

Химический состав гидрокриогенной системы озёр Мунозеро и Урозеро (Республика Карелия, Россия)

© 2020 г. А.В. Сабылина, Т.А. Ефремова*, О.И. Икко

Институт водных проблем Севера, Карельский научный центр РАН, Петрозаводск, Россия

*efremova.nwpi@mail.ru

Chemical composition of the hydro-cryogenic system of lakes Munozero and Urozero (Republic of Karelia, Russia)

A.V. Sabylina, T.A. Efremova*, O.I. Ikko

Institute of Northern Water Problems, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

*efremova.nwpi@mail.ru

Received July 3, 2019 / Revised March 16, 2020 / Accepted June 10, 2020

Keywords: *hydrocryogenic system, ice, involvement index, ion composition, Lake Munozero, Lake Urozero, nutrients, organic matter, snow, water under ice.*

Summary

The article presents the results of researches on the content of ions, biogenic and organic substances in the system «snow on ice – ice – under the ice water» in two lakes – Munozero and Urozero (Russia, Republic of Karelia), conducted in February 2019. Since the beginning of the 1990s, the southern and south-western parts of the catchment and the water area of Lake Munozero have been undergone the anthropogenic impact by discharges of domestic waste waters and feed from the trout farm. Influence of human activities upon the Lake Urozero is negligible. Composition of its under-ice water is bicarbonate-calcium. Among the inorganic forms of nitrogen-containing compounds in snow, ice and the under-ice water, the nitrate ion prevails (85%). High concentrations of total phosphorus (up to 10 µg/l) and organic nitrogen (up to 0.19 mg/l) in the lower layers of ice in the system “ice-water” for the Lake Munozero are comparable with the content of them in the under-ice water. The ice cover of both lakes Munozero and Urozero is characterized by a low content of organic carbon (on average, 1.0 and 0.8 mg/l), while in the under-ice water its concentration is 4 and 2 times higher, respectively. To determine the intensity of the involvement of dissolved substances into the ice in combination with ice-forming water, the coefficient of involvement K_i was used. Studies have shown that among the cations in the ice of both lakes, potassium is more involved, while among the anions this is the sulfate ion. In Lake Munozero, undergone the anthropogenic effects, the concentration of chlorine ions in the ice changes from 0.2 to 0.5 mg/l (17 and 36%-eq).

Citation: Sabylina A.V., Efremova T.A., Ikko O.I. Chemical composition of the hydro-cryogenic system of lakes Munozero and Urozero (Republic of Karelia, Russia). *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2020. 60 (4): 592–600. [In Russian]. doi: 10.31857/S2076673420040063.

Поступила 3 июля 2019 г. / После доработки 16 марта 2020 г. / Принята к печати 10 июня 2020 г.

Ключевые слова: *биогенные вещества, гидрокриогенная система, ионный состав, коэффициент вовлечения, лёд, Мунозеро, органические вещества, подлёдная вода, снег, Урозеро.*

На основе исследований содержания минеральных, органических и биогенных веществ в гидрокриогенной системе двух озёр Южной Карелии в феврале 2019 г. установлено, что в кристалло-гидратах льда этих озёр среди катионов превалирует ион калия, а среди анионов – сульфат-ион. Сильное антропогенное воздействие на оз. Мунозеро вызвало увеличение концентрации ионов хлора в нижних слоях льда, содержания органического азота и общего фосфора, что стало сравнимо с их концентрациями в подлёдной воде.

Введение

Кончезерская озёрно-речная система, состоящая из шести озёр – Мунозеро, Пертозеро, Габозеро, Кончезеро, Укшозеро и Урозеро – расположена в нижней левобережной части водосбора р. Шуя – одного из главных притоков Онежского озера. Эти озёра по своим высоким питьевым ка-

чествам воды в конце 1980-х годов были отнесены к уникальным водным объектам Карелии [1]. Озёрные воды Карельского региона (62 тыс. озёр) характеризуются низкой минерализацией воды (в среднем 25 мг/л) и высоким содержанием органических веществ гумусовой природы (среднее значение $C_{орг} = 10$ мг/л; цветность воды 50°). Однако воды Кончезерской группы отличаются

высокой минерализацией воды, которая изменяется от 100 (Мунозеро) до 50 мг/л (Укшозеро). Исключение — низкоминерализованные воды Урозера (26 мг/л). Воды озёр этой группы содержат мало органических веществ гумусовой природы ($C_{\text{орг}} = 5$ мг/л; цветность воды 20°) и небольшое количество биогенных веществ ($P_{\text{общ}} = 5 \div 7$ мкг/л; $N_{\text{общ}} = 0,31$ мг/л) [1, 2].

Для исследования химического состава гидрокриогенной системы *снег на льду — лёд — подлёдная вода* в Кончезерской группе озёр выбраны два водоёма — Мунозеро и Урозеро. Первое озеро относится к верхнему звену в системе озёр, второе — к нижнему. Мунозеро резко отличается по морфометрии и химическому составу воды от других озёр этой группы. Бассейн Урозера, как и большинство озёр Карелии, сложен коренными породами Балтийского кристаллического щита (граниты, базальты), выходящими на дневную поверхность, поэтому химический состав его вод близок к водам региона.

Исследование химического состава воды этих озёр имеет длительную историю — с 1925 по 2019 г. [1–3]. Сравнительный анализ данных по химическому составу вод исследованных озёр с 1969 по 2019 г. показал, что химический состав вод Урозера практически не изменился, тогда как вода Мунозера подверглась значительному реформированию. До 1990 г. вода этого озера сохраняла свой природный химический состав. Минерализация воды в среднем составляла 96 мг/л, невелика была в воде и концентрация иона Cl в (2,5 мг/л), доля которого в анионном составе равнялась 6%-экв. Среднее содержание ионов Na — 2,1 мг/л (6%-экв), ионов K — 0,9 мг/л (4%-экв). Концентрация $P_{\text{общ}}$ не превышала 7 мкг/л [1]. С начала 1990-х годов южная и юго-западная части водосбора и акватория Мунозера подвергаются антропогенному воздействию в результате сброса хозяйственно-бытовых сточных вод пос. Марциальные воды, санаториев «Марциальные воды» и «Дворцы» в небольшую дамбу (площадь 0,07 км²), сообщающуюся с озером водотоком протяжённостью 100 м. В 2003 г. в северо-восточной части акватории озера была введена в эксплуатацию форелеводческая ферма. Выращивание товарной форели в садках обогащает воду озера органическими остатками кормов и биогенными веществами.

Задачи настоящей работы — изучение химического состава системы снег — лёд — подлёд-

ная вода, исследование изменений содержания химических веществ во льду по мере роста его толщины в озёрах Мунозеро и Урозеро, а также выяснение роли антропогенных факторов в формировании химического состава льдов Мунозера, где льдообразующие воды загрязнены.

Объекты и методы исследования

Озёра Мунозеро (62°14' с.ш., 33°49' в.д.) и Урозеро (61°56' с.ш., 34°05' в.д.) расположены в нижней левобережной части водосбора р. Шуя. *Мунозеро* находится в верхней части Кончезерской озёрно-речной системы, площадь его водной поверхности — 13,2 км², максимальная глубина — 50 м, средняя — 14,4 м [4]. Хозяйственно-бытовые сточные воды сбрасывают в мелководный южный район озера (10–30 м). Озеро характеризуется малым годовым притоком (5–10 м³) и имеет замедленный водообмен (около 15 лет). Ледяной покров на озере устанавливается в конце ноября, а толщина льда варьирует от 40 до 60 см. Очищение ото льда происходит в конце апреля [5]. Территория водосборного бассейна озера отличается от других озёр Кончезерской группы по почвенно-геологическим условиям, особенность которых — наличие в его бассейне тёмноцветных плодородных почв (бурозёмов), основных пород (зеленокаменных сланцев, амфиболитов, габбро-диабазов и карбонатов) [6, 7]. *Урозеро* — довольно обособленный водоём, не имеет притоков и короткой протокой соединяется с Укшозером. Площадь его зеркала — 13,4 км², максимальная глубина — 35 м, средняя — 12,0 м [4].

Пробы снега на льду, льда и подлёдной воды в Мунозере отбирались на двух станциях в феврале 2019 г. (рисунок). Станция М1 расположена в южном районе озера, в который сбрасывают хозяйственно-бытовые сточные воды; станция М3 — в относительно чистом северо-западном районе этого озера, однако в 2003 г. здесь была построена форелеводческая ферма. Для исследования гидрокриогенной системы в Урозере была выбрана одна станция в центре озера — Ур1. Керна льда вырезали пилой. По цвету его делили на два образца: верхний слой и нижний слой. Это обусловлено тем, что наращивание льда происходит снизу, а подлёдная вода, испытывающая антропогенное воздействие в течение продолжительного зимнего периода, имеет разный химический

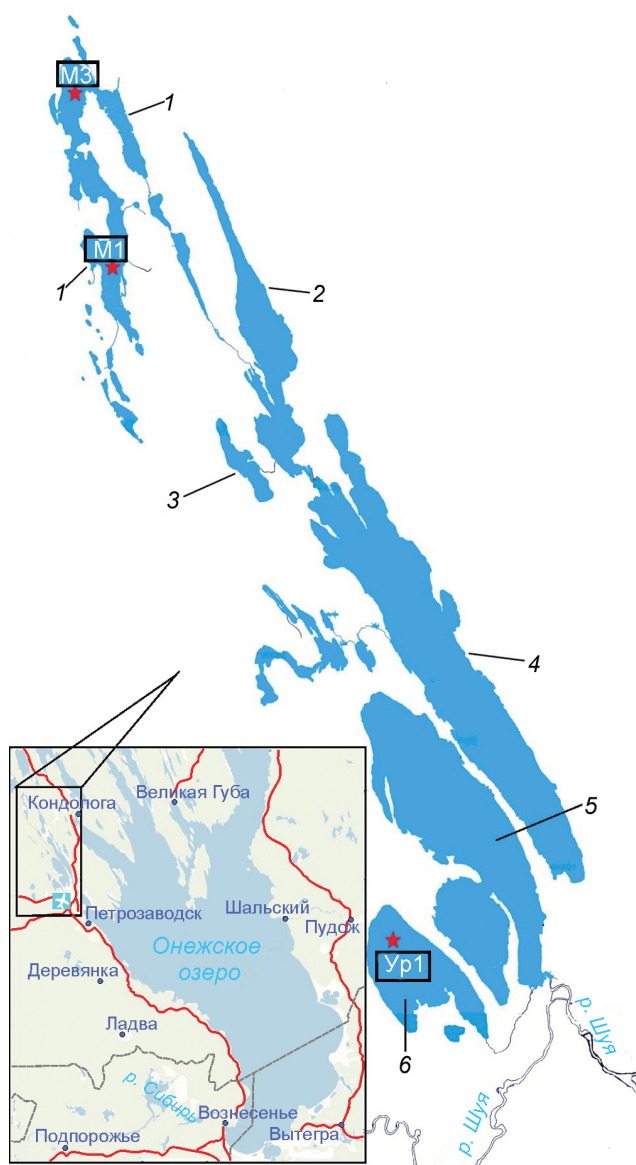


Схема расположения станций отбора проб в Мунозере (M1, M3) и Урозере (Ur1) в феврале 2019 г.:

1 – Мунозеро; 2 – Пертозеро; 3 – Габозеро; 4 – Кончезеро; 5 – Укшозеро; 6 – Урозеро

Map presenting the water and ice sampling locations in Lake Munozero (M1, M3) and Lake Urozero (Ur1) in February 2019:

1 – Munozero; 2 – Pertozero; 3 – Gabozero; 4 – Konchezero; 5 – Ukshozero; 6 – Urozero

состав. Пробы воды отбирали батометром вместимостью 1 л, а пробы снега со льда – совком в предварительно промытый пластиковый пакет на тех же станциях, где отбирали пробы льда.

Образцы снега, льда и подлёдной воды сразу доставляли в стационарную лабораторию. Пробы подлёдной воды обрабатывали в течение

1–2 суток, а льда и снега – 3–4 суток. При выполнении химических анализов использовали следующие методы: атомно-абсорбционный (Ca^{2+} , Mg^{2+}); пламенно-фотометрический (K^+ , Na^+); фотометрический с хлоридом бария и сульфазо-III (SO_4^{2-}); фотометрический с роданидом ртути и нитратом железа (Cl^-); индофенольный (NH_4^+); восстановление на кадмиевом редукторе с последующим определением нитритов (NO_3); фотохимическое персульфатное окисление в системе непрерывного газового потока ($\text{C}_{\text{орг}}$) [8, 9].

Результаты и обсуждение

Величина pH во льду Мунозера изменялась от 5,29 до 6,39, Урозера – от 5,52 до 5,71. В верхних слоях льда она минимальна. Подлёдная вода имеет слабощелочную реакцию среды в Мунозере (7,06–7,93) и нейтральную в Урозере (7,00–7,06). Значение pH в снеге на льду – 6,97–7,02, а в снежном покрове на побережьях Мунозера и Урозера – 5,61 и 5,29 соответственно.

Минерализация и ионный состав. По химическому составу снежного покрова на льду в течение длительного зимнего периода (более пяти месяцев) можно оценить уровень антропогенного влияния. Выполненные исследования показали, что минерализация снега на льду Мунозера (10,9–13,4 мг/л) почти в 2 раза выше, чем Урозера (7,5 мг/л), т.е. уровень локальных аэрогенных выпадений на лёд Мунозера более высокий. Из макрокомпонентов наибольшее выпадение характерно для сульфатов и хлоридов. В Мунозере концентрация сульфат-иона в снегу равна 1,3–1,7 мг/л (20–21 %-экв), хлорид-иона – 0,6–0,9 мг/л (13–16 %-экв), а в снежном покрове Урозера – 1,5 мг/л (31 %-экв) и 0,6 мг/л (17 %-экв) соответственно. Согласно литературным данным, хлорид-ионы имеют в основном морское происхождение, а выпадение сульфатов сильнее связано с антропогенным влиянием [10]. В нашем случае аэрогенные выпадения SO_4^{2-} главным образом обусловлены влиянием целлюлозно-бумажного комбината, который расположен в 20 км от Мунозера в г. Кондопога. При производстве кондопожской газетной бумаги используют сульфитный способ варки целлюлозы. В пробах снега, отобранных на побережье озёр вдали от населённых пунктов, минерализация низкая

Таблица 1. Электропроводность σ , pH, ионный состав и сумма ионов $\Sigma_{\text{и}}$ в различных объектах озёр Мунозеро и Урозеро

Дата, 2019 г.	Станция	Объект	æ, мкСм/см	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ _и	
					мг/л								
26.02.	МЗ	Мунозеро											
		Снег на льду		18,50	7,02	2,0	0,64	0,68	0,20	7,3	1,7	0,9	13,4
		Лёд	верхний слой	2,00	5,50	0,1	0,02	0,02	< 0,01	< 0,1	0,8	0,2	1,1
			нижний слой	2,09	5,66	0,1	0,03	0,05	< 0,01	0,2	0,7	0,2	1,3
	Подлёдная вода		134,0	7,56	13,8	5,55	4,59	1,28	62,1	11,6	5,8	104,6	
	М1	Снег на льду		15,40	6,97	1,5	0,55	0,51	0,17	6,3	1,3	0,6	10,9
		Лёд	верхний слой	1,81	5,29	0,1	0,01	< 0,01	0,01	< 0,1	0,8	0,2	1,1
			нижний слой	5,37	6,39	0,6	0,18	0,20	0,10	2,0	0,9	0,5	4,5
		Подлёдная вода		139,7	7,93	14,7	5,72	4,84	1,28	63,1	11,3	5,7	106,6
	Снег на побережье		8,03	5,61	0,4	0,09	0,42	0,25	< 0,1	1,0	0,8	3,0	
19.02.	Ур1	Урозеро											
		Снег на льду		11,9	6,48	1,0	0,37	0,64	0,16	3,2	1,5	0,6	7,5
		Лёд	верхний слой	1,90	5,52	0,2	0,03	0,09	0,06	0,2	0,6	0,1	1,3
			нижний слой	1,70	5,71	0,1	0,02	0,08	0,02	0,2	0,8	0,1	1,3
		Подлёдная вода		35,8	7,06	2,6	1,33	2,06	0,55	12,7	5,0	1,2	25,4
	Снег на побережье		6,5	5,29	0,4	0,06	0,30	0,14	< 0,1	1,0	0,6	2,5	

(2,5–3,0 мг/л) (табл. 1). Многолетние исследования (1996–2006 гг.) показали, что содержание сульфат-ионов в снежном покрове незагрязнённых районов Южной Карелии в среднем равняется 0,4 мг/л, а вблизи промышленных центров и крупных населённых пунктов – 2,1 мг/л [10].

Во льду Урозера минерализация *по толщине льда* составляла 1,3 мг/л, а для Мунозера она колебалась от 1,1 до 4,5 мг/л. Максимальное содержание всех главных ионов в Мунозере установлено в нижнем слое керна льда, в районе сброса хозяйственно-бытовых сточных вод (станция М1). В нижнем слое льда содержание ионов Са составляло 0,6 мг/л (56 %-экв), Mg – 0,18 мг/л (36 %-экв), Na – 0,20 мг/л (6 %-экв), K – 0,10 мг/л (2 %-экв). В обоих исследованных озерах в анионном составе ледяного покрова преобладают сульфат-ионы. Концентрация их во льду Мунозера – 0,7–0,9 мг/л, а в анионном составе их доля равна 31–52 %-экв. В Урозере содержание сульфат-ионов изменяется от 0,6 до 0,8 мг/л (64–78 %-экв). Содержание ионов Cl во льду Мунозера максимально в районе сброса сточных вод – 0,5 мг/л (24 %-экв). Во льду Урозера концентрация ионов Cl низкая (0,1 мг/л, в среднем 15 %-экв), а содержание ионов K и Na во льду примерно одинаковое (0,1 мг/л, в среднем 7 и 27 %-экв соответственно). Включению ионов и молекул из льдообразующей воды в кристаллогидраты льда способствуют следующие физико-химические

процессы: адсорбционная и механическая окклюзия, адсорбция, дифференциация ионов под влиянием электрических потенциалов [11, 12].

В период с 1959 г. по 1990 г. *минерализация подлёдной воды* в Мунозере составляла 93 мг/л, а с 1990 по 2019 г. она возросла до 107 мг/л. Изменения суммы ионов в подлёдной воде Урозера за 60-летний период не произошло. Воды обоих озёр имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав (см. табл. 1). Анализ данных по содержанию суммы главных ионов в подлёдной воде Мунозера с 1959 по 2019 г. показал, что концентрации ионов Са и Mg не изменились, но с 1990 по 2019 г. увеличилось содержание ионов Na. Так, их концентрация в 1959–1990 гг. в подлёдной воде составляла 2,1 мг/л (9 %-экв), а с 1992 по 2019 г. она увеличилась в 2,3 раза – 4,8 мг/л (15 %-экв). В анионном составе подлёдной воды также произошли изменения, связанные в основном с содержанием ионов Cl. Среднегодовая концентрация ионов Cl в 1959–1990 гг. – 2,3 мг/л (5 %-экв), а в 2019 г. – 5,8 мг/л (12 %-экв). Увеличение содержания ионов Na и Cl связано со сбросом сточных вод в южный район Мунозера. Концентрация сульфат-иона в воде изменилась незначительно: с 11,3 мг/л (20 %-экв) до 11,5 мг/л (17 %-экв).

Для оценки влияния выпуска хозяйственно-бытовых сточных вод в южном и северном плёсах Мунозера проведён статистический дисперсионный анализ (ANOVA) концентрации ионов Cl

в подлёдной воде, который показал, что разница в концентрации хлоридных ионов до 1990 г. и после 1990 г. статистически значима как в озере в целом ($p = 1,79 \cdot 10^{-32} < 0,001$; число степеней свободы $dF = 51$), так и в южном ($p = 1,32 \cdot 10^{-18} < 0,001$; $dF = 24$), и в северном ($p = 6,76 \cdot 10^{-15} < 0,001$; число степеней свободы $dF = 25$) плёсах в отдельности.

Специфичность *распределения химических веществ между льдом и водой* характеризуется коэффициентом вовлечения K_v , %. Значение отношения минерализации льда (мг/л) к минерализации подлёдной воды для Мунозера находится в пределах 1,1–4,2%, а для Урозера – 5%. Например, для льда пресных озёр Европейской части России значение K_v лежит в пределах 5–15% [11]. Величина K_v в центральной части Онежского озера и Петрозаводской губы колеблется в пределах 3–4 и 3–12% соответственно [13]. Интенсивность вовлечения главных ионов в лёд из льдообразующей воды неодинакова. По литературным данным, значение K_v , как правило, ниже 100% [11]. При исследовании интенсивности вовлечения в лёд растворённых веществ из льдообразующей воды нами установлено, что, несмотря на некоторые особенности вовлечения ионов в лёд озёр Мунозеро и Урозера, прослеживается общая закономерность, которую мы отметили для Онежского озера [13]. Значения величин K_v (нижний ряд) катионов в верхнем ($\perp$) и нижнем ($\top$) слоях льда Мунозера на станции М1 (1) и на станции М3 (2) располагаются следующим образом:

	1				2			
$\perp$	$K^+ \gg Na^+ \ll Ca^{2+} > Mg^{2+}$				$K^+ < Na^+ = Mg^{2+} < Ca^{2+}$			
	1%	0,1%	1%	0,2%	<0,1%	0,4%	0,4%	0,7%
$\top$	$K^+ > Na^+ = Mg^{2+} = Ca^{2+}$				$K^+ < Na^+ = Ca^{2+} > Mg^{2+}$			
	8%	4%	4%	4%	<0,1%	1%	1%	0,5%

Избирательность вовлечения ионов металлов в лёд связана с величиной *гидратационного потенциала*. У щёлочно-земельных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) он близок к нулю (0,007 эВ), а у ионов щелочных металлов, особенно у K^+ , он выше нуля, с чем связано избирательное вовлечение K из воды льдом [14]. Коэффициент вовлечения ионов K^+ в нижний слой льда в загрязнённом районе Мунозера на станции М1 равен 8%, что в восемь раз выше, чем в незагрязнённом на станции М3. Например, вовлечение ионов K^+ в ледяной покров центральной части Онежского озера составляет 10%, а в Петрозаводской губе, подверженной значительному антропогенному воздействию, – 20% [13]. Для ледяного покрова многих озёр Сибири, в том числе и

оз. Байкал, вовлечение K^+ в ледяной покров лежит в пределах 9–116% (в среднем 20%) [11, 15]. Вовлечение щёлочно-земельных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в лёд Мунозера выше в загрязнённом районе озера и составляет 4 и 4% соответственно, а в чистом районе на станции М3 – 1% (Ca^{2+}) и 0,5% (Mg^{2+}).

При высокой скорости льдообразования в лёд вовлекаются ионы в такой последовательности: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+}$ и очень незначительно – Mg^{2+} [16]. Ледяной покров в довольно обособленном, лесном районе нахождения Урозера в ноябре 2018 г. образовался на 1,5 недели раньше, чем в Мунозере. Это, несомненно, отразилось на активности вовлечения химических компонентов в ледяной покров Урозера. Так, K_v для ионов Na^+ во льду Мунозера составляло в среднем 1,4%, а во льду Урозера – 4%. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} также вовлекаются в лёд, и их значения K_v в нижнем слое льда Урозера составили 4 и 2% соответственно. В Мунозере на станции М1 (1), на станции М3 (2) и на Урозере (3) отношение концентрации анионов в нижнем слое льда к их содержанию в подлёдной воде уменьшается в следующем ряду:

1	2	3
$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$	$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$
9% 8% 3%	6% 3% 0,3%	16% 8% 2%

Высокое значение K_v для сульфат-иона (6–16%) характерно для ледяного покрова обоих исследованных водоёмов. Отметим, что интенсивность вовлечения хлорид- и сульфат-ионов в лёд связана с близостью их потенциалов ионизации, равных соответственно 9,15 и 8,89 эВ, что близко к потенциалу ионизации воды (9,6 эВ). Коэффициент вовлечения гидрокарбонат-иона в лёд очень низкий – 0–3%. Гидрокарбонат-ион очень неустойчив в поверхностных водах, и определить его потенциал ионизации довольно трудно.

Биогенные элементы. Содержание *нитрат-иона* в снежном покрове на побережье Мунозера (0,20 мгN/л) и Урозера (0,30 мгN/л) в 14 и 25 раз выше содержания аммонийного азота соответственно (табл. 2). Во льду и подлёдной воде обоих озёр преобладающая форма азота $N_{орг}$, а среди минеральных форм азотсодержащих соединений превалируют нитраты (см. табл. 2). Так, средняя концентрация минеральных азотсодержащих соединений во льду Мунозера составляет 0,005 мгN/л, и на долю нитратного азота приходится 79%. В южном (станция М1) (1) и северном (станция М3) (2) плёсах Мунозера и Урозера (3) в

Таблица 2. Концентрация биогенных веществ в различных объектах озёр Мунозеро и Урозеро*

Дата, 2019 г.	Станция	Объект		Р _{мин}	Р _{общ}	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{орг}	N _{общ}	Fe _{общ}	Si
				мкг/л		мгN/л						мг/л
26.02.	МЗ	Снег на льду		1	4	0,002	0,016	0,08	0,17	0,27	0,02	0,25
		Лёд	верхний слой	0	1	0,001	0,001	0,01	0,14	0,15	0,03	0,01
			нижний слой	1	10	0,003	0,001	0,02	0,16	0,18	0,04	0,02
		Подлёдная вода		1	6	0,002	0,03	0,13	0,13	0,29	0,05	2,26
	М1	Снег на льду		0	4	0,002	0,014	0,05	0,03	0,10	0,02	0,26
		Лёд	верхний слой	0	1	0,002	0,001	0,01	0,02	0,03	0,03	0,0
			нижний слой	1	7	0,003	0,001	0,01	0,19	0,20	0,10	0,07
		Подлёдная вода		2	7	0,001	0,02	0,11	0,15	0,28	0,03	2,60
		Снег на побережье		3	5	0,002	0,014	0,20	0,06	0,28	0,02	0,03
	19.02.	Ур1	Урозеро									
Снег на льду			4	7	0,001	0,009	0,22	0,05	0,28	0,07	0,04	
Лёд			верхний слой	1	4	0,001	0,001	0,01	0,09	0,10	0,04	0,01
			нижний слой	2	5	0,001	0,001	<0,01	0,13	0,13	0,04	0,01
Подлёдная вода			1	5	0,001	0,01	0,02	0,13	0,16	0,04	0,15	
Снег на побережье		3	5	0,001	0,012	0,30	0,06	0,37	0,03	0,02		

*Р_{мин} – фосфор минеральный; Р_{общ} – фосфор общий; N_{орг} – азот органический; N_{общ} – азот общий; Fe_{общ} – железо общее; Si – кремний общий.

двух образцах льда (верхний и нижний) наблюдается следующее распределение коэффициентов вовлечения K_v азотсодержащих соединений:

	1			2			3		
⊥	NH ₄ ⁺ < NO ₃ ⁻ < N _{орг}			NH ₄ ⁺ < NO ₃ ⁻ << N _{орг}			NH ₄ ⁺ < NO ₃ ⁻ < N _{орг}		
	5 %	9 %	13 %	3 %	8 %	108 %	10 %	50 %	69 %
⊥	NH ₄ ⁺ < NO ₃ ⁻ << N _{орг}			NH ₄ ⁺ < NO ₃ ⁻ << N _{орг}			NH ₄ ⁺ >> NO ₃ ⁻ << N _{орг}		
⊥	5 %	9 %	127 %	3 %	15 %	123 %	10 %	0 %	100 %

Высокие концентрации *органического азота* (в среднем 0,13 мгN/л) и K_v в керне льда Мунозера показывают, что на химический состав льда оказывает влияние антропогенное воздействие. В южном плёсе озера (станция М1), где влияние коммунально-бытовых сточных вод значительно, содержание N_{орг} в нижнем слое керна льда в 5 раз выше, чем в верхнем. В литоральной области Петрозаводской губы Онежского озера, испытывающей антропогенное воздействие, также отмечены высокие концентрации N_{орг} (0,24 мгN/л) [13]. В Урозере содержание минеральных и органических форм N во льду по вертикальному профилю не отличается (см. табл. 2).

В исследуемых озёрах в системе снег на льду – лёд – подлёдная вода концентрация Р_{мин} варьирует от 0 до 2 мкг/л. Однако в снеге на льду Урозера содержание его повышено до 4 мкг/л, что обусловлено аэрогенным влиянием промышленного центра г. Петрозаводск. Представ-

ляет интерес вовлечение фосфора в лёд из подлёдной воды в южном (1) и северном (2) плёсах Мунозера по вертикальному профилю в кернах:

	1		2	
⊥	Р _{мин} < Р _{общ}		Р _{мин} < Р _{общ}	
	0 %	14 %	0 %	17 %
⊥	Р _{мин} < Р _{общ}		Р _{мин} < Р _{общ}	
⊥	50 %	100 %	100 %	167 %

Повышенное содержание Р_{общ} в кернах льда приурочено не к верхним слоям льда, как это было отмечено нами для Онежского озера [13], а к нижним, и обусловлено это антропогенным влиянием коммунально-бытовых сточных вод и отходами форелеводческой фермы. Одна из причин пониженной концентрации Р_{общ} в верхних горизонтах ледяного покрова, по-видимому, связана с тем, что содержание Р_{общ} в льдообразующей воде в начале ледостава ниже, чем в последующих фазах формирования льда. Это объясняется интенсивным перемешиванием водных масс в предшествующий ледоставу осенний период. Нижние горизонты ледяного покрова формировались при более высоких значениях Р_{общ} в подлёдной воде в период зимней стагнации. Отметим высокие концентрации Р_{общ} (10 мкг/л) в нижних слоях льда и его вовлечение в лёд ($K_v = 167\%$) вблизи форелеводческих садков. Содержание его во льду в 1,7 раза выше, чем в подлёдной воде (см. табл. 2). Накопление Р_{общ} в ниж-

Таблица 3. Содержание органических взвешенных веществ в различных объектах озёр Мунозеро и Урозеро

Дата, 2019 г.	Станция	Объект	Взвешенное вещество, мг/л	Цветность, градусы	Перманганатная окисляемость, мгО/л	$C_{\text{орг}}$, мг/л
<i>Мунозеро</i>						
26.02.	МЗ	Снег на льду	< 0,1	2	0,69	1,2
		Лёд	верхний слой	1	0,23	0,7
			нижний слой	1	0,46	0,9
		Подлёдная вода	< 0,1	9	3,0	4,2
	М1	Снег на льду	< 0,1	2	0,54	1,0
		Лёд	верхний слой	1	0,46	1,0
			нижний слой	1	0,62	1,2
		Подлёдная вода	< 0,1	12	3,6	4,4
		Снег на побережье	< 0,1	2	1,11	1,2
<i>Урозеро</i>						
19.02.	Ур1	Снег на льду	0,2	3	0,69	1,1
		Лёд	верхний слой	1	0,46	0,9
			нижний слой	1	0,38	0,8
		Подлёдная вода	< 0,1	3	1,9	2,0
		Снег на побережье	0,2	1	0,65	1,0

них горизонтах льда отмечено также во льдах некоторых озёр Приморского края [11].

В Урозере концентрация минерального фосфора в нижнем слое льда в 2 раза выше, чем в верхнем (см. табл. 2). Коэффициент вовлечения K_v общего фосфора в лёд в этом озере также высокий: в верхнем слое он равен 80%, в нижнем — 100%. Содержание Fe в снеге на льду Урозера в 3,5 раза выше, чем в снеге на льду Мунозера (0,02 мг/л), что обусловлено аэрогенным влиянием г. Петрозаводск. Железо до 90% вовлекается в лёд в форме растворимых и коллоидно-растворимых соединений [11, 17]. Концентрация $Fe_{\text{общ}}$ в ледяном покрове Мунозера изменяется от 0,03 до 0,10 мг/л. Максимальная концентрация отмечена в нижнем слое льда на станции М1, где коэффициент вовлечения $Fe_{\text{общ}}$ в верхнем слое льда в Мунозере изменяется от 60 до 100%, а в нижнем — от 80 до 323%. Содержание $Fe_{\text{общ}}$ в Урозере во льду и подлёдной воде одинаковое — 0,04 мг/л. Коэффициент вовлечения $Fe_{\text{общ}}$ по всему керну льда в озере равен 100%.

Концентрация Si в снеге на льду озёр изменяется от 0,04 (Урозеро) до 0,26 мг/л (Мунозеро). Содержание Si во льду Мунозера колеблется от 0 до 0,07 мг/л. Максимальные его концентрации отмечены в нижнем слое льда на станции М1. В подлёдной воде концентрация Si в Мунозере составляет в среднем 2,40 мг/л, в Урозере — 0,15 мг/л (см. табл. 2). Коэффициент вовле-

чения $Si_{\text{общ}}$ в лёд из подлёдной воды Мунозера и Урозера составляет 1 и 7% соответственно.

Органическое вещество (ОВ). В снеге, собранном на льду озёр, цветность воды низкая и равна 2–3°, перманганатная окисляемость (ПО) и концентрация $C_{\text{орг}}$ изменяются в очень узких пределах: 0,54–0,69 мгО/л и 1,0–1,2 мг/л соответственно (табл. 3). Низки и косвенные показатели содержания органических веществ во льду озёр: цветность воды 1°, ПО изменяется от 0,23 до 0,62 мгО/л. В Мунозере в нижних слоях льда значение ПО в 1,5–2,0 раза выше, чем в верхних. Концентрация $C_{\text{орг}}$ в ледяном покрове Мунозера составляет 0,7–1,2 мг/л, максимальные его величины также приурочены к нижним слоям льда южного плёса озера. Цветность воды в подлёдных водах Мунозера в южном его районе составляет 12°, в северо-западном — 9°. В соответствии с низкими величинами цветности воды невелики и значения ПО — 3,0–3,6 мгО/л. В подлёдной воде Урозера эти показатели в 2 раза ниже, чем в Мунозере (см. табл. 3).

Косвенные показатели органических веществ указывают на очень низкое содержание гуминовых веществ в подлёдной воде озёр. Коэффициент вовлечения K_v органических соединений $C_{\text{орг}}$ в лёд достаточно высокий в Мунозере и составляет от 17 до 27%. Максимальное его значение — в нижнем слое льда. Например, в Петрозаводской губе Онежского озера вовлечение $C_{\text{орг}}$ в лёд из подлёдной воды также высокое и составля-

ет 10–20% [13]. Поскольку гуминовых веществ в подлёдной воде Мунозера (по косвенным показателям) очень мало, очевидно, что в ледяной покров более интенсивно вовлекаются органические соединения антропогенного происхождения и это — одна из причин накопления $P_{\text{общ}}$ и $N_{\text{общ}}$ во льду. Содержание взвешенных веществ в снеге на льду и на побережье Мунозера очень низкое ($< 0,1$ мг/л), в Урозере — чуть выше (0,2 мг/л), что обусловлено аэрогенным влиянием г. Петрозаводск. В ледяном покрове и в льдообразующей воде в обоих исследованных озёрах взвешенных веществ мало ($< 0,1$ –0,2 мг/л) (см. табл. 3).

Заключение

Сравнительный анализ химического состава исследуемых озёр показал, что минерализация снега на льду Мунозера почти в 2 раза выше (10,9–13,4 мг/л), чем в Урозере (7,5 мг/л), что указывает на более высокий уровень локальных аэрогенных выпадений на лёд Мунозера. Из макрокомпонентов наибольшее выпадение отмечено для сульфатов и хлоридов. Высокие концентрации сульфат-ионов (1,3–1,7 мг/л) в составе снега на льду Мунозера обусловлены влиянием целлюлозно-бумажного комбината, расположенного в 20 км от озера в г. Кондопога. В пробах снега, отобранных на побережьях исследуемых озёр, вдали от населённых пунктов, минерализация низкая (2,5–3,0 мг/л). Снег на льду Мунозера содержит более высокие концентрации катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) и анионов (SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^-).

Минерализация ледяного покрова в исследуемых озёрах изменяется от 1,1 до 4,5 мг/л. Максимальные её значения установлены в нижнем слое льда в южном районе Мунозера, испытывающем повышенное антропогенное воздействие в результате сброса хозяйственно-бытовых сточных вод. Как показало исследование, среди ка-

тионов в лёд обоих озёр в большей степени вовлекался ион K , а среди анионов — сульфат-ион. На интенсивность их вовлечения значительно влияют следующие параметры: показатель гидратационного потенциала, скорость льдообразования и антропогенное воздействие.

Минерализация подлёдных вод в Мунозере (107 мг/л) увеличилась за последние 30 лет на 10 мг, что связано с ростом антропогенной нагрузки. Изменение суммы ионов в подлёдной воде Урозера (25,4 мг/л) за 60-летний период не произошло. Воды обоих озёр имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав.

Содержание органических веществ в системе снег — лёд — подлёдная вода в исследуемых озёрах низкое. В снеге на льду озёр она составила 1,0–1,2 мг/л, в ледяном покрове — 0,7–1,2 мг/л, в подлёдной воде Мунозера — 4,3, Урозера — 2,0 мг/л. Коэффициент вовлечения $C_{\text{орг}}$ в лёд в озёрах — высокий (17–27%). Содержание биогенных элементов в нижних слоях льда Мунозера показало высокие концентрации $P_{\text{общ}}$ (до 10 мкг/л) и $N_{\text{орг}}$ (до 0,19 мг/л). Это говорит о том, что на химический состав льда влияет антропогенное воздействие. В Урозере содержание минеральных и органических форм азота во льду по вертикальному профилю не отличается.

Благодарности. Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (ИВПС КарНЦ РАН). Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федеральному исследовательскому центру «Карельский научный центр Российской академии наук».

Acknowledgments. The study was funded by the Russian Foundation for Basic Research (Institute of NWPI KRC RAS). The research was carried out using the equipment of the Core Facility of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences

Литература

1. Харкевич Н.С. Гидрохимия Кончезерской группы озер — уникальных водных объектов Карелии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1991. 126 с.
2. Сабылина А.В., Икко О.И. Изменение химического состава воды озера Мунозеро (Карелия) за по-

References

1. Kharkevich N.S. *Gidrokimiya Konchezerskoy gruppy ozer — unikal'nykh vodnykh ob'yektov Karelii*. Hydrochemistry of the Konchzero group of lakes — unique water bodies of Karelia. Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences, 1991: 126 p. [In Russian].
2. Sabylina A.V., Ikko O.I. Changes in the chemical composition of the water in Lake Munozero (Karelia) over the past 60 years.

- следние 60 лет // Тр. Карельского науч. центра РАН. 2019. № 9. С. 76–90. doi: 10.17076/lim1046.
3. Зеленкова-Перфильева М.К. К гидрохимии Кончезерской группы озер // Тр. Бородинской пресноводной биологической станции Карелии. 1927. Т. V. С. 64–101.
4. Озера Карелии: Справочник / Под ред. Н.Н. Филатова, В.И. Кухарева. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. 464 с.
5. Поляков Ю.К., Фрейндлинг В.А. Общая гидрологическая характеристика бассейна р. Шуя // Поверхностные воды озерно-речной системы Шуи в условиях антропогенного воздействия. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1991. С. 25–33.
6. Бискэ Г.С. Четвертичные отложения и геоморфология Карелии. Петрозаводск, 1959. 307 с.
7. Еруков Г.В., Лак Г.Ц. Почвы и почвенный покров денудационно-тектонических ландшафтов Заонежья // Исследования почв лесных ландшафтов Карелии. Петрозаводск, 1985. С. 5–46.
8. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. 1 / Под ред. Л. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.
9. Аналитические, кинетические и расчетные методы в гидрохимической практике / Под ред. П.А. Лозовика, Н.А. Ефременко. СПб.: Нестор-История, 2017. 272 с.
10. Потапова И.Ю., Лозовик П.А. Характеристика химического состава атмосферных осадков и химических выпадений на территории Карелии // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998–2006 гг. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С. 174–187.
11. Иванов А.В. Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод. Хабаровск: Дальнаука, 1998. 164 с.
12. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: Химия, 1978. 296 с.
13. Сабылина А.В., Ефремова Т.А. Химический состав льда и подледной воды Онежского озера (на примере Петрозаводской губы) // Лёд и Снег. 2018. Т. 58. № 3. С. 417–428. doi: 10.15356/2076-6734-2018-3-417-428.
14. Розенталь О.М. Структура и вмержание в лед гидратационных комплексов ионов // Журнал структурной химии. 1971. № 5. С. 915–919.
15. Воробьева И.Б., Напрасникова Е.В., Власова Н.В. Исследование гидрокриогенных компонентов юго-западного побережья Байкала (эколого-геохимический аспект) // Лёд и Снег. 2010. № 2 (110). С. 56–60.
16. Адамс К.М., Френч Д.Н., Кингери У.Д. Отверждение и распреснение морского льда в естественных условиях // Лед и Снег. М.: Мир, 1966. С. 237–249.
17. Анисимова Н.П., Роговская Л.Г. Изменение химического состава озерного льда во времени // Озера криолитозоны Сибири. Новосибирск: Наука, 1974. С. 128–137.
- Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN.* Transactions of the Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences. 2019, 9: 76–90. doi: 10.17076 / lim1046. [In Russian].
3. *Zelenkova-Perfil'yeva M.K.* To the hydrochemistry of Konchzero group of lakes. *Trudy Borodinskoy presnovodnoy biologicheskoy stantsii Karelii.* Transactions of the Borodinskaya freshwater biological station of Karelia. 1927, V: 64–101. [In Russian].
4. *Ozera Karelii.* Lakes of Karelia. Eds.: N.N. Filatov, V.I. Kukharev. Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences, 2013: 464 p. [In Russian].
5. *Polyakov Yu.K., Freyndling V.A.* General hydrological characteristics of the Shuya river basin. *Poverkhnostnyye vody ozerno-rechnoy sistemy Shui v usloviyakh antropogennogo vozdeystviya.* Surface waters of the lake-river system Shuya in the conditions of anthropogenic impact. Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences, 1991: 25–33. [In Russian].
6. *Biske G.S.* *Chetvertichnye otlozheniya i geomorfologiya Karelii.* Quaternary deposits and geomorphology of Karelia. Petrozavodsk, 1959: 307 p. [In Russian].
7. *Yerukov G.V., Lak G.Ts.* Soils and soil cover of denudation-tectonic landscapes of Zaonezhie. *Issledovaniya pochv lesnykh landshaftov Karelii.* Studies of soils of forest landscapes of Karelia. Petrozavodsk, 1985: 5–46. [In Russian].
8. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi. Ch. 1.* Guidelines for the chemical analysis of land surface water. Part 1. Ed. L. Boyeva. Rostov-on-Don: NOK, 2009: 1044 p. [In Russian].
9. *Analiticheskiye, kineticheskiye i raschetnye metody v gidrokhimicheskoy praktike.* Analytical, kinetic and calculation methods in hydrochemical practice. Eds.: P.A. Lozovik, N.A. Efremenko. St. Petersburg: Nestor-History, 2017: 272 p. [In Russian].
10. *Potapova I.Yu., Lozovik P.A.* Characterization of the chemical composition of precipitation and chemical deposition in the territory of Karelia. *Sostoyanie vodnykh ob'ektov Respubliki Kareliya. Po rezul'tatam monitoringa 1998–2006 gg.* State of water bodies of the Republic of Karelia. According to the monitoring results of 1998–2006. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2007: 174–187. [In Russian].
11. *Ivanov A.V.* *Kriogennaya metamorfizatsiya khimicheskogo sostava prirodnikh l'dov, zamerzayushchikh i talykh vod.* Cryogenic metamorphization of the chemical composition of natural ice, freezing and melt water. Khabarovsk: Dalnauka, 1998: 164 p. [In Russian].
12. *Sergeyev G.B., Batyuk V.A.* *Kriokhimiya.* Cryochemistry. Moscow: Chemistry, 1978: 296 p. [In Russian].
13. *Sabylina A.V., Yefremova T.A.* The chemical composition of ice and ice water on Lake Onega (on the example of the Petrozavodsk Bay). *Led i Sneg.* Ice and Snow. 2018, 58 (3): 417–428. doi: 10.15356/2076-6734-2018-3-417-428. [In Russian].
14. *Rozental' O.M.* Structure and freezing of ion hydration complexes in ice. *Zhurnal strukturnoy khimii.* Journ. of Structural Chemistry. 1971, 5: 915–919. [In Russian].
15. *Vorob'yeva I.B., NaprasnikovaYe.V., Vlasova N.V.* Study of the hydrocryogenic components of the southwestern coast of Lake Baikal (ecological and geochemical aspect). *Led i Sneg.* Ice and Snow. 2010, 2 (110): 56–60. [In Russian].
16. *Adams K.M., French D.N., Kingery U.D.* Solidification and desalination of sea ice under natural conditions. *Led i sneg.* Ice and snow. Moscow: Mir, 1966: 237–249. [In Russian].
17. *Anisimova N.P. Rogovskaya L.G.* Changing in the chemical composition of lake ice over time. *Ozera kriolitozony Sibiri.* Lakes of the cryolithozone of Siberia. Novosibirsk: Nauka, 1974: 128–137. [In Russian].