бикбулатов, 2009].

Предположим, что органическое вещество донных отложений состоит из четырех элементов с общей брутто-формулой C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>d</sub>N. Запишем уравнения процессов окисления органического вещества в жестких условиях, протекающих в ходе анализа при определении ХПК и ППП.

Процесс окисления органического вещества бихроматом калия в сернокислой среде с применением в качестве катализатора сульфата серебра запишется следующим образом:



Процесс окисления органического вещества в мuffleной печи:

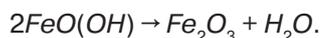


Для удобства вычислений будем рассматривать содержание органического вещества

в 100 г воздушно-сухого осадка. Обозначим содержание элементов органического вещества в донных отложениях как С, Н, N, O и запишем выражение для расчета индекса углерода в брутто-формуле:

$$\alpha = \frac{14 \cdot C}{12 \cdot N} \quad (3)$$

Из уравнения химической реакции (2) следует, что  $ППП = ППП_{550^\circ} - ППП_{105^\circ}$  численно равны массе органического вещества в осадке. Необходимо отметить, что донные отложения Онежского озера содержат высокие концентрации железа (среднее содержание 4,4 %). При прокаливании осадка при 105 °С происходит лишь частичная дегидратация гидроксо-соединений железа. Образующаяся при этом железистая кислота при температуре 550 °С будет разлагаться далее с образованием оксида железа (III) и воды:



Поэтому в работе при оценке общего содержания органического вещества в донных отложениях была введена поправка на железо:

$$ППП = ППП_{550^\circ} - ППП_{105^\circ} - \frac{9}{56} Fe. \quad (4)$$

Запишем равенство  $ППП = H + C + N + O$ , которое содержит два неизвестных нам члена – содержание водорода и кислорода. Выразим содержание водорода и значение индекса водорода в брутто-формуле через другие составляющие органического вещества:

$$\begin{aligned} H &= ППП - C - N - O, \\ b &= \frac{ППП - C - N - O}{N}. \end{aligned} \quad (5)$$

По показателю ХПК можно определить стехиометрический коэффициент, стоящий в уравнении (1) при кислороде, и выразить, используя выражения (3) и (4), содержание кислорода в донных отложениях и индекс кислорода в брутто-формуле:

$$2a + \frac{b-3}{2} - d = \frac{14}{16} \cdot \frac{ХПК}{N},$$

$$O = \frac{8}{9} ППП - \frac{1}{9} ХПК - \frac{16}{27} C - \frac{68}{63} N, \quad (6)$$

$$d = \frac{7}{9} \cdot \frac{ППП}{N} - \frac{7}{72} \cdot \frac{ХПК}{N} - \frac{14}{27} \cdot \frac{C}{N} - \frac{34}{36}. \quad (7)$$

Важной характеристикой природного органического вещества является степень его окисленности (СО), которую принято выражать в процентах по отношению к степени окисленности глюкозы (условно принятой за 0; –100 %

соответствует метану, +100 % – углекислому газу) или в единицах электрохимической валентности (ЭВ) углерода ( $\pm 4$ ), а также функционально связанная с СО степень восстановленности (СВ). Расчет средней ЭВ, СО и СВ органического вещества проводился по данным элементного состава:

$$ЭВ = \frac{2d + 3 - b}{a}, \quad (8)$$

где  $a, d, b$  – индексы в формуле  $C_a H_b O_d N$ ,

$$CO = 25 \cdot ЭВ, \quad (9)$$

$$CO = 100 - 2 \cdot СВ. \quad (10)$$

Результаты химических анализов и расчетов характеристик ОВ и его элементного состава ДО Петрозаводской губы по уравнениям (3)–(10) представлены в таблице 1.

## Обсуждение

Поверхностный слой ДО является биогеохимической барьерной зоной, контролирующей потоки вещества и энергии на границе водной экосистемы с литосферой. Ведущими процессами в этой зоне являются процессы трансформации ОВ. Минерализация ОВ в ДО Онежского озера имеет свои особенности, а именно наличие в поверхностном слое осадка кислородного барьера, т. е. переходной зоны, где окислительные условия меняются на восстановительные. Для изученных ДО Петрозаводской губы измерение окислительно-восстановительного потенциала показало, что изменение Eh по глубине колонки не монотонно (рис. 1). Профиль Eh можно разделить на 4 зоны: поверхность (0–0,3 см), где происходит увеличение значений Eh от 400 до 630 мВ (зона I); слой 0,3–5 см, где значение медленно возрастает с 630 до 720 мВ (зона II); редокс-барьер (5–9 см), где происходит резкое падение потенциала на 600 мВ (зона III); ниже расположена зона восстановленного осадка (IV), где значения Eh почти не изменяются (медиана 159 мВ), поскольку окислительно-восстановительные процессы уже не играют ведущей роли в диагенетических преобразованиях осадочного вещества, а ОВ, выступающее в качестве восстановителя в процессах раннего диагенеза, пройдя ряд преобразований, захоранивается в ДО в трудноокисляемой гуматной форме. По данным радиоизотопного датирования, время накопления поверхностного слоя барьерной зоны (~10 см) соответствует 50 годам, а время накопления всего изученного керна (30 см) – 400–500 лет, что указывает на значительные

Таблица 1. Химический состав донных отложений, элементный состав органического вещества, атомные отношения H:C, O:C, C:N и средняя валентность углерода (ЭВ)

Слой см	ППП	C <sub>орг</sub> г/100 г ДО	N <sub>орг</sub>	ХПК	C <sub>г</sub> H <sub>б</sub> O <sub>д</sub> N			C	O	H	N	ЭВ	H:C	O:C	C:N	Формула
					a	d	b									
										% от ОВ						
0-0,3	15,41	5,59	0,450	12,29	14,5	16,6	26,0	36	55	5	3	-0,70	1,79	1,14	14,49	C <sub>14,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11,5</sub> O <sub>5,1</sub> NH <sub>3</sub>
0,3-1	16,03	5,20	0,392	12,16	15,5	21,0	37,3	32	59	7	2	-0,49	2,41	1,35	15,48	C <sub>15,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>17,2</sub> O <sub>3,8</sub> NH <sub>3</sub>
1-2	17,24	5,10	0,336	11,23	17,7	27,8	46,3	30	62	6	2	-0,70	2,62	1,57	17,71	C <sub>17,7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>21,7</sub> O <sub>6,2</sub> NH <sub>3</sub>
2-3	15,18	5,00	0,325	11,23	17,9	24,0	39,8	33	59	6	2	-0,63	2,21	1,34	17,95	C <sub>17,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>18,4</sub> O <sub>5,7</sub> NH <sub>3</sub>
3-4	15,18	4,90	0,250	10,91	22,9	31,9	51,6	32	60	6	2	-0,66	2,26	1,39	22,87	C <sub>22,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>24,3</sub> O <sub>7,6</sub> NH <sub>3</sub>
4-5	15,05	4,80	0,250	10,91	22,4	31,7	53,1	32	60	6	2	-0,59	2,37	1,41	22,40	C <sub>22,4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>25,0</sub> O <sub>6,6</sub> NH <sub>3</sub>
5-6	15,05	4,00	0,320	11,23	14,6	25,8	57,6	27	63	9	2	0,21	3,95	1,77	14,58	C <sub>14,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12,5</sub> H <sub>1,5</sub> NH <sub>3</sub>
6-7	12,90	3,20	0,300	10,00	12,4	23,7	59,0	25	63	10	2	0,69	4,74	1,91	12,44	C <sub>12,4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>23,7</sub> H <sub>4,3</sub> NH <sub>3</sub>
7-8	10,44	2,60	0,280	9,07	10,8	20,1	56,5	25	62	11	3	1,23	5,22	1,85	10,83	C <sub>10,8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>20,1</sub> H <sub>6,7</sub> NH <sub>3</sub>
8-9	7,28	1,50	0,476	7,55	3,7	7,8	31,6	21	58	15	7	3,55	8,60	2,12	3,68	C <sub>3,7</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7,8</sub> H <sub>6,5</sub> NH <sub>3</sub>
9-10	10,92	2,00	0,308	10,29	7,6	20,0	71,2	18	65	14	3	3,72	9,40	2,64	7,58	C <sub>7,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>20,0</sub> H <sub>14,1</sub> NH <sub>3</sub>
10-11	10,24	2,80	0,364	7,55	9,0	14,9	33,2	27	61	8	4	0,04	3,70	1,66	8,97	C <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>14,9</sub> H <sub>10,2</sub> NH <sub>3</sub>
11-12	10,62	3,00	0,420	7,55	8,3	13,3	27,7	28	60	8	4	-0,23	3,32	1,59	8,33	C <sub>8,3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12,3</sub> O <sub>0,9</sub> NH <sub>3</sub>
12-13	10,18	2,80	0,300	7,55	10,9	18,2	39,8	27	61	8	3	0,04	3,66	1,67	10,89	C <sub>10,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>18,2</sub> O <sub>0,2</sub> NH <sub>3</sub>
13-14	10,11	2,80	0,294	7,55	11,1	18,4	40,2	28	61	8	3	0,04	3,62	1,65	11,11	C <sub>11,1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>18,4</sub> O <sub>0,2</sub> NH <sub>3</sub>
14-15	10,00	2,70	0,250	7,23	12,6	21,8	46,7	27	62	8	2	0,01	3,71	1,73	12,60	C <sub>12,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>21,8</sub> O <sub>0,1</sub> NH <sub>3</sub>
15-16	10,68	2,70	0,280	7,23	11,3	21,2	45,6	25	64	9	3	0,01	4,05	1,88	11,25	C <sub>11,3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>21,2</sub> O <sub>0,1</sub> NH <sub>3</sub>
16-17	10,47	2,50	0,184	6,61	15,9	32,8	68,0	24	66	9	2	-0,03	4,29	2,07	15,85	C <sub>15,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>32,8</sub> O <sub>0,3</sub> NH <sub>3</sub>
17-18	10,42	2,50	0,196	6,61	14,9	30,5	63,5	24	66	9	2	-0,03	4,27	2,05	14,88	C <sub>14,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>30,5</sub> O <sub>0,2</sub> NH <sub>3</sub>
18-19	9,74	2,30	0,280	6,61	9,6	19,6	45,1	24	64	9	3	0,31	4,71	2,04	9,58	C <sub>9,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>19,6</sub> H <sub>1,5</sub> NH <sub>3</sub>
19-20	10,02	2,20	0,336	6,61	7,6	16,9	40,8	22	65	10	3	0,51	5,34	2,22	7,64	C <sub>7,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16,9</sub> H <sub>1,9</sub> NH <sub>3</sub>
20-21	9,19	2,20	0,336	6,29	7,6	15,1	35,4	24	63	9	4	0,29	4,64	1,98	7,64	C <sub>7,6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>15,1</sub> H <sub>1,1</sub> NH <sub>3</sub>
21-22	9,74	2,10	0,196	5,68	12,5	29,4	62,4	22	67	9	2	0,06	4,99	2,35	12,50	C <sub>12,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>29,4</sub> O <sub>0,4</sub> NH <sub>3</sub>
22-23	9,04	2,00	0,252	5,39	9,3	20,8	44,9	22	66	9	3	0,04	4,85	2,24	9,26	C <sub>9,3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>20,8</sub> O <sub>0,2</sub> NH <sub>3</sub>
23-24	8,22	2,00	0,336	5,07	6,9	13,5	28,7	24	63	8	4	-0,20	4,13	1,95	6,94	C <sub>6,9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12,8</sub> O <sub>0,7</sub> NH <sub>3</sub>
24-25	8,99	2,00	0,280	5,07	8,3	18,6	38,5	22	66	9	3	-0,20	4,61	2,23	8,33	C <sub>8,3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>17,7</sub> O <sub>0,8</sub> NH <sub>3</sub>
25-26	8,96	2,10	0,140	6,29	17,5	36,7	85,0	23	65	9	2	0,50	4,86	2,09	17,50	C <sub>17,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>36,7</sub> H <sub>4,3</sub> NH <sub>3</sub>
26-29	9,21	2,20	0,196	5,68	13,1	27,0	55,3	24	66	8	2	-0,13	4,22	2,06	13,10	C <sub>13,1</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>26,1</sub> O <sub>0,8</sub> NH <sub>3</sub>

изменения седиментационной обстановки в заливе в последние полвека.

Концентрация органического вещества в исследованной колонке донных отложений составляет в среднем около 12 %, среднее содержание органического углерода 3 % (табл. 1). Содержание биогенных элементов невелико (0,1–0,5 % N и 0,1–0,3 % P). Вертикальный профиль азота отличается неравномерным распределением, что, возможно, указывает на разные качественные характеристики органического вещества, поступающего из разных источников в донные отложения (речные воды, сточные воды, автохтонное органическое вещество, наземная растительность).

Зональность процессов окисления ОВ (выделенная по профилю Eh, рис. 1) закономерно прослеживается на распределении органического углерода по колонке ДО (рис. 2). Вертикальное распределение  $C_{орг}$  делится на зоны, которые соответствуют определенным

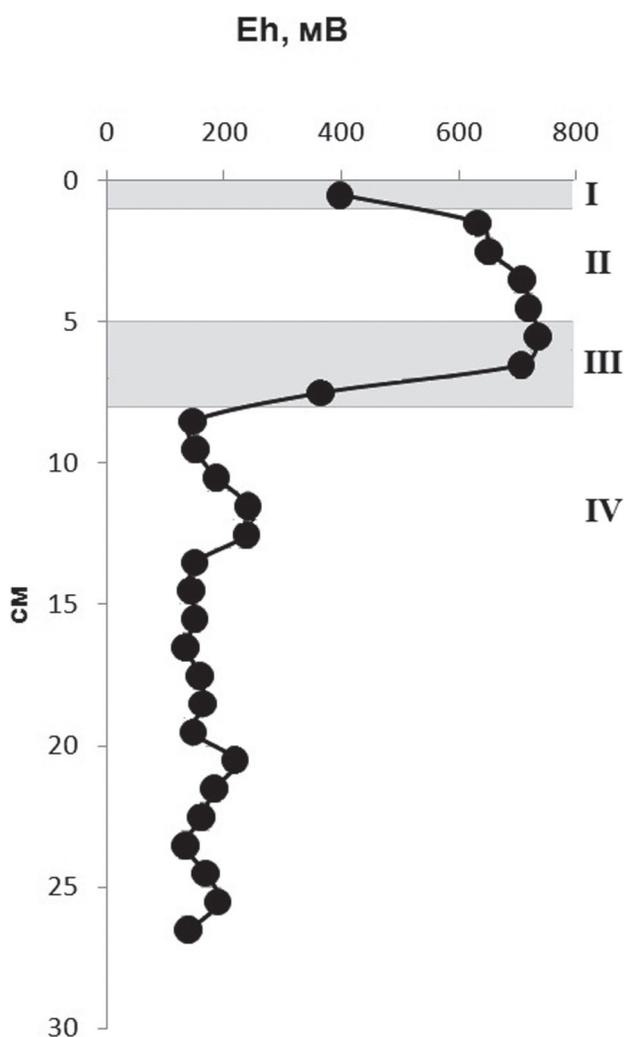


Рис. 1. Распределение Eh в ДО Петрозаводской губы Онежского озера (I–IV зоны изменения Eh)

диагенетическим процессам преобразования ОВ по мере его захоронения, причем каждый сегмент профиля характеризуется отличным от других градиентом концентрации  $C_{орг}$ . Распределения Eh, pH и  $C_{орг}$  по глубине ДО отражают распределение бентических сообществ, потребляющих ОВ ДО в процессе своей жизнедеятельности, причем скорости потребления ОВ у различных групп организмов, пространственно разделенных по вертикали колонки, разные. Средние значения скорости деструкции ОВ для каждой зоны можно оценить по углу наклона линии тренда к сегменту концентрационного профиля углерода, находящегося в этой зоне (рис. 2; табл. 2). Концентрационные градиенты углерода на поверхности ДО (слой 0–0,3 см, изменение Eh 200 мВ, pH = 6,2) и в зоне редокс-барьера (слой 5–9 см, изменение Eh от 530 до –50 мВ, pH снижается до 5,6) сравнимы между собой и являются максимальными. Именно в этих слоях, где, по данным К. Томаса с соавт. [Thomas et al., 2016], зафиксированы максимумы бактериальной активности, процесс минерализации ОВ происходит наиболее интенсивно по сравнению с зоной II, расположенной в слое ДО на глубине от 0,3 до 5 см и которую можно назвать зоной активной миграции организмов зообентоса. Градиент концентрации  $C_{орг}$  в восстановленной части

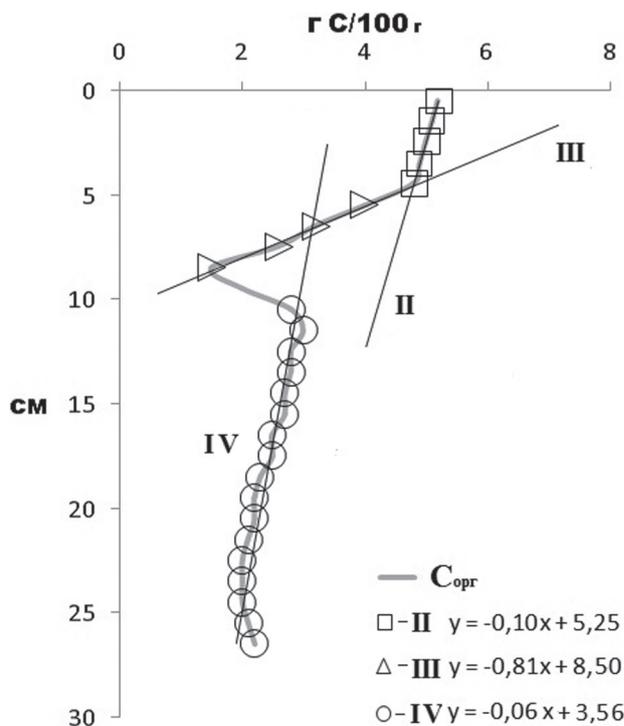


Рис. 2. Распределение  $C_{орг}$  в ДО Петрозаводской губы Онежского озера (II–IV уравнения линий трендов к сегментам профиля, соответствующие зонам изменения Eh)

Таблица 2. Деструкция ОВ в ДО Петрозаводской губы

Зона	Слой см	Градиент		$V_{\text{седиментации}}^*$ мм×год <sup>-1</sup>	$V_{\text{деструкции}}$ мгС×м <sup>-2</sup> см <sup>-1</sup>	Деструкция мгС×м <sup>-2</sup> сутки <sup>-1</sup>
		%×см <sup>-1</sup>	мгС×см <sup>-1</sup>			
I**	0–0,3	1,30	1,29	0,20	7,04	2
II	0,3–5	0,10	0,15	0,15	0,61	3
III	5–9	0,81	1,60	0,10	4,39	18
IV	9–24	0,06	0,21	0,05	0,30	5
ДО	0–24					28

Примечание. \*Скорость седиментации определена по <sup>210</sup>Pb, \*\*градиент на границе ДО рассчитан по разнице содержания в поверхностном «наилке» (0–0,3 см) и в слое 0–1 см.

колонки (ниже 9 см) минимальный, рН медленно увеличивается до 6,5, Eh = 150 мВ.

Оценка скоростей разложения ОВ для данной колонки ДО (табл. 2) показала максимальную скорость на границе вода-дно (зона I), но ввиду малой мощности этого слоя вклад зоны в общую деструкцию ОВ поверхностного слоя ДО (0–24 см) невелик. Основным процесс разложения ОВ в исследованных ДО протекает в зоне III на геохимическом барьере. Скорость деструкции ОВ в восстановленной зоне (IV) в 2 раза меньше скорости разложения в зоне

II и более чем на порядок ниже, чем скорость разложения ОВ в зонах I и III. Суммарное значение деструкции ОВ (28 мгС×м<sup>-2</sup>сутки<sup>-1</sup>) в поверхностном слое ДО мощностью 24 см, рассчитанное предложенным выше способом, сравнимо с экспериментальными данными (18–27 мгС×м<sup>-2</sup>сутки<sup>-1</sup>), полученными швейцарскими коллегами в лабораторных условиях при наблюдениях за газовым режимом надосадочной жидкости в трубках, содержащих 20-см слой ДО.

Стратификация процессов трансформации ОВ ДО по глубине залегания, выделенная по  $S_{\text{орг}}$ , проявляется и в его элементном составе. Результаты расчетов, представленные в таблице 1, показывают, что в настоящее время в ДО Петрозаводской губы Онежского озера поступает достаточно окисленное трансформированное ОВ с преобладанием фульвовых кислот (СО = –17,5 %, СВ = 59) (рис. 3). Необходимо отметить разный качественный состав ОВ, поступающего в ДО этого района Онежского озера. Так, проведенные ранее наблюдения за характером седиментационного материала в заливе показали, что содержание в нем  $S_{\text{орг}}$  изменялось от 4,8 до 6,3 %, степень окисленности от –24 до –1 %, степень восстановленности – от 50 до 60 %. А это означает, что количественные характеристики процесса минерализации ОВ на поверхности ДО являются наиболее изменчивыми. Действительно, в работах, опубликованных ранее, были представлены профили  $S_{\text{орг}}$ , где градиенты концентраций и вклад в процесс разложения ОВ в пограничной зоне ДО намного превышали таковые в зоне геохимического барьера [Белкина, 2005, 2006, 2011, 2014].

Далее в слое 0,3–5 см (зона II) восстановительные свойства ОВ ДО медленно уменьшаются с глубиной. Основным процесс трансформации ОВ в слое обитания зообентоса направлен на минерализацию азотсодержащих соединений (С/Ν изменяется от 14 до 23), немного увеличивается доля кислорода, что закономерно, поскольку процесс разложения

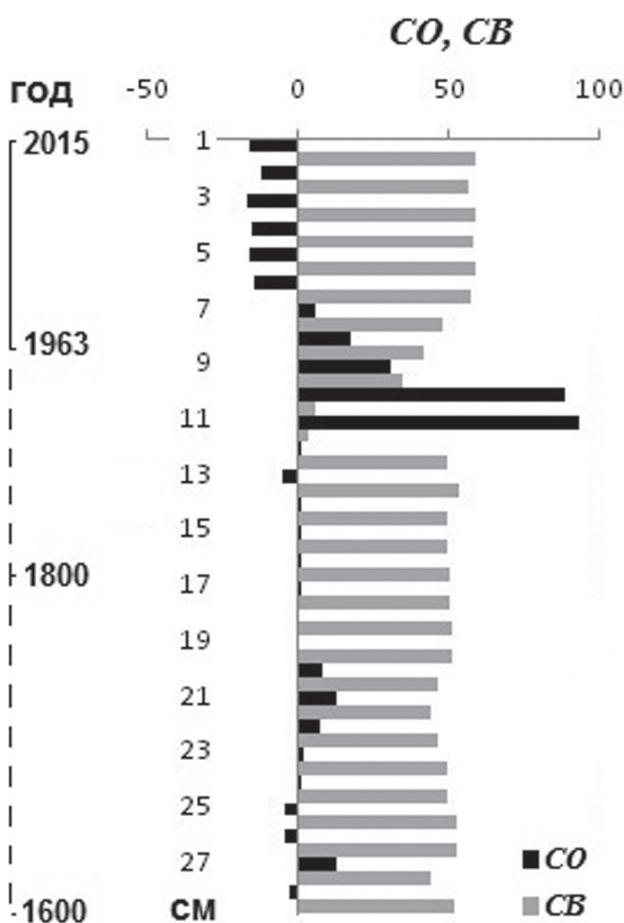


Рис. 3. Степень окисленности (СО) и степень восстановленности (СВ) ОВ поверхностного слоя ДО Петрозаводской губы Онежского озера

происходит в присутствии  $O_2$ . Другие показатели ОВ меняются мало ( $CO = -16\%$ ,  $CB = 58\%$ ,  $ЭВ = -0,6$ ). Фульватный характер гумуса резко изменяется на гуминовый в области редокс-барьера (зона III). Показатель  $C/N$  уменьшается (с 22 до 11), а  $H/C$  возрастает (с 2,4 до 5,2) в 2 раза. Электровалентность углерода и степень окисленности ОВ в этой зоне увеличиваются с глубиной ( $ЭВ$  от 0,2 до 1,2,  $CO$  от  $-15$  до  $31\%$ ). Далее располагается слой с высоким содержанием песчаной фракции и минимальным содержанием органического вещества, степень окисленности которого максимальна ( $90\%$ ) и соответствует наиболее высокой электровалентности углерода (3,72). Ниже 10 см в восстановленной зоне ДО (зона IV) степень окисленности резко уменьшается до 0 и далее мало меняется с глубиной (среднее значение  $CO = 1,5$ ,  $CB = 49\%$ ,  $ЭВ = 0,06$ ), что соответствует нерастворимым гуминовым веществам, выполняющим аккумулятивную функцию в биосфере, то есть наиболее устойчивым к разложению молекулам природных биополимеров, способных сохраняться длительное время.

В целом необходимо отметить, что элементный состав ОВ ДО Петрозаводской губы отличается более низким содержанием углерода по сравнению с данными о составе органического вещества природных вод и почв Карелии. Первые обнаруженные изменения качественного состава ОВ в зоне редокс-барьера по сравнению с выше- и нижележащими ДО требуют продолжения работ в этом направлении: более детального изучения качественного состава ОВ и исследований функционирования микробиологического сообщества ДО.

## Выводы

1. Расчет элементного состава ОВ ДО, основанный на решении системы уравнений окисления ОВ в жестких условиях при определении ХПК и ППП, показал, что ОВ ДО Петрозаводской губы отличается более низким содержанием углерода по сравнению с природными водами и почвами Карелии. В ДО поступает окисленное ОВ с преобладанием фульвовых кислот. В поверхностном 5-см слое ДО процесс трансформации ОВ направлен на минерализацию азотсодержащих соединений. Далее, в зоне геохимического окислительно-восстановительного барьера, характер гумуса изменяется на гуминовый. Ниже барьерной зоны в ДО захораниваются устойчивые к разложению гуминовые вещества.
2. Распределение  $Eh$ ,  $pH$  и  $C_{орг}$  по колонке ДО отражает зональность процессов де-

струкции ОВ, определяемой бентическими сообществами.

3. Оценка скорости деструкции ОВ в ДО Петрозаводской губы на основе концентрационного профиля  $C_{орг}$  показала, что скорость разложения ОВ в поверхностном наилке ДО и в зоне редокс-барьера в 10 раз выше, чем в зоне обитания зообентоса, и в 30 раз выше, чем в восстановительной зоне ДО, ниже редокс-барьера. Суммарное значение деструкции ОВ оценено в  $28 \text{ мгС} \times \text{м}^{-2} \text{сутки}^{-1}$ , из которых  $65\%$  ОВ разлагается в зоне геохимического барьера.

*Исследование выполнено в рамках мультидисциплинарного российско-швейцарского проекта «Ладожское озеро: жизнь подо льдом. Взаимосвязанные подледные процессы под влиянием глобального потепления».*

## Литература

- Белкина Н. А. Ретроспективная оценка донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2005. Т. 32, № 6. С. 689–699.
- Белкина Н. А. Загрязнение нефтепродуктами донных отложений Петрозаводской губы Онежского озера // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 2. С. 181–187.
- Белкина Н. А. Химический состав донных отложений Онежского озера // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. / Ред. П. А. Лозовик. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 40–49.
- Белкина Н. А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // Водные проблемы Севера и пути их решения // Труды КарНЦ РАН. 2011. № 4. С. 35–41.
- 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.
- Бикбулатов Э. С. Биоэлементы и их трансформация в водных экосистемах. Рыбинск: Рыбинский дом печати, 2009. 290 с.
- Литинская К. Д. Гидрология Петрозаводской губы Онежского озера как источника водоснабжения г. Петрозаводска // Вопр. гидрологии, озероведения и водного хозяйства. Вып. 23. Петрозаводск: Карел. книж. изд-во, 1965. С. 5–24.
- Лозовик П. А. Расчетно-аналитический метод оценки содержания и элементного состава органического вещества // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61, № 6. С. 592–597.
- Озера Карелии. Справочник / Ред. Н. Н. Филатов, В. И. Кухарев. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. 464 с.
- Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: МГУ, 1974. 333 с.

Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 325 с.

Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2000. 359 с.

Семенович Н. И. Донные отложения Онежского озера. Л.: Наука, 1973. 104 с.

Скопинцев Б. А. Химические и биохимические показатели евтрофирования водоемов // Водные ресурсы. 1979. № 4. С. 34–37.

Скопинцев Б. А., Гончарова И. А. Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 95 с.

Hakanson L., Jansson M. Principles of lake sedimentology. Berlin, Springer-Verlag, 1983. 316 p.

Thomas C., Ariztegui D., Frossard V., Lyautey E., Perga M.-E., and Life Under Ice Scientific Team. Life under ice: Investigating microbial-related biogeochemical cycles in the seasonally-covered Great Lake Onego, Russia. URL: <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2016/EGU2016-17868.pdf> (дата обращения: 18.07.2016).

Поступила в редакцию 18.08.2016

## References

Belkina N. A. Retrospektivnaya otsenka donnykh otlozhenii Kondopozhskoi guby Onezhskogo ozera [Retrospective assessment of the bottom sediments of the Kondopoga Bay of Lake Onega]. *Vodnye resursy [Water Resources]*. 2005. Vol. 32, no. 6. P. 689–699.

Belkina N. A. Zagryaznenie nefteproduktami donnykh otlozhenii Petrozavodskoi guby Onezhskogo ozera [Pollution of the bottom sediments with oil products in the Petrozavodsk Bay of Lake Onega]. *Vodnye resursy [Water Resources]*. 2006. Vol. 33, no. 2. P. 181–187.

Belkina N. A. Khimicheskii sostav donnykh otlozhenii Onezhskogo ozera [Chemical composition of the bottom sediments of Lake Onega]. Sostoyanie vodnykh ob'ektov Respubliki Kareliya po rezul'tatam monitoringa 1998–2006 gg. [State of the Water Bodies of the Republic of Karelia according to the Results of the Monitoring in 1998–2006]. Ed. P. Lozovik. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2007. P. 40–49.

Belkina N. A. Rol' donnykh otlozhenii v protsessakh transformatsii organicheskogo veshchestva i biogenykh elementov v ozernykh ekosistemakh [The role of bottom sediments in the processes of transformation of organic matter and biogenic elements in lake ecosystems]. *Vodnye problemy Severa i puti ikh resheniya [Water Problems of the North and Ways of their Solution]*. *Trudy KarNTs RAN [Trans. KarRC of RAS]*. 2011. No. 4. P. 35–41.

Belkina N. A. Izmenenie okislitel'no-vosstanovitel'nogo sostoyaniya ozernykh donnykh otlozhenii pod vliyaniem antropogennykh faktorov na primere Ladozhskogo i Onezhskogo ozer [The change in the redox state of lake sediments under human impact (the cases of Lakes Ladoga and Onego)]. *Obshchestvo. Sreda. Razvitiye [Society. Environment. Development]*. 2014. No. 3. P. 152–158.

Bikbulatov E. S. Bioelementy i ikh transformatsiya v vodnykh ekosistemakh [Bioelements and their transformation in aquatic ecosystems]. Rybinsk: Rybinskii dom pečati, 2009. 290 p.

Litinskaya K. D. Gidrologiya Petrozavodskoi guby Onezhskogo ozera kak istochnika vodosnabzheniya g. Petrozavodsk [Hydrology of the Petrozavodsk Bay of Lake Onego as a source of water supply in Petrozavodsk]. *Vopr. gidrologii, ozerovedeniya i vodnogo*

*khozyaistva [Issues of Hydrology, Limnology, and Water Management]*. Petrozavodsk: Karel. knish. izd-vo, 1965. No. 23. P. 5–24.

Lozovik P. A. Raschetno-analiticheskii metod otsenki soderzhaniya i elementnogo sostava organicheskogo veshchestva [An analytical method for assessing the content and elemental composition of organic matter]. *Zhurnal analiticheskoi khimii [Journal of Analytical Chem.]*. 2006. Vol. 61, no. 6. P. 592–597.

Ozera Karelii. Spravochnik [Lakes of Karelia: a guide]. Eds. N. N. Filatov, V. I. Kukharev. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2013. 464 p.

Orlov D. S. Gumusovye kisloty pochv [Humic acids of soils]. Moscow: MSU, 1974. 333 p.

Orlov D. S. Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii [Humic acids of soils and the general theory of humification]. Moscow: MSU, 1990. 325 p.

Perminova I. V. Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv gumusovykh kislot [Analysis, classification, and a forecast of humic acids properties]: DSc (Dr. of Chem.) thesis. Moscow: MSU, 2000. 359 p.

Seменович Н. И. Донные отложения Онежского озера [The bottom sediments of Lake Onego]. Leningrad: Nauka, 1973. 104 p.

Skopintsev B. A. Khimicheskie i biokhimicheskie pokazateli evtrofirovaniya vodoemov [Chemical and biochemical indicators of water bodies eutrophication]. *Vodnye resursy [Water Resources]*. 1979. No. 4. С. 34–37.

Skopintsev B. A., Goncharova I. A. Sovremennye problemy regional'noi i prikladnoi gidrokhimii [Modern problems of regional and applied hydrochemistry]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1987. 95 p.

Hakanson L., Jansson M. Principles of lake sedimentology. Berlin, Springer-Verlag, 1983. 316 p.

Thomas C., Ariztegui D., Frossard V., Lyautey E., Perga M.-E., and Life Under Ice Scientific Team. Life under ice: Investigating microbial-related biogeochemical cycles in the seasonally-covered Great Lake Onego, Russia. URL: <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2016/EGU2016-17868.pdf> (accessed: 18.07.2016).

Received August 18, 2016

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:**

**Белкина Наталья Александровна**  
старший научный сотрудник лаборатории  
палеолимнологии, к. г. н., доцент  
Институт водных проблем Севера  
Карельского научного центра РАН  
пр. А. Невского, 50, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185030  
эл. почта: bel110863@mail.ru  
тел.: +78142576541

**CONTRIBUTOR:**

**Belkina, Natalya**  
Northern Water Problems Institute, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
50 Al. Nevsky St., 185030 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: bel110863@mail.ru  
tel.: +78142576541