

На правах рукописи
УДК 504.4.054:551.312

Белкина Наталья Александровна

**ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДИАГЕНЕЗА ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЙ ОНЕЖСКОГО И ЛАДОЖСКОГО ОЗЕР ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ АНТРОПОГЕННЫХ ФАКТОРОВ**

Специальность 25.00.27 — гидрология суши,
водные ресурсы, гидрохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Санкт-Петербург
2003

Работа выполнена в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии
Института водных проблем Севера Карельского ЦНЦ РАН

Научный руководитель: кандидат географических наук
Н.В. Игнатьева

Официальные оппоненты: доктор географических наук, профессор
В.В. Дмитриев

доктор химических наук
Г.Т. Фрумин

Ведущая организация: Государственное научно-
производственное
предприятие "Севморгео"

Защита диссертации состоится 17 апреля 2003 г. в ... часов
на заседании специализированного совета Д 002.064.01
при Институте озероведения РАН по адресу:
196105, г. Санкт-Петербург, ул. Севастьянова, д. 9

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института озероведения РАН

153150K
Автореферат разослан "....." марта 2003 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат биологических наук

В.П. Беляков

БИБЛИОТЕКА
Карельского научного
центра РАН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

Донные отложения занимают особое положение в цепи круговорота вещества и энергии в водоеме, являясь одновременно накопителем и внутренним источником химических веществ. В донных отложениях отражаются любые изменения физико-географических и лимнологических условий в различные периоды существования озера, поэтому они могут рассматриваться в качестве индикатора его экологического состояния. Так, вертикальное распределение компонентов осадков связано с историей внешнего воздействия на водоем и изменениями его состояния. При значительном долговременном антропогенном воздействии на водные экосистемы интенсивность и соотношение величин потоков вещества через границу раздела «вода - дно» изменяются в пользу поступления вещества со дна в водную массу. При этом донные отложения превращаются из фактора самоочищения водоема в источник его вторичного загрязнения.

Для каждого водоема в силу его специфики требуется определенный подход для оценки антропогенного влияния. Значение донных отложений возрастает при анализе и прогнозировании последствий антропогенного воздействия на экосистему большого озера, поскольку результаты воздействия проявляются не сразу и неравномерно по всей акватории вследствие развития крупномасштабных динамических процессов.

Для оценки состояния экосистемы при воздействии на нее загрязняющих веществ, оказывающих токсическое действие на гидробионты (металлы, специфические органические соединения) широко используется подход на основе степени превышения фонового содержания веществ в донных отложениях.

В настоящее время одной из методологических задач лимнологии является разработка критериев оценки в условиях многофакторного воздействия, когда в водоем с водосбора поступают биогенные (Р и N) и органические вещества (ОВ), стимулирующие развитие биоты. Одним из подходов к решению этой задачи может служить изучение окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений.

Основная цель работы заключается в установлении закономерностей изменения окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений при антропогенном воздействии и использовании этих закономерностей для оценки состояния водоема.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

- выявить основные закономерности формирования химического состава донных отложений Онежского и Ладожского озер, а также его изменения под влиянием антропогенных факторов;
- на основе наиболее репрезентативных показателей состава и окислительно-восстановительных свойств донных отложений установить пространственную изменчивость их химического состава и скорость поступления веществ из донных отложений в воду в зависимости от антропогенной нагрузки;
- показать временную изменчивость состава и свойств донных отложений в районах, испытывающих длительное антропогенное воздействие.

Защищаемые положения

Антропогенная трансформация донных отложений отражается в устойчивом росте содержания в них органического вещества, фосфора, азота, металлов, а также в нарушении закономерностей их пространственного распределения.

Антропогенное воздействие на водную экосистему независимо от его характера влияет на процессы окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений, и определяется изменением химических форм и перераспределением элементов по вертикали в донных осадках (как в твердой, так и в жидкой фазе), а также в изменении характера обменных процессов на границе раздела вода-дно.

Изучение процессов окислительно-восстановительного диагенеза в донных отложениях может рассматриваться как один из методологических подходов в исследовании состояния водоемов.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- впервые изучено современное пространственное распределение органического вещества, биогенных элементов и металлов в донных отложениях Онежского озера и изменение их содержания за последние 40 лет. Установлены закономерности формирования осадков Онежского и северной части Ладожского озер в условиях антропогенного воздействия;
- впервые для оценки экологического состояния пресноводных экосистем, находящихся в условиях многофакторного воздействия использован комплекс показателей, характеризующий окислительно-восстановительное состояние донных отложений;
- на основе данного подхода впервые на единой методической основе в иловых осадках аккумуляционных зон исследовано вертикальное распределение азота, фосфора, органического вещества, железа, марган-

ца, с учетом их фракционного состава, включая твердую фазу и поровый раствор.

- установлены закономерности изменения окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений при антропогенном воздействии.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- предложенный методологический подход к изучению окислительно-восстановительного состояния донных отложений может найти широкое применение при исследовании крупных глубоководных озер, а также морских экосистем;
- методические разработки, проведенные автором, могут быть использованы для получения характеристик, наиболее адекватно отражающих реальное состояние донных отложений;
- результаты исследования были использованы:
 - 1) для организации и проведения мониторинга за состоянием экосистем Онежского и Ладожского озер, Выгозерского водохранилища и других водоемов Карелии;
 - 2) при подготовке методических рекомендаций по проведению комплексного мониторинга Ладожского озера по программе фонда TACIS;
 - 3) для экологической оценки эффективности природоохранных мероприятий, проведенных на Кондопожском ЦБК;
 - 4) при изучении временных изменений химического состава донных отложений Кондопожской губы Онежского озера, испытывающей воздействие сточных вод ЦБП на протяжении более 70 лет. Оценена площадь загрязнения и степень воздействия техногенных накоплений на качество вод губы.

Личный вклад соискателя. В основу работы положены собственные исследования автора на Онежском и Ладожском озерах в 1992-2001 годах. Постановка проблемы, методическое обеспечение ее решения и анализ результатов осуществлены автором. Консультационную помощь при обработке материала оказали к.г.н. Игнатьева Н.В., Васильева Е.П. и к.х.н. Лозовик П.А., экспедиционные и аналитические работы проводились с участием сотрудников лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН.

Апробация работы и публикации. Результаты исследования неоднократно были доложены на научных семинарах лаборатории гидрохимии и гидрогеологии и заседаниях Ученого Совета ИВПС КарНЦ РАН. Отдельные положения диссертации были представлены на Международной конференции "Крупные озера Европы - Ладожское и Онежское" (Петрозаводск, 1996); на всероссийском совещании и выездной научной сессии

отделения океанологии, физики атмосферы и географии РАН "Антропогенное воздействие на природу севера и его экологические последствия" (Апатиты, 1998); на Международном Симпозиуме "Палеоклиматы и эволюция палеогеографических обстановок в геологической истории Земли" (Петрозаводск, 1998); на международной экологической школе "Биоиндикация 98" (Петрозаводск 1998); на III и IV Международных Ладожских симпозиумах (Петрозаводск, 1999; Новгород, 2002); на Международной конференции "Гидроэкология на рубеже веков" (С.-Петербург, 2000). Материалы диссертации изложены в 21 публикации, в том числе в 1 монографии и 4 статьях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов, изложена на 149 страницах текста. Она содержит 35 рисунков и 24 таблицы. Список цитируемой литературы включает 128 отечественных и 81 иностранную публикацию.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Объекты и методика исследования

Онежское и Ладожское озера – это уникальные крупнейшие глубоководные озера Европы (площадь зеркала - 9720 км², 17680 км² и объем водной массы - 291,2 км³ и 908 км³, соответственно), расположенные в зоне сочленения древнего Балтийского кристаллического щита и Русской платформы. Основная водная масса этих озер характеризуется однородностью состава и низкой величиной минерализации (37 мг·л⁻¹ – Онежское озеро, 63 мг·л⁻¹ – Ладожское). Большая часть водных масс Онежского озера сохранила олиготрофный характер, трофический статус северо-западных губ Кондопожской и Петрозаводской, подверженных процессам антропогенного эвтрофирования, сменился на мезотрофный. По химическим показателям Северная открытая часть Ладожского озера сопоставима с олиго-мезотрофными экосистемами, а район Сортавальских шхер - с эвтрофными.

Значительное антропогенное влияние, которое эти водоемы испытывают на протяжении последних десятилетий, отражается на экологическом состоянии донных отложений. Для Онежского озера анализ пространственно - временных изменений химического состава поверхностного слоя (0-5 см) донных отложений разного типа был проведен с использованием первичных данных, собранных на 200 станциях (1597 проб) с 1959 по 1986 годы. Оценка изменения химического состава осадков Ладожского озера проводилась сравнением полученных в ходе исследования результатов с литературными данными. Характеристика современного состояния донных отложений дана на основе исследований, проведенных автором, на 26 станциях Онежского озера и 33 станциях Ладожского озера (однора-

звый или периодический отбор). Всего было отобрано и обработано свыше 400 проб донных отложений, придонной (в 1 м от поверхности дна) и надилловой воды (слой 0-5 см от поверхности дна) и проведено около 6000 определений различных физико-химических и химических показателей.

Оценка степени антропогенного воздействия проведена путем сравнения современных характеристик донных отложений зон аккумуляции с фоновыми величинами. За фоновые концентрации принято: либо содержание вещества в осадке до изучаемого воздействия, либо его содержание вне зоны воздействия. Для диагенетически малоподвижных компонентов - содержание вещества в нижних слоях осадка, сформировавшихся в «доиндустриальный» период. При наличии точечных источников загрязнения оценка степени антропогенного воздействия проводилась также сравнением характеристик осадков по мере удаления от источника загрязнения.

На основе анализа методической литературы и собственных исследований автора был выбран комплекс показателей, описывающих окислительно-восстановительное состояние донных отложений, а также наиболее оптимальные методы отбора и анализа проб. Отбор придонной воды осуществлялся батометром Рутнера на расстоянии 1 м от дна. В пробе воды фиксировался растворенный кислород (по Винклеру); определялось содержание CO₂ и HCO₃⁻. Отбор донных отложений производился поршневой трубкой или стратометром "Limnos". Монолит донных отложений был разделен на шесть слоев по длине колонки: 0-1 см, 1-2 см, 2-3 см, 3-5 см, 5-10 см и 10-15 см, а в случае ярко выраженной слоистости осадка - в соответствии с генетическими слоями. Толщина окисленного слоя (z) оценивалась визуально. В пробах воды и донных отложений измерялись величины pH и Eh, температура и электропроводность. Поровые воды выделялись методом вакуумной фильтрации или центрифугированием. В поровых и надилловых водах определялись концентрации Fe²⁺, ортофосфатов, NO₂⁻, NH₄⁺, Fe_{общ}, P_{общ}, Mn_{общ} и N_{общ}.

Во влажных образцах донных отложений определялись: естественная влажность, пористость и удельная масса, аммонийный азот, железо, марганец и лабильный фосфор, фракционный состав неорганического фосфора, нефтепродукты, летучие с паром фенолы и растительные пигменты.

В образцах воздушно-сухого грунта определялись: потеря при прокаливании (П.П.П.), азот общий и фосфор, общий, органический углерод, гуминовые (ГК) и фульвовые (ФК) кислоты.

Разнообразие химических методов, применяемых для анализа донных отложений, потребовало проведения ряда методических работ:

- по отработке методики определения Eh с индифферентными электродами *in situ* в ненарушенном слое донных отложений, а также разде-

ленных послонно осадков с использованием медиаторов ($\text{FeCu}^{3,4}$, J_2/J , ЭДТА, ОЭДФК);

- по определению потребления кислорода (ПК) илом;
- по сравнению методов определения: $\text{C}_{\text{орг}}$ - методом Тюрина и ХПК (Дугин, 1988), Р - методами персульфатным и Кьельдаля, Fe - после экстракции в кислой среде и атомной адсорбцией, П.П.П. при 900°C и при 550°C .

Глава 2. Формирование донных отложений Онежского и Ладожского озер в условиях антропогенного воздействия

Большие размеры, разнообразная морфометрия, сложный гидродинамический режим, неравномерное распределение приточности и различная степень антропогенного воздействия определяют четко выраженную гетерогенность экосистем Онежского и Ладожского озер, отражающуюся на неоднородности химического состава донных отложений. Терригенный шнос является основным источником взвешенного вещества только в прибрежной части. В центральных районах взвеси образуются, главным образом, за счет внутриозерных процессов. Антропогенный фактор играет значительную роль при формировании донных отложений заливов, в прибрежье которых расположены крупные промышленные центры республики Карелия. За последние 20-30 лет экосистемы обоих озер претерпели заметные изменения, связанные с антропогенным влиянием, что особенно проявилось в донных отложениях.

Для Онежского озера, сравнение современного распределения ОВ, биогенных элементов, хлорофилла в поверхностном слое (0-5 см) донных отложений с материалами многолетних исследований (табл.1) свидетельствует о существенном изменении химического состава донных отложений, испытывающих антропогенное воздействие, и значительном увеличении площади дна, подверженной эвтрофированию и загрязнению. Особенно это проявилось в Петрозаводской, Кондопожской губах и Повенецком заливе.

Донные отложения Большой губы Повенецкого залива формируются под влиянием хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод Медвежьегорского промузла. Если в 60-е годы были отмечены лишь участки локального промышленно-бытового загрязнения городского прибрежья, то современное состояние донных отложений свидетельствует о расширении зоны антропогенного влияния в сторону открытого плеса, где содержание ОВ увеличилось в 3 раза, азота в 2 раза, а фосфора больше, чем на порядок и составляет 1.5, 0.5 и 0.3 % воздушно-сухой навески (в.с.н.), соответственно.

Донные отложения Петрозаводской губы формируются в условиях смешения озерных, речных и сточных вод. Активный гидродинамический режим и седиментация взвешенного стока рек Шуя, Неглинка и Лососинка, влияние промышленно-бытовых, ливневых и дренажных сточных вод г. Петрозаводска, расположенного вдоль западного берега губы, обуславливают значительную вариабельность в распределении донных отложений и их химического состава. Преимущественно илистые отложения залива содержат в своем составе от 1.5 до 13 % органического вещества, величина атомного отношения C:N колеблется от 4.2 до 18.7, соотношение $\text{ГК:ФК} = 0.7$, Fe от 2 до 10 %, Mn от 0.2 до 1.7 %, $\text{N}_{\text{общ}}$ от 0.01 до 0.3 %, $\text{P}_{\text{общ}}$ от 0.1 до 0.5 %. За последние 20 лет в глубоководной части губы, концентрация ОВ увеличилась в 1.5 раза, а N и P в 3 раза. В районе городского прибрежья, как результат антропогенного влияния, на глубине 15-20 м сформировалась зона техногенных накоплений, обладающих восстановительными свойствами, способная значительно влиять на качество вод губы. Концентрации тяжелых металлов здесь превышают кларковые значения: Cu в 3-5 раз, Zn - в 2-6 раз, Cr и Pb в 2 раза, Ni, V, Ti, - в 1.5 раза. Содержание нефтепродуктов очень высокое (до 1 % в.с.н.).

На формирование донных отложений Кондопожской губы значительное влияние оказывает сброс сточных вод целлюлозно-бумажного комбината (с 1929 года) и хозяйственно-бытовых сточных вод г. Кондопоги и сток р. Суны. Следствием распространения органического загрязнения по всей акватории губы являются очень высокие концентрации ОВ, азота, серы, железа в вершинной части губы (до 70, 1, 0.7, 9 % в.с.н., соответственно), а также устойчивый рост концентрации этих элементов в осадках глубоководной части губы. Содержание в донных отложениях Кондопожской губы растительных пигментов - самое высокое в Онежском озере (от 0.1 до 500 $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ в.с.н.).

В течение последних десяти лет в формировании донных отложений центральных районов Онежского озера прослеживается влияние выносимых из северо-западных губ загрязненных вод. Здесь наблюдается устойчивый рост содержания органического вещества, фосфора и азота. В песчаных отложениях южной части озера концентрации ОВ по сравнению с 70-80 годами увеличились в 2 - 2.5 раза, в илах Центрального Онего в 2,5 и 3 раза, в донных отложениях залива Большое Онего в четыре раза, концентрации железа, марганца и свинца здесь превышают кларки на порядок. Валовое содержание растительных пигментов варьирует по плесам: в Центральном районе изменяется от 0.4 до 3 мкг на 1 г в.с.н., в Большом Онего от 5 до 25 $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ в.с.н., в Петрозаводском Онего от 14 до 31 $\text{мкг}\cdot\text{г}^{-1}$ в.с.н.

Таблица 1.

Химический состав донных отложений Онежского озера (слой 0-5 см, % в.с.н. в 1964-1985 г.г.)

Тип отложения	Кол. проб	Гумус	Нобц.	Робц.	Разбильяк.	Feобц.	Mn
Центральное, Большое и Южное Онего (Расчеты проводились по данным 1964-1985 г.г.)*							
Песок	150	0.17**	0.02	0.03	0.003	0.02	0.03
		0.12-0.46	0.0-0.08	0.02-0.07	0.001-0.005	0.01-0.03	0.01-0.05
Песок с илом	148	0.48	0.07	0.04	0.005	0.08	0.04
		0.30-0.68	0.05-0.15	0.01-0.06	0.001-0.03	0.03-0.15	0.02-0.05
Крупноалевритовый ил	136	1.0	0.18	0.08	0.01	1.5	0.3
		0.51-1.5	0.09-0.21	0.03-0.15	0.006-0.04	0.6-3.0	0.16-1.1
Мелкоалевритовый ил	121	2.1	0.75	0.10	0.049	2.5	0.75
		1.2-3.8	0.27-0.96	0.09-0.14	0.045-0.08	0.9-4.7	0.37-1.3
Глинистый ил	100	3.1	0.82	0.13	0.055	2.5	0.8
		2.2-5.85	0.48-0.98	0.10-0.20	0.05-0.11	1.5-5.5	0.25-1.9
Петрозаводская губа (Расчеты проводились по данным 1960-1979 г.г.)							
Песок	35	0.20	0.04	0.05	0.004	0.03	0.05
		0.14-0.40	0.01-0.06	0.01-0.10	0.002-0.007	0.01-0.08	0.03-0.08
Песок с илом	32	0.45	0.06	0.09	0.006	0.38	0.07
		0.19-0.63	0.04-0.09	0.02-0.12	0.003-0.008	0.04-0.50	0.04-0.10
Крупноалевритовый ил	36	1.34	0.17	0.07	0.009	1.65	0.09
		0.70-1.65	0.07-0.23	0.03-0.11	0.005-0.034	0.90-3.50	0.07-1.00
Мелкоалевритовый ил	43	2.95	0.29	0.10	0.015	1.72	0.09
		0.92-4.40	0.17-0.42	0.04-0.15	0.008-0.022	0.95-2.88	0.06-1.28
Глинистый ил	28	3.10	0.38	0.15	0.017	1.68	0.11
		1.60-4.30	0.15-0.58	0.07-0.18	0.008-0.025	1.05-2.58	0.08-1.47
Кондопожская губа (Расчеты проводились по данным 1959-1985 г.г.)							
Песок	98	1.24	0.10	0.07	0.011	0.03	0.01
		0.52-1.58	0.07-0.19	0.04-0.09	0.008-0.019	0.01-0.05	0.006-0.015
Песок с илом	180	1.45	0.11	0.08	0.015	0.04	нет дан.
		0.80-1.60	0.08-0.15	0.03-0.09	0.009-0.018	0.02-0.06	
Крупноалевритовый ил	160	4.05	0.19	0.09	0.017	0.08	нет дан.
		2.30-4.75	0.11-0.31	0.06-0.10	0.013-0.019	0.05-0.11	
Мелкоалевритовый ил	150	5.28	0.33	0.09	0.030	0.23	нет дан.
		3.65-6.22	0.19-0.41	0.06-0.11	0.019-0.042	0.16-0.34	
Глинистый ил	180	5.30	0.41	0.10	0.035	нет дан.	нет дан.
		4.05-6.51	0.24-0.68	0.06-0.18	0.015-0.052		

Примечание:

*Несмотря на некоторые различия в условиях формирования донных отложений, Южного, Центрального и Большого Онего, химический состав донных отложений открытой акватории озера в период с 1960 до 1985 г. был почти аналогичен.

**Над чертой - средние величины, под чертой - пределы колебаний.

Для Ладожского озера характерно отличие условий формирования химического состава донных отложений в открытой глубоководной части и в шхерном районе. Скорость современного осадконакопления ($V_{ос}$) в зоне максимальных глубин 0.5-0.6 мм год⁻¹, наибольшие значения $V_{ос}$ от 1.0 до 1.6 мм год⁻¹ отмечены в ряде прибрежных районов, испытывающих сильное антропогенное воздействие (Субетто, 1993). Содержание органического углерода в поверхностном слое (0-2 см) донных отложений Сортавальского и Питкярантского заливов, наиболее подверженных антропогенному влиянию, увеличилось в три раза по сравнению с 1965 г. (Семенович, 1966) и составляет в среднем 6%. В составе органического вещества доминируют гуминовые кислоты (10%), величина атомного отношения C:N колеблется от 16.4 до 18.7. Из неорганических форм азота преобладает аммонийная. На долю фосфора органического приходится 1.4-1.6% от ОБ. Донные отложения данных районов загрязнены нефтепродуктами (до 0.1%), концентрации металлов, таких как Pb, Ni, Cr, Zn и Cu, превышают кларковые значения в два раза.

Донные отложения глубоководной области отличаются высокими значениями Eh (до +464 мВ) и невысоким содержанием ОБ, которое обогащено азотом (до 20% $N_{орг}$ от всего состава ОБ) и фосфором, в то время как растительных пигментов немного. Минеральные формы биогенных элементов определены в небольшом количестве. Содержание нефтепродуктов 0.001-0.003%, концентрации металлов находятся в пределах кларков. Особенностью всех исследованных осадков Ладожского озера являются высокие концентрации железа (до 9%).

Глава 3. Изменение химического состава и окислительно-восстановительного состояния донных отложений под влиянием антропогенных факторов

Антропогенное влияние на донные отложения проявляется в изменениях физических, физико-химических и химических показателей осадка. Характер этих изменений зависит от вклада антропогенной составляющей в формирование донных отложений.

Процессы осадкообразования в Ладожском и Онежском озерах в подавляющем большинстве случаев происходят в окислительной среде, что определяет поступление в донные отложения в основном окисленных форм элементов, содержащихся в минеральной части взвесей. Постоянное присутствие растворенного кислорода в придонных водах оказывает решающее влияние на формирование окислительно-восстановительной обстановки в пограничной зоне осадок-вода и обуславливает аэробный характер процессов, протекающих в верхнем слое донных отложений. Интенсивность окислительно-восстановительных процессов в свежееобразо-

ванном осадке определяется степенью его разложения и метаморфизации в ходе седиментации через водную толщу, а также соотношением ОВ и окисленных форм элементов. В зоне максимальных скоростей осадконакопления (районы, испытывающие антропогенное воздействие) глубина проникновения кислорода в донные отложения минимальна (0.1-0.5 см), имеет сезонный ход и зависит от скорости деструкции ОВ. В то же время значения ПК-тестов (до $2.8 \text{ г O}_2 \cdot \text{м}^{-2}$ в сутки), а следовательно и скорости деструкции здесь — максимальные. Минимальные величины ПК ($< 0.05 \text{ г O}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1}$) свойственны осадкам гидродинамически активных районов озер. Пределы величин поглощения кислорода в исследованных осадках составляли почти весь диапазон значений, характерных для пресноводных водоемов различного трофического уровня.

Величины рН поверхностного окисленного слоя закономерно уменьшаются от периферии озер к центральным глубоководным районам (от 7 до 5.4) вследствие более высоких концентраций CO_2 , образующегося в результате деструкции и минерализации ОВ, а также в результате гидролиза солей железа. Следствием окислительных процессов в донных отложениях являются более низкие величины рН (на 0.1) и более высокие концентрации CO_2 в надильной воде (на $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) по сравнению с водами придонного горизонта. Нарушение указанной закономерности наблюдалось на Кондопожской губе Онежского озера и в Питкярантском заливе Ладожского, где по мере удаления от выпуска сточных вод рН увеличивался. В отличие от центральных глубоководных районов, значения рН придонных и надильных вод в перечисленных заливах выше, чем рН поверхностного слоя донных отложений. При переходе от поверхностного окисленного осадка к более глубокому восстановленному значения рН возрастали, проходя через минимум на глубине окред-границы (2-3 см), диапазон изменений рН для восстановленных слоев осадка равен 6.24-7.44.

По принятой в лимнологической практике шкале Eh поверхностный слой донных отложений обоих водоемов в основном является слабо-окисленным (Eh от 201 до 510 мВ). Максимальные значения Eh наблюдались на станциях центральных районов. Минимальные значения потенциала соответствуют осадкам в зонах антропогенного воздействия. В восстановленных слоях донных отложений озер значения Eh изменяются от -57 до +200 мВ (Ладожское) и от -83 до +213 мВ (Онежское).

Вертикальное распределение Eh является хорошим качественным показателем; отражающим уровень антропогенного воздействия на донные отложения (рис.1). Минимальные значения Eh по вертикали осадка, как правило, соответствуют наиболее высоким значениям рН. Пространственное распределение Eh поверхностного слоя донных отложений может определять границы экологически опасной зоны, подверженной

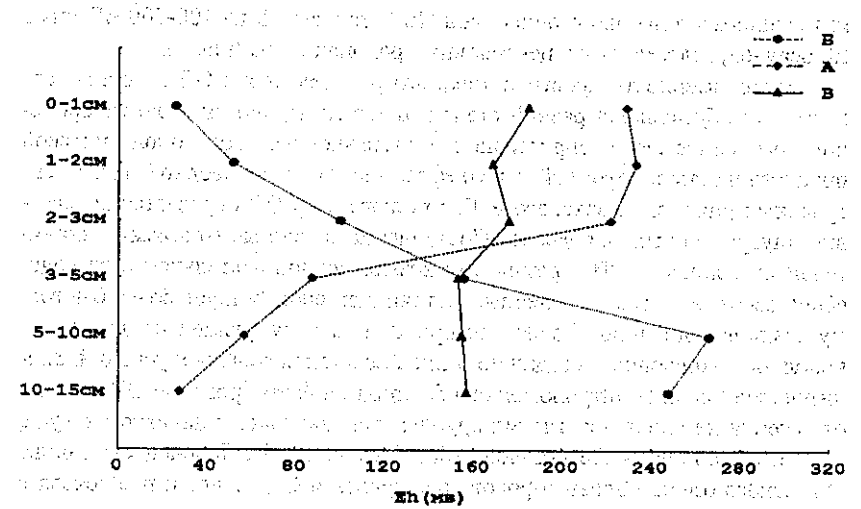


Рис.1 Изменение окислительно-восстановительного потенциала по глубине донных отложений Ладожского озера в зоне аккумуляции (А), в гидродинамически активной зоне (Б) и в зоне, подверженной антропогенному воздействию (В).

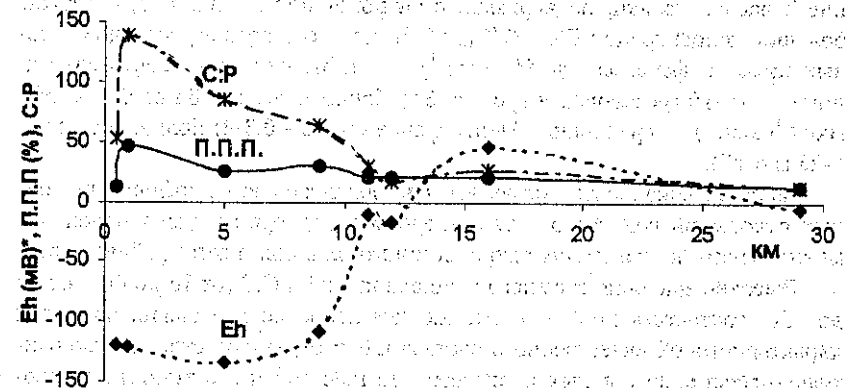


Рис. 2 Изменение окислительно-восстановительного потенциала, потери при прокаливании и весового отношения С:Р в донных отложениях Кондопожской губы Онежского озера по мере удаления от ЦБК, (значения Eh, мВ - относительно хлор-серебряного электрода).

интенсивному влиянию сточных вод ЦБК, так как Eh на 100-500 мВ ниже Eh осадков, залегающих в центральных районах озера (рис.2).

Неравномерность пространственного распределения ОВ в донных отложениях обусловлена разной степенью его минерализации до захоронения, особенностью распространения загрязненных вод, биологической продуктивностью, глубиной и рельефом дна. В глубоководной части центральных районов Онежского и Ладожского озер ОВ образуется вследствие внутриозерных процессов. Поступление в донные отложения значительных количеств ОВ в результате хозяйственной деятельности на водосборе озера, а также от точечных источников способствует более быстрому осадконакоплению. Последнее приводит к аккумуляции продуктов их неполного окисления и созданию в илах восстановительных условий. Значительное влияние антропогенного фактора на формирование ОВ донных отложений наблюдается в таких крупных заливах как Кондопожская губа, прибрежные районы Петрозаводской и Большой губы Повенецкого залива Онежского озера, вблизи городов Питкяранта и Сортавала и п. Ляскеля в Ладожском озере. Качественный анализ органического вещества показал, что ОВ антропогенных зон отличается высоким содержанием веществ восстановительной природы, полное окисление которых в жестких условиях бихроматом калия происходит в течение 5 минут, в то время, как для центральных районов полное окисление осадков не достигается и в течение 2 часов. Осадки, подверженные антропогенному влиянию, содержат большие концентрации ГК и ФК (до 2 % в.с.н. составляет углерод-гумусовых кислот), фенолов (до 55 мкг·г⁻¹), нефтепродуктов, растительных пигментов (Петрозаводская губа до 31; Кондопожская губа от 0.1 до 500 мкг·г⁻¹ в.с.н.; для сравнения - Центральное Онего - 0.3-4; Большое Онего - 5-25 мкг·г⁻¹).

Наличие локальных экстремумов на вертикальном профиле ОВ донных отложений говорит о неравномерном характере осадконакопления и может являться признаком антропогенного влияния в этих районах (рис. 3). Высокие значения атомного отношения С:N и С:P (от 16 до 44 и от 80 до 350, соответственно), а также их изменение по вертикали, являются характеристикой качественного состава ОВ и отражают отличие окислительно-восстановительных процессов при наличии и отсутствии антропогенного воздействия.

Так, характер профилей С:N (рис.4) для глубоководных станций Северной Ладogi отличается от антропогенных районов наличием минимума С:N в слое 2 – 3 см, на окред-границе, совпадающего с минимумом концентрации органического вещества в осадке, что указывает на максимальную скорость минерализации ОВ в этом слое.

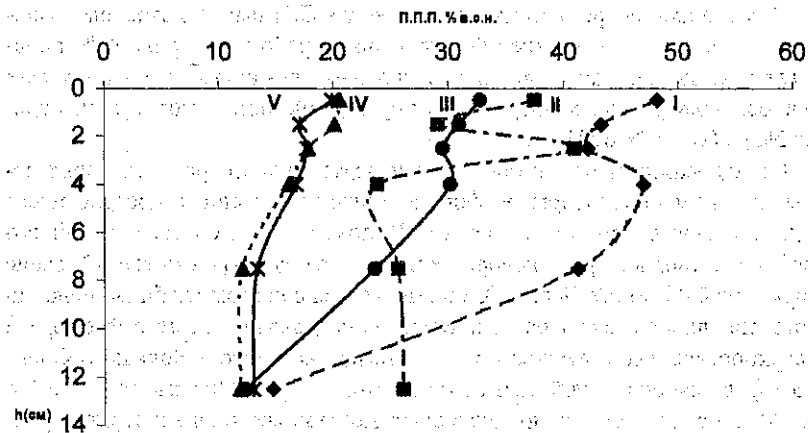


Рис. 3. Изменение потери при прокаливании осадка ($T^{\circ}=550^{\circ}\text{C}$) в колонках донных отложений по продольному разрезу Кондопожской губы Онежского озера (расстояние от ЦБК: I – 0.5 км, II – 4 км, III – 10 км, IV – 15 км, V – 26 км).

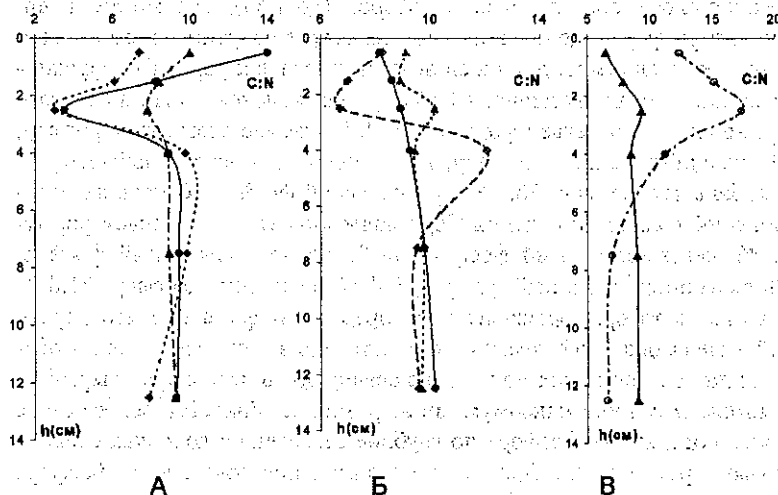


Рис. 4. Изменение атомного соотношения С:N в толще донных отложений Ладожского озера для А - зона аккумуляции, Б - гидродинамически активная зона, В – антропогенная зона.

Для осадков антропогенных зон профиль C:N имеет в этом слое максимум. Азот донных отложений центральных районов озер на 90 % представлен органическими формами, в противоположность этому в осадках заливов, подверженных антропогенному воздействию, велика концентрация $N_{NH_4^+}$ (до 35 % от $N_{общ.}$).

Исследования пространственного и вертикального распределения содержания различных форм фосфора в донных отложениях, поступающего на дно, главным образом, в составе ОВ, показало, что содержание общего фосфора в твердой фазе поверхностного слоя донных отложений выше кларка (от 0.05 до 0.7 % в.с.н.), увеличивается с ростом глубины водоема и степени дисперсности осадка. Высокое содержание общего фосфора в поверхностном слое отмечено в илах Петрозаводского и Большого Онего (0.3 %), в глубоководной части Кондопожской губы Онежского озера (до 0.4 %), в осадках высокопродуктивных заливов северного шхерного района Ладожского озера (0.25 %), а также на участках прибрежной зоны, испытывающих повышенную локальную внешнюю фосфорную нагрузку (например, в районе сброса сточных вод г. Петрозаводска – 0.3 %), и в устьях рек, воды которых обогащены соединениями фосфора (например, устье р. Суна 0.3 %). В центральных районах озер повсеместно на глубине осадка 5-10 см на окислительно-восстановительной границе отмечается образование слоев, обогащенных фосфором (до 1 %), а также Fe, и Mn. Накопление фосфора в донных отложениях открытых районов озер происходит за счет увеличения доли железо-связанного фосфора. Так, фракционный состав донных отложений (0-15 см) пелагиальной зоны Ладожского озера однороден и отвечает формуле: 39.8 % железо-связанный фосфор, 24.4 % кальций-связанный фосфор, 7.3 % алюминий-связанный фосфор, 0.1 % лабильный фосфор, 28.4 % органический фосфор. Состав фосфорных фракций донных отложений Сортавальского залива отвечает формуле: 24 % железо-связанный фосфор, 30 % кальций-связанный фосфор, 12.8 % алюминий-связанный фосфор, 0.4 % лабильный фосфор, 21.8 % органический фосфор. Вертикальное распределение фосфора и его форм в твердой фазе осадка графически описывается кривыми от монотонно убывающих или возрастающих по глубине осадка до кривых с ярко выраженными минимумами или максимумами на разной глубине. Наиболее резкие изменения содержания фосфора по глубине отмечены в колонках осадков с рудными прослойками. При этом максимальное содержание фосфора неорганического отмечено или в самих прослойках или в слое отложений, находящемся непосредственно под ними. Следовательно, рудные прослойки накапливают фосфор и в твердой фазе, и в поровом растворе и

препятствуют его диффузии из более глубоких слоев к поверхности осадка.

Сравнение вертикального распределения фосфорных фракций кернов, отобранных в районах, отличающихся по степени антропогенного влияния, показало, что для осадков антропогенных зон максимальные концентрации фосфора обнаружены в поверхностном слое (причем железо-связанный фосфор составляет более 40 % от $P_{общ.}$). Для донных отложений глубоководного района отмечено накопление железо-связанного фосфора на окред-границе в слое 3-5 см, концентрации фосфора здесь максимальные из всех исследованных (Рис. 5).

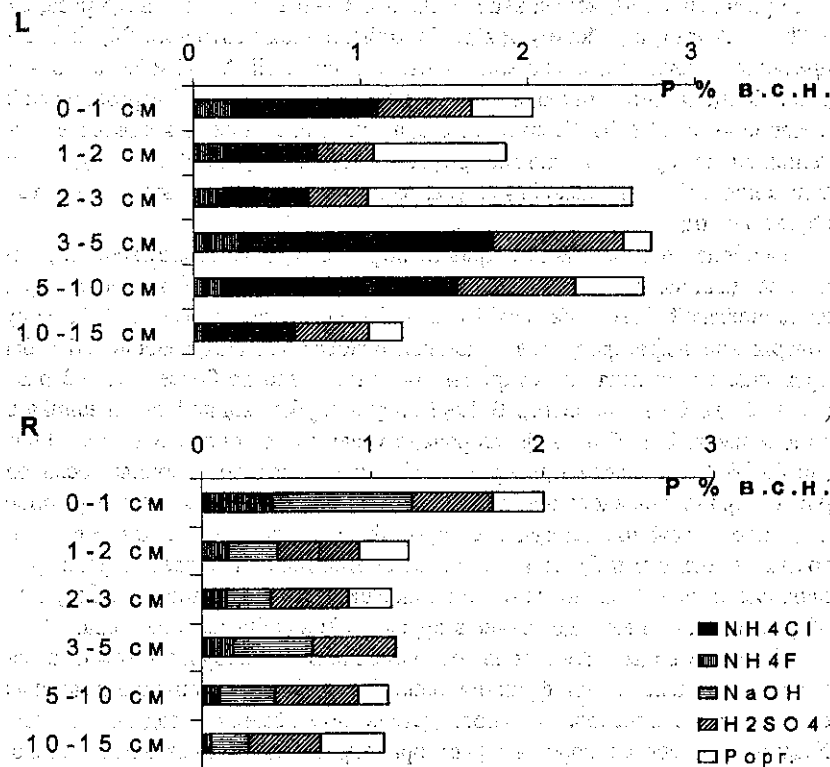


Рис. 5 Распределение фосфорных фракций в донных отложениях Ладожского озера. Ст. L - глубоководный центральный район; ст. R - Сортавальский залив. NH_4Cl - лабильный P, NH_4F - алюминий-связанный P, $NaOH$ - железо-связанный P, H_2SO_4 - кальций-связанный P

Особенностью современного седиментогенеза в донных отложениях Онежского и Ладожского озер является то, что в последние годы наблюдается более интенсивное накопление в поверхностном слое донных отложений Fe и Mn, в районах где происходит седиментация речных взвесей, а также в районах, подверженных процессам антропогенного эвтрофирования (например, для Кондопожской губы концентрация Fe - 8,3 % увеличилась в 3 раза, содержание Mn - от 0,06 до 1,74 %).

Донные отложения антропогенных районов и зон влияния речных вод отличаются высоким содержанием тяжелых металлов. Например, в донных осадках залива Хиденселькя Ладожского озера содержание Ti и Zn - в 1,5 раза выше кларковых значений, Ni и V - в 2 раза, Cu - в 2,5 раза, Cr и Pb - в 3 раза; в районе устья р. Тохмайоки - концентрации Pb, Cr и Cu превышают кларковые значения почти в 3 раза, Ni, V, Ti и Zn в 1,5 - 2 раза. Концентрации микроэлементов в донных отложениях Петрозаводской и Кондопожской губы Онежского озера также превышают кларковые значения. Характер вертикальных профилей Co, Cu, Cr, Ni, Pb и Sn в донных отложениях Кондопожской губы указывает на поступление этих элементов обратно в воду.

Наиболее высокие концентрации нефтепродуктов обнаружены в донных осадках заливов: Соргавальском, Питкярантском - Ладожское озеро, Кондопожской, Петрозаводской губ - Онежское озеро. Так, в 1978 году содержание нефтепродуктов в донных отложениях Петрозаводской губы превышало значения для открытых районов озера не более чем в 2 раза (от 0,004 до 0,016 % в.с.н.). В 1992 году в глубоководной части залива в районе нефтебазы было зафиксировано увеличение концентрации в 10 раз (до 0,406 %). В настоящее время нефтяное загрязнение донных осадков распространилось вдоль всего городского побережья. Высокое содержание в донных отложениях летучих с паром фенолов является показателем загрязнения отходами бумажного производства, так концентрация фенолов в непосредственной близости от Кондопожского ЦБК ($55 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ в.с.н.) в 5-50 раз выше, чем их содержание в других районах Онежского озера.

Поровые воды имеют большое значение в круговороте веществ в водоеме, т.к. именно эта фракция является наиболее подвижной в донных отложениях и способна к непосредственному обмену с водной толщей. Химический состав порового раствора определяется сложными взаимодействиями между системой окислительно-восстановительных реакций, растворением и осаждением минералов, биологической активностью бентических организмов и рядом физических взаимодействий между фазами донных отложений. Концентрации общего фосфора, железа и марганца в поровом растворе исследованных осадков составляли от тысячных до сотых долей процента от их содержания в твердой фазе, варьируя по вер-

тикали в поверхностном 15 см слое отложений в широких пределах: от 0,054 до $1,40 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; от 0,19 до $39,96 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; от 0,00 до $15 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Максимальные концентрации фосфора, железа и марганца обнаружены в поровых водах техногенных осадков. Их состав близок к составу поровых вод эвтрофных водоемов. Вертикальные профили Fe, Mn и P в поровых водах донных отложений, подверженных антропогенному влиянию, отличаются от осадков центральных районов более высокими концентрациями элементов в поверхностных слоях (0-3 см) по сравнению со слоем на глубине (10-15 см). Это связано с восстановлением гидроксидов железа и марганца в восстановительной среде и переходу в поровый раствор ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} , сопровождающемуся десорбцией и переходом в раствор фосфат-ионов. Наличие локальных максимумов и минимумов железа, марганца и фосфора на различной глубине генетически связано с распределением этих элементов в твердой фазе и с распределением Eh и pH, что указывает на активные процессы перераспределения вещества в вертикали осадка, диффузию растворенных форм в обоих направлениях и процессы аутигенного минералообразования.

Концентрации и соотношение минеральных форм азота в поровом растворе зависят от активности микробиологических процессов и окислительно-восстановительных условий среды. Основная доля азота в поровых водах открытых районов озер в верхнем окисленном слое присутствует в виде азота органического (до 60 % от $N_{\text{общ}}$) поровых вод и нитратов (до 40 % от $N_{\text{общ}}$), аммонийный азот доминирует среди неорганических форм азота в поровых водах донных осадков антропогенных зон (до 90 % от $N_{\text{общ}}$).

Геохимические процессы, происходящие в донных отложениях на ранней стадии диагенеза и связанные с процессами трансформации органических и загрязняющих веществ, под воздействием антропогенного фактора, влияют и на потоки вещества на границе вода - донные отложения. Изменение этих потоков также может служить показателем антропогенного влияния на водную экосистему. По сравнению с окисленными осадками, залегающими вне зоны антропогенного влияния, положение оксред-границы в загрязненных донных отложениях часто совпадает или близко к границе вода-дно, что приводит к иммобилизации и концентрации подвижных форм элементов в поверхностном слое донных отложений. Высокие градиенты концентраций ионов на границе вода-дно обуславливают высокие величины диффузионных потоков из осадков антропогенных зон, которые в 2 - 10 раз превышают потоки из донных отложений центральных районов озер. Потенциальная опасность антропогенных накоплений усиливается тем, что расположение таких осадков в прибрежной зоне создает условия для поступления вещества из донных отложений

за счет конвективного переноса, включающего в себя помимо гидродинамических процессов, биотурбацию, ветровую и антропогенную турбулентцию, газоотделение со дна, влияние жизнедеятельности макрофитов, колоний бентических водорослей и придонных рыб, а также в результате

Таблица 2.

Поступление биогенных элементов из донных отложений (J , мг·м⁻²·сутки⁻¹) и удерживающая способность осадков (J_B/J_S , %, где J_S – седиментация, а J_B – захоронение в осадке).

	фосфор		азот		сера	
	J	J_B/J_S	J	J_B/J_S	J	J_B/J_S
Кондопожская губа						
4 км от ЦБК	1.3	65	8.8	45	4.5	61
10 км от ЦБК	0.5	88	4	48	0.9	76
15 км от ЦБК	0.2	88	0.7	77	0.2	91
26 км от ЦБК	0.1	68	0.2	58	0.1	65
Большое Онего						
	0,03	96	0,3	95	0	100

действия конвективно-диффузионного механизма, возникающего вследствие наличия температурного градиента на границе раздела вода-дно в период осеннего охлаждения. В этом случае конвективный перенос становится основным транспортным механизмом удаления веществ из донных отложений, а скорость переноса вещества возрастает, по крайней мере, на порядок. Так, оценка поступления фосфора из донных отложений обоих озер балансовым методом показала, что поступление P из техногенных зон в 30 – 60 раз превышает его поступление из осадков центральных районов (табл.2).

Глава 4. Ретроспективная оценка состояния Кондопожской губы Онежского озера по донным отложениям за многолетний период

На примере Кондопожской губы Онежского озера прослежены закономерности изменения химического состава донных отложений за длительный период (с 1965 по 2001 гг.) в связи с проведением наиболее важных природоохранных мероприятий на комбинате и дана оценка антропогенного воздействия на основе окислительно-восстановительного состояния донных отложений.

Кондопожская губа – один из северо-западных крупнейших глубоководных заливов Онежского озера, площадь водного зеркала которой достигает – 223 км², объем водных масс 4.3 км³, наибольшая глубина 82 м, средняя 21 м, время водообмена – 1.93 года. Губа имеет крупный приток – реку Суна, сток которой ($V=2.5$ км³год⁻¹) поступает в залив вблизи сброса

сточных вод Кондопожского целлюлозно-бумажного комбината (объем сточных вод около 51 млн. м³ в год).

Сточные воды АО «Кондопога», работающего более семидесяти лет (начиная с 1929 года), загрязняют залив органическими взвешями и растворенными в воде токсичными ОБ, биогенными элементами. Количество взвешенных веществ и фосфора, поступающее со сточными водами за год, сравнимо с количеством, поступающим с речными водами (3700 и 3800 т - взвесей; 67 и 30 т – фосфора, соответственно). Последствия антропогенного воздействия проявляются в пространственной неоднородности химического состава вод, донных отложений и биологических показателей.

Донные отложения вершинной части губы образуются, главным образом, за счет взвесей сточных вод Кондопожского промцентра и терригенного сноса, включающего в себя взвешенное вещество вод, приносимых р. Суной, а также ливневых и дренажных вод с территории г. Кондопоги. Осадки здесь представлены желеобразной волокнистой массой производственных отходов серого цвета, присутствуют остатки коры и бумаги (преобладающие фракции 0.05-0.01 и 0.01-0.001 мм). По мере удаления от ЦБК доля антропогенной составляющей падает и увеличивается вклад в формирование седиментационного материала внутриводоемных процессов (взвеси образующееся в результате жизнедеятельности планктонных организмов, а также в результате физико-химических процессов - коагуляции, сорбции, десорбции, окисления и растворения коллоидно-дисперсных веществ). Вертикальная слоистость грунта в колонках, отобранных по понижениям рельефа дна вдоль западного берега, указывает на сезонный характер осадконакопления, наблюдавшийся в результате распространения у дна сточных вод комбината в зимний период до пуска рассеивающего выпуска. В донных отложениях глубоководной впадины преобладают мелкоалевритовые илы. В осадках на выходе в Большое Онего отмечены признаки образования рудных корочек.

Установлено, что пространственное распределение ОБ очень неравномерно и обусловлено разной степенью минерализации органических веществ до их захоронения, различиями биологической продуктивности, морфологическими и гидродинамическими особенностями губы, определяющими пути распространения загрязненных вод.

Изменение химического состава донных отложений, находящихся под воздействием сточных вод Кондопожского ЦБП, в течение 40 лет наблюдений по основным параметрам тесно связано как с объемами производства, так и с качественным составом сточных вод комбината. До начала 60-х годов загрязнению была подвержена лишь вершинная часть губы. К 1970 году площадь дна, занятая отходами ЦБК, увеличилась с 3 до 17 км². Последствием пуска глубинного рассеивающего выпуска сточных вод в

1979 году стало распространение органического загрязнения по всей акватории губы.

В настоящее время, по химическому составу осадка, характеру накопления и трансформации ОВ донных отложений можно выделить три зоны загрязненных осадков:

I зона – занимает вершинную часть губы. В течение долгого времени, формирование донных отложений происходило здесь за счет поступления твердых остатков неочищенных сточных вод ЦБК. Концентрация и качественный состав ОВ осадков за последние 35 лет почти не менялся (содержание $C_{орг}$ составляет 17 - 35 % в.с.н., фенолов – до 0,006 %, азота – до 1 %, треть которого приходится на азот аммонийный);

II зона – начинается в 4 км от ЦБК. ОВ донных отложений формируется здесь главным образом за счет седиментации мелкодисперсных взвесей стоков, прошедших биологическую очистку и обогащенных N, P и S (в донных отложениях содержится до 1 % азота, до 0,4 % фосфора, до 0,7 % в.с.н. серы). Донные отложения этого района по своим качественным и количественным характеристикам, окислительно-восстановительному состоянию и величинам диффузионных потоков минеральных веществ ($1.3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1}$) имеют признаки осадков эвтрофного водоема.

III зона – занимает центральный глубоководный район губы, в мелкодисперсных илах которого в настоящее время происходит накопление не только веществ автохтонного происхождения, но и трансформированных техногенных взвесей. Общее содержание $C_{орг}$ колеблется в пределах от 6 до 9 %, азота - от 0.3 до 0.7 % в.с.н., концентрация органического азота в составе ОВ снизилась с 6-10 % (1970 г.) до 1-2 %, что обуславливает более высокие величины атомного отношения C:N по сравнению с ранее наблюдаемыми (10 - 40). Содержание органических веществ и фосфора в осадках глубоководной впадины увеличилось за 15 лет в 2 раза, железа – в 3 раза, в результате чего изменившиеся пищевые условия повлекли за собой рост количества донных животных (Белкина, Полякова 2000).

ВЫВОДЫ

1. Многолетние наблюдения за донными отложениями Онежского озера показали, что в результате антропогенного воздействия произошли существенные изменения их химического состава в крупных северо-западных заливах (Кондопожская, Петрозаводская губы, Большая губа Повенецкого залива), а также в заливе Большое Онего и северной части Центрального Онего. В донных отложениях указанных районов наблюдается устойчивый рост содержания органических веществ, N, P и Fe, нарушаются закономерности их пространственного распределения. В Северной части Ладожского озера наиболее подвержены ан-

- тропогенному воздействию донные отложения Сортавальского и Питкярантского заливов.
2. Антропогенное воздействие на водную экосистему независимо от его характера влияет на процессы окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений и определяется изменениями их физических, физико-химических и химических характеристик. Степень воздействия зависит от гидродинамического режима, морфометрии дна, освоенности локальных водосборов и присутствия точечных источников загрязнения.
 3. Донные отложения, подверженные антропогенному воздействию отличаются большим содержанием органических веществ с высоким отношением C:N (16 – 44) и C:P (80 – 400) и максимальным потреблением кислорода (до $2,8 \text{ г O}_2 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1}$), а также гуминовых и фульвовых кислот (до 20% от ОВ), фенолов (до $60 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ в.с.н.), нефтепродуктов (до 0,4 %), растительных пигментов (до $500 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$ в.с.н.).
 4. Следствием антропогенной нагрузки является сокращение окисленного слоя, снижение Eh в среднем на 200 мВ, накопление фосфора в железо-связанной форме, накопление азота в аммонийной форме, увеличение скорости поступления минеральных веществ из донных отложений в воду в 2 – 60 раз, а для техногенных осадков в районах сброса сточных вод ЦБП – снижение pH.
 5. Вертикальное распределение Eh, pH, органического вещества, биогенных элементов, железа, марганца для донных отложений и поровых вод антропогенной, динамической и центральной аккумуляционных зон различны. Отклонение от монотонности изменения содержания этих компонентов проявляется в наличии локальных максимумов и минимумов на различной глубине в осадке.
 6. Накопление железо-связанного фосфора является общим признаком эвтрофирования экосистемы озера, а вертикальное распределение фракционного состава позволяет оценить потенциальную способность донных отложений к созданию внутренней фосфорной нагрузки.
 7. Временная изменчивость химического состава донных отложений Кондопожской губы Онежского озера, испытывающей длительное антропогенное воздействие сточных вод ЦБП, тесно связана как с объемами производства, так и с качественным составом сточных вод комбината. Окислительно-восстановительное состояние донных отложений залива отражает характер загрязнения донных отложений; накопление и трансформацию органических веществ в осадках, а также в степень воздействия техногенных накоплений на качество вод губы.
 8. Теоретически и практически показано, что изучение процессов окислительно-восстановительного диагенеза в донных отложениях должно

рассматриваться как необходимый методологический подход для оценки состояния водоемов.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Белкина Н.А. Влияние загрязнений ЦБП на химический состав донных отложений Кондопожской губы Онежского озера // Тез. докл. междунар. конф. молодых ученых "Экология 98", Архангельск, 1998. С.12-13.
2. Белкина Н.А. Окислительно-восстановительное состояние водоема как показатель интенсивности его загрязнения // Тезисы докладов всероссийского совещания и выездной научной сессии отделения океанологии, физики атмосферы и географии РАН "Антропогенное воздействие на природу севера и его экологические последствия", 22-25 июня 1998г., Мурманская обл. г. Апатиты. С. 115-116.
3. Белкина Н.А. Оценка влияния антропогенного фактора на формирование донных отложений крупных озер Карелии (Онежского и Ладожского) // Палеоклиматы и эволюция палеогеографических обстановок в геологической истории Земли. Тез. докл. междунар. симпозиума, Петрозаводск, 1998. С. 17-18.
4. Белкина Н.А. Современные донные отложения северного района Ладожского озера // Ладожское озеро. Петрозаводск, 2000. С.123-127.
5. Белкина Н.А., Васильева Е.П. Влияние антропогенного фактора на формирование химического состава донных отложений Ладожского озера // Тезисы докладов международной конференции "Крупные озера Европы - Ладожское и Онежское" 27-29 ноября 1996, г. Петрозаводск. С. 43-44.
6. Белкина Н.А., Васильева Е.П. Химический состав донных отложений Ладожского озера // Современное состояние водных объектов Карелии, Петрозаводск, 1998, гл.5, С.85-86
7. Белкина Н.А., Васильева Е.П., Оценка загрязненности донных отложений северной части Ладожского озера. // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, №1. С. 112-114.
8. Белкина Н.А., Полякова Т.Н. Многолетние изменения химического состава донных отложений и структуры ценозов макрозообентоса // Гидроэкология на рубеже веков. Тез. докл. междунар. конф. Ст. Петербург, 2000. С. 23-25.
9. Белкина Н. А., Калмыков М.В., Васильева Е.П. Изменение химического состава донных отложений Выгозерского водохранилища, находящегося под воздействием сточных вод ЦБП // Биологические ресурсы Белого моря и внутренних водоёмов Европейского Севера. Тез. докл. II(XXV) междунар. конф, Петрозаводск, 1999. С. 319-321.

10. Белкина Н.А., Сандман О., Калмыков М.В., Игнатъева Н.В. Поровые воды донных отложений северного района Ладожского озера // Ладожское озеро. Петрозаводск, 2000. С. 128-131.
11. Васильева Е.П., Белкина Н.А. Оценка изменения химического состава донных отложений Онежского озера // Тезисы докладов международной конференции "Крупные озера Европы - Ладожское и Онежское" 27-29 ноября 1996, г. Петрозаводск. С. 49-50.
12. Васильева Е.П., Давыдова Н.Н., Белкина Н.А. Особенности формирования донных отложений // Онежское озеро, экологические проблемы. Петрозаводск, 1999. С. 109-145.
13. Belkina N. A., Polyakova T. N., Timakova T. M., Kalinkina The state of sediments as a consequence of anthropogenic influence on Lake Onego // Abstracts 4th Lake Ladoga symposium Velikiy Novgorod, 2002. P.29.
14. Belkina N.A. Chemical monitoring of sediments // Analytical and sampling methods for environmental monitoring in Lake Ladoga and other large lakes in Russia. Joensuu, 1999. '3, pp.18-21.
15. Belkina N.A. The chemical composition of sediments as a record of anthropogenic influence in Onego and Ladoga lakes// Abstracts 4th Lake Ladoga symposium Velikiy Novgorod, 2002. P. 65.
16. Ignatieva N., Frumin G., Krylenkova N., Belkina N. Toxic and nutrient compounds in sediments studied by lake monitoring // Proceedings of a Workshop on Monitoring of Large Lakes. Joensuu 1999. '126. P. 107-115.
17. N. Davydova, D. Subetto, N. Belkina, H. Simola and M. Kukkonen. Paleolimnology and sediments of Lake Ladoga: monitoring programme proposal // Environmental monitoring in Lake Ladoga. University of Joensuu, '1, 2000, pp. 68-74.
18. Natalia Belkina, Mikhail Kalmykov, Olavi Sandman & Natalia Ignatyeva. Pore waters of sediments in northern Lake Ladoga, Proceedings of the third international Lake Ladoga symposium 1999, Joensuu 2000, p.33-39
19. Natalia Belkina. The current state of sediment in northern Lake Ladoga, Proceedings of the third international Lake Ladoga symposium 1999, Joensuu 2000, p.27-33
20. Natalia Ignatyeva, Natalia Belkina, Olavi Sandman & Mikhail Kalmykov. Phosphorus exchange across the sediment-water interface in the north-eastern Lake Ladoga, Proceedings of the third international Lake Ladoga symposium 1999, Joensuu 2000, p.66-71
21. Olavi Sandman, Natalia Belkina, Mikhail Kalmykov, & Natalia Ignatyeva. Phosphorus and iron in sediments of lakes Ladoga and Saima, Proceedings of the third international Lake Ladoga symposium 1999, Joensuu 2000, p.287-292.

