

Химический состав льда и подлёдной воды Онежского озера (на примере Петрозаводской губы)

© 2018 г. А.В. Сабылина, Т.А. Ефремова*

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

*efremova.nwpi@mail.ru

The chemical composition of ice and water under ice of Lake Onega (the case of Petrozavodsk Bay)

A.V. Sabylina, T.A. Efremova*

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

*efremova.nwpi@mail.ru

Received January 15, 2018

Accepted April 10, 2018

Keywords: *hydro-cryogenic system, ice, involvement index, ion concentration, Lake Onega, nutrients, organic matter, Petrozavodsk bay, snow, water under ice.*

Summary

Data on the content of ions, nutrients and organic substance in snow on the ice as well as in the ice and water under ice in the Petrozavodsk Bay and Central part of Onega Lake (March 2017) as well as in the snow cover on the Petrozavodsk Bay shore (2008–2017) are presented. In areas of the Petrozavodsk Bay experiencing anthropogenic and natural impacts, chloride ions prevail among anions in crystallo-hydrates, while sulphate ions are prevalent at the exit from the Bay and in the central part of the lake (clean water). The water under ice has a bicarbonate-calcium composition. Among the inorganic forms of nitrogen compounds (NH_4^+ , NO_2 , NO_3) ammonium ions prevail in the ice (70%), while in snow and the water under ice the prevalent are nitrate ions and organic nitrogen. The content of nitrogen compounds and mineral and total phosphorus is increased in the upper layer of ice. Note, that chemical composition of ice cover is formed by both, a water under the ice and atmospheric precipitation. To determine intensity of involvement of dissolved substances to the ice in combination with ice-forming water, the coefficient of involvement K_v was used. As is shown by our studies, value of the involvement index K_v is individual for each chemical component, however a certain general regularity is observed. Thus, the not proportional relations between contents of ammonium and phosphate ions in ice and water under ice were noticed. The increased involvement indices of NH_4^+ and PO_4^{3-} into the ice from the water under ice seem to be due to the high rate of migration of these ions together with detachment of them from organic matter molecules.

Citation: Sabylina A.V., Efremova T.A. The chemical composition of ice and water under ice of Lake Onega (the case of Petrozavodsk Bay). *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2018. 58 (3): 417–428. [In Russian]. doi: 10.15356/2076-6734-2018-3-417-428.

Поступила 15 января 2018 г.

Принята к печати 10 апреля 2018 г.

Ключевые слова: *гидрокриогенная система, концентрация ионов, коэффициент вовлечения, лёд, Онежское озеро, Петрозаводская губа, подлёдная вода, снег на льду, снежный покров.*

Представлены результаты исследований гидрокриогенных компонентов минеральных, биогенных и органических веществ в системе лёд – подлёдная вода – снег на акватории и на побережье Петрозаводской губы и Центрального плёса Онежского озера. Среди неорганических форм азотистых соединений во льду преобладают аммонийные ионы (~70%), а в снеге и подлёдной воде – нитрат-ионы и органический азот. В районах Петрозаводской губы, испытывающих антропогенное и природное воздействие, в кристаллогидратах среди анионов преобладают хлорид-ионы, а в чистых её районах и Центральной части озера – сульфат-ионы.

Введение

Онежское озеро – второе по величине озеро Европы. Расположенное оно между $60^{\circ}53'$ и $62^{\circ}54'$ с.ш. и относится к одному из самых северных среди крупнейших озёр мира. Зимний период на озере продолжается 5–6 месяцев, что обуславливает значительный вклад

снега и льда в поступление химических веществ в водоём, в том числе и антропогенного происхождения. Снег имеет высокую сорбционную способность, поэтому во время снегопада он захватывает существенную часть продуктов техногенеза из атмосферы и аккумулирует их в снежном покрове. В зимний период снег сохраняет свой геохимический состав до начала тая-

ния [1, 2]. Фоновое загрязнение снега связано с общей циркуляцией атмосферы Земли, а локальное формируется вокруг зон активной деятельности человека (города, промышленные центры, железные и автомобильные дороги).

Несмотря на столетнюю историю изучения пресноводного и морского льда, до сих пор многие аспекты его формирования, химического состава, а также влияния на режим водоёмов до конца не выяснены. Первое обобщение по химическому составу природного льда (морского и пресноводного) принадлежит В.И. Вернадскому [3]. Углублённые исследования, начиная с XVIII в., проводятся по химии морского льда (Норденшельд, 1883, цит. по [3]) [4–6]. Изучение химического состава речного и озёрного льда активно началось с 1950-х годов [7–12]. Отсутствие снега на льду способствует проникновению солнечной радиации, фотосинтезу фитопланктона и формированию первичной продукции во льду и в водной среде [11].

Предмет данной статьи – изучение химического состава системы снег – лёд – подлёдная вода, а также его изменение по мере роста толщины льда в пределах Петрозаводской губы и Центральной части Онежского озера. В Петрозаводской губе, испытывающей значительное антропогенное воздействие, проанализированы изменения в химическом составе льда и подлёдной воды по её акватории. В задачу авторов входило также выявление основных закономерностей миграции макро- и микроэлементов в сложной гидрокриогенной системе снег на льду – лёд – подлёдная вода.

Объекты и методы исследований

Онежское озеро отличается сложностью рельефа и морфологии котловины. Северная часть котловины озера (80%) расположена в пределах Балтийского кристаллического щита, сложенного коренными малорастворимыми породами (гранитами, гнейсами и др.), а южная – в пределах осадочного чехла Русской платформы. Основная часть озёрной котловины – *Центральная* ($S = 6610 \text{ км}^2$) – заполнена олиготрофными водами высокого качества. Среднегодовая минерализация её вод очень низкая и составляет 38 мг/л. Воды мало окрашены (20 градусов цветности),

содержат небольшое количество органического вещества ($C_{\text{орг}} = 6,2 \text{ мг/л}$), общего фосфора ($P_{\text{общ}} = 12 \text{ мкг/л}$). Однако некоторые губы – Петрозаводская, Кондопожская, Большая – загрязнены сточными водами промышленных центров, расположенных на берегах [13, 14].

Петрозаводская губа ($S = 74 \text{ км}^2$) выделяется из всех заливов озера высокой проточностью (период условного водообмена 0,35 года). В её вершинную часть впадает второй по величине приток озера – р. Шуя (среднеголетний объём стока $3,2 \text{ км}^3$), воды которой мало минерализованы ($\Sigma_{\text{и}} = 22 \text{ мг/л}$) и содержат значительное количество аллохтонного органического вещества гумусовой природы. На юго-западном побережье губы расположен г. Петрозаводск с населением около 300 тыс. жителей; здесь сосредоточено 40% промышленного потенциала Республики Карелия. Воды Петрозаводской губы характеризуются низкой среднегодовой минерализацией (32 мг/л), высоким содержанием органического вещества ($C_{\text{орг}} = 15 \text{ мг/л}$), общего фосфора (20 мкг/л) и общего азота (0,72 мг/л) [14]. Ледяной покров в Петрозаводской губе устанавливается в середине декабря, а в Центральной части озера – в середине января. Толщина льда в губе и в открытой части озера равна 40–60 см. Очищение ото льда здесь происходит в начале мая, а в Центральной части – в первой декаде июня. За год на зеркало Онежского озера выпадает в среднем $6,4 \text{ км}^3$ атмосферных осадков, из них более 55% приходится на твёрдые осадки [15, 16].

В Петрозаводской губе пробы льда и подлёдной воды отбирали на четырёх станциях (ст. 1–4), в литорали у о. Лойостров (ст. 5), в Центральной части озера (ст. С-3) и в р. Шуя в середине марта 2017 г. (рис. 1). КERN льда вырезали пилой. По цвету его делили на два образца: верхний – сравнительно старый (а) и нижний – более молодой (б). Пробы воды отбирали двухлитровым батометром. Пробы снега со льда отбирали ведром в предварительно промытый пластиковый пакет в средней части губы. Плавление льда и снега вели в стационарной лаборатории. При химических анализах использованы аттестованные методы, описанные в работе [17]. Содержание органического углерода определяли фотохимическим методом с использованием персульфата аммония в качестве окислителя, а также ИК-спектроскопическим детектированием [18].

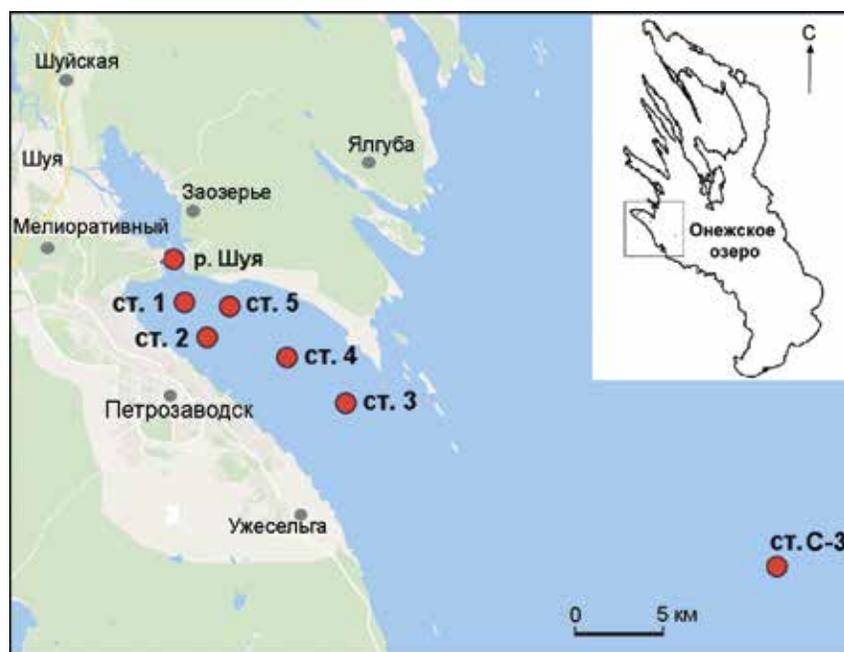


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб в Петрозаводской губе (ст. 1–5), в Центральной плёсе Онежского озера (ст. С-3) и в р. Шуя в марте 2017

Fig. 1. Map presenting the water sampling locations in Petrozavodsk Bay (st. 1–5), Central part of Onego Lake (st. C-3) and R. Shuya in March 2017

Обсуждение результатов

Величина рН. Концентрация ионов водорода во льду Петрозаводской губы изменялась от 5,55 до 6,45. Она минимальна в образцах льда вершинной части губы и в нижнем слое льда. Во льду центрального района озера величина рН близка к нейтральной (6,92–7,26). Наличие гумусовых веществ в воде губы (более 60 градусов цветности) обуславливает слабокислую реакцию подлёдной воды (6,64–6,95); рН в снеге на льду составляет 5,44. В снежном покрове на побережье губы концентрация ионов водорода изменялась в пределах 4,44–6,25. Минимальное значение обнаружено в районе завода «Петрозаводскмаш».

Минерализация и ионный состав. Во льдах Петрозаводской губы минерализация изменяется от 0,9 до 3,6 мг/л, а в подлёдной воде – от 19 до 29,0 мг/л, Минерализация ледяного покрова в Центральной части Онежского озера составляет 1,2 мг/л, а подлёдной воды – 36,2 мг/л (табл. 1). В обоих исследованных районах озера в анионном составе ледяного покрова преобладают сульфат-ионы, а в катионном – ионы калия. Состав подлёдной воды – гидрокарбонатно-кальциевый. При исследовании компонентов ионного состава льда и подлёдной воды отмечается высокая дифференциация веществ между ледовой и жидкой фазами. Например, концентрация компонентов химического состава (см. табл. 1) во

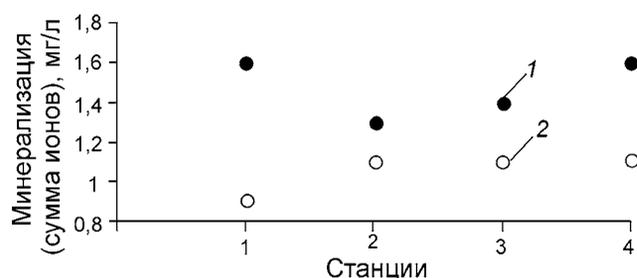


Рис. 2. Изменение минерализации льда по вертикали и по акватории в Петрозаводской губе Онежского озера: 1 – верхний слой льда; 2 – нижний слой льда

Fig. 2. Distribution of the TDS in ice and along the water area in Petrozavodsk Bay of Onego Lake: 1 – top layer of ice; 2 – bottom layer

льду в 10 раз ниже, чем в подлёдной воде. Такое распределение на границе раздела фаз вода–лёд связано со следующими физико-химическими процессами: адсорбцией; адсорбционной окклюзией; механической окклюзией льдообразующей воды; дифференциацией ионов под влиянием электрических потенциалов [11, 19].

Солевой состав в верхнем слое льда «а» по акватории губы колеблется от 1,6 до 3,6 мг/л (в среднем 2,2). В нижнем слое «б» минерализация в два раза меньше (рис. 2). В керне льда открытой части озера минерализация в верхнем образце льда (1,0 мг/л) ниже, чем в нижнем (1,3 мг/л). Пониженная минерализация в верхнем слое льда связана с условиями льдообразо-

Таблица 1. Электропроводность κ , рН, ионный состав, сумма ионов $\Sigma_{\text{и}}$ льда, снега и подлёдной воды Онежского озера

Дата, 2017 г.	Станция	Объект	κ , мкСм/см	рН	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	$\Sigma_{\text{и}}$	
					мг/л								
11 марта	1	Лёд	<i>a</i> *	3,5	5,73	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,3	0,4	1,6
			<i>b</i> **	2,3	5,55	0,1	< 0,1	0,1	0,1	< 0,1	0,3	0,2	0,9
		Подлёдная вода	43,8	6,81	3,7	1,5	1,8	0,6	16,1	2,4	1,5	27,6	
	2	Лёд	<i>a</i>	2,9	5,69	0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,2	1,3
			<i>b</i>	2,3	5,59	0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	1,1
		Подлёдная вода	31,9	6,64	2,5	1,0	1,3	0,5	10,1	2,4	1,2	19,0	
	3	Лёд	<i>a</i>	4,4	6,35	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,3	0,1	1,4
			<i>b</i>	2,3	5,99	0,2	< 0,1	0,1	< 0,1	0,7	0,3	0,1	1,6
		Подлёдная вода	47,5	6,95	4,1	1,6	1,7	0,6	16,7	2,4	1,4	29,0	
14 марта	4	Лёд	<i>a</i>	5,5	6,45	0,6	0,1	0,1	< 0,1	2,3	0,4	0,1	3,6
			<i>b</i>	1,9	5,75	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	0,3	0,3	0,1	1,6
		Подлёдная вода	44,4	6,85	4,0	1,6	1,8	0,6	16,7	2,4	1,6	28,7	
	5	Лёд	<i>a</i>	4,8	6,01	0,3	0,1	0,2	0,1	0,6	0,4	0,4	2,1
			<i>b</i>	2,1	5,72	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	1,1
18 марта	5	Снег	Нет	5,44	0,04	0,18	0,07	0,14	0,25	0,46	0,36	1,5	
	С-3	Лёд	<i>a</i>	1,8	6,95	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	1,0
			<i>b</i>	2,4	6,85	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	0,5	0,3	0,1	1,3
		Подлёдная вода	55,5	7,24	5,0	2,1	2,1	0,7	21,0	3,5	1,6	36,0	

*В табл. 1–3: *a** – верхний слой льда; *b*** – нижний слой льда.

вания в Центральном плёсе в поздний осенний период, со скоростью льдообразования, с выпадением атмосферных осадков и концентрацией вещества в подлёдной воде.

Интенсивность вовлечения в лёд растворимых веществ вместе с льдообразующей водой характеризуется коэффициентом вовлечения $K_{\text{в}}$. Для каждого иона значения $K_{\text{в}}$ индивидуальны и различаются для разных водоёмов [9–11, 20]. Несмотря на это, прослеживаются общие закономерности для большинства озёр. Чаще всего величина $K_{\text{в}}$ лежит в пределах 0,01–0,80 и, как правило, меньше единицы [11]. В ледяном покрове Петрозаводской губы и в Центральной части Онежского озера установлены некоторые особенности поведения катионов и анионов. Средняя величина $K_{\text{в}}$ (нижний ряд) катионов во льду в Петрозаводской губе (1) и Центральной части озера (2) уменьшается в ряду:

- (1) $\text{K}^+ \gg \text{Na}^+ \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$
0,2 0,06 0,05 0,04
- (2) $\text{K}^+ \gg \text{Na}^+ \approx \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$
0,1 0,04 0,05 0,02.

Катион калия характеризуется наибольшей величиной коэффициента вовлечения в лёд,

и в губе он равен 0,2, а в Центральной части озера – 0,1. Причём его значение постоянно по толщине льда и по акватории губы. Как отмечает А.В. Иванов [11], для ледяного покрова многих озёр Сибири, в том числе и оз. Байкал, вовлечение K^+ в лёд очень интенсивно и $K_{\text{в}}$ лежит в пределах 0,09–1,16 (в среднем 0,2), что выше, чем для других ионов. Значения $K_{\text{в}}$ для иона натрия различаются по толщине льда (в верхнем слое – 0,08, в нижнем – 0,05), а для акватории Петрозаводской губы оно равно 0,02–0,1. Ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} также вовлекаются в лёд, но значение $K_{\text{в}}$ ниже – 0,03.

Особый интерес представляет поведение ионов калия, вовлечение которых в лёд происходит интенсивнее, чем ионов натрия. Такое поведение ионов калия во льду О.М. Розенталь [21] и О.Я. Самойлов [22] объясняют его повышенной способностью к гидратации по сравнению с Na^+ . В Петрозаводской губе и в Центральном плёсе средняя концентрация анионов (мг/л) во льду по отношению к их содержанию в подлёдной воде уменьшается в ряду:

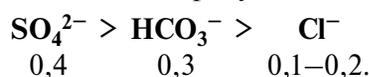


Таблица 2. Содержание биогенных веществ в снеге на льду-льде и в подлёдной воде в Петрозаводской губе, Центральном плёсе Онежского озера и на р. Шуя в марте 2017 г.*

Дата, 2017 г.	Станция	Объект		P _{мин}	P _{общ}	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{орг}	N _{общ}	Fe _{общ}	Si
				мкг/л		мгN/л						г/л
11 марта	1	Лёд	a	15	17	<0,001	0,06	0,03	0,07	0,16	0,07	0,1
			б	5	8	<0,001	0,04	0,01	0,06	0,11	0,06	0,1
		Подлёдная вода	13	26	<0,001	0,07	0,23	0,39	0,69	0,64	1,6	
	2	Лёд	a	7	11	0,001	0,04	0,02	0,08	0,14	0,09	0,1
			б	5	8	0,001	0,03	0,01	0,07	0,11	0,05	0,1
		Подлёдная вода	13	21	0,001	0,04	0,34	0,18	0,56	0,4	1,1	
	3	Лёд	a	3	7	0,001	0,03	0,02	0,05	0,10	0,04	0,1
			б	3	8	0,001	0,02	0,01	0,04	0,07	0,05	0,1
		Подлёдная вода	8	19	0,001	0,10	0,28	0,23	0,61	0,31	1,0	
	4	Лёд	a	3	8	0,001	0,03	0,03	0,03	0,09	0,06	0,1
			б	3	9	0,001	0,03	0,01	0,01	0,05	0,05	0,1
		Подлёдная вода	12	23	0,001	0,08	0,25	0,38	0,71	0,57	1,5	
	5	Лёд	a	8	19	0,001	0,07	0,06	0,24	0,37	0,11	0,1
			б	4	9	0,001	0,03	0,02	0,05	0,10	0,06	0,1
18 марта		Снег		10	14	0,002	0,08	0,14	0,001	0,23	0,02	0,01
15 марта	Р. Шуя	Вода		22	37	0,002	0,03	0,10	0,49	0,62	1,2	2,6
18 марта	С-3	Лёд	a	3	9	0,001	0,03	0,02	0,01	0,06	0,04	0,1
			б	3	14	0,001	0,03	0,01	0,05	0,08	0,05	0,1
		Подлёдная вода	2	7	0,001	0,022	0,22	0,11	0,36	0,08	0,4	

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

Однако в верхней и средней частях Петрозаводской губы (ст. 1, 2), где антропогенное и природное воздействие значительно, среди анионов в наибольшей степени вовлекаются в лёд хлорид-ионы. Высокое значение K_b для сульфат-иона (0,1–0,2) обнаруживается во льду во внешней части Петрозаводской губы и в Центральном плёсе озера, где его концентрации в воде выше. Сульфат-ионы избирательно задерживаются в криогидрате при достижении ими температур эквтики. Хемосорбция для анионов во льду установлена в пределах 9–10 эВ [23]. Наиболее избирательно сорбируется в лёд хлорид-ион, потенциал ионизации которого равен 9,15 эВ (потенциал ионизации молекул воды 9,6 эВ). Интенсивно вовлекаются в кристаллогидраты воды и сульфат-ионы (потенциал их ионизации равен 8,98 эВ). Гидрокарбонат-ион характеризуется наименьшей величиной вовлечения в лёд ($K_b = 0,00 \div 0,08$), причём в более молодом льду величина его вовлечения в два раза меньше, чем в сравнительно старом.

Минерализация снеговых вод, отобранных на льду в центре Петрозаводской губы, равна

1,51 мг/л. Концентрации ионов в снеге близки к их концентрациям во льду (см. табл. 1). В снежном покрове на побережье губы (5–15 м от берега) минерализация изменяется в пределах 3,54–10,99 мг/л. В снеге на побережье губы концентрации ионов Na⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻ мало отличаются от их концентраций в снеге, собранном на льду. Однако достаточно высокие содержания сульфат-иона (в среднем 1,1 мг/л) и хлорид-иона (в среднем 1,15 мг/л) свидетельствуют о поступлении хлора и серы из атмосферы, аэрозоли которой оседают на поверхность. Хлор имеет в основном морское происхождение, а выпадение SO₄²⁻ связано с антропогенным происхождением. Максимальные концентрации последнего установлены в снежном покрове в районе крупного завода «Петрозаводскмаш». В аэрогенных выпадениях в этом районе обнаружены высокие концентрации ионов K⁺ (2,08 мг/л) и Ca²⁺ (4,21 мг/л).

Биогенные вещества. Содержание биогенных веществ в гидрокриогенной системе снег – лёд – подлёдная вода приведено в табл. 2.

В Петрозаводской губе в изучаемой системе распределение органического азота $N_{\text{орг}}$, нитритного (NO_2^-), аммонийного (NH_4^+) и нитратного (NO_3^-) ионов по средним концентрациям (мгN/л) таково:

Снег	$N_{\text{орг}} \ll \text{NO}_2^- \ll \text{NH}_4^+ < \text{NO}_3^-$
	0,001 0,001 0,08 0,14
Лёд	$\text{NO}_2^- \ll \text{NO}_3^- < \text{NH}_4^+ \approx N_{\text{орг}}$
	0,001 0,02 0,04 0,04
Подлёдная вода	$\text{NO}_2^- \ll \text{NH}_4^+ \ll \text{NO}_3^- \approx N_{\text{орг}}$
	0,001 0,07 0,28 0,30

Анализ представленного здесь распределения показывает, что среди неорганических азотистых соединений во льду превалируют аммонийные ионы (70%), а в снеге и подлёдной воде – нитрат-ионы. Органический азот в подлёдной воде – основная форма азота. В снежном покрове на побережье Петрозаводской губы содержание аммонийного иона близко к содержанию нитрат-иона (0,36 мг/л). Особенно высоко содержание NH_4^+ (0,36 мг/л) в снеге на побережье озера в центре г. Петрозаводск. В Петрозаводской губе среди азотистых соединений (мгN/л) в двух образцах льда наблюдается следующая картина их распределения по вертикальному профилю (в скобках дано среднее):

«а»	$\text{NO}_2^- \ll \text{NO}_3^- < \text{NH}_4^+ < N_{\text{орг}}$
	0,001 0,01–0,03 0,03–0,06 0,03–0,07
	(0,02) (0,04) (0,05)
«б»	$\text{NO}_2^- \ll \text{NO}_3^- < \text{NH}_4^+ < N_{\text{орг}}$
	0,001 0,01–0,02 0,01–0,04 0,01–0,06
	(0,01) (0,02) (0,03)

Высокое содержание NH_4^+ (до 0,7 мг/л) во льду многих озёр Северного Кавказа, Северного Казахстана, Забайкалья и Приамурья отмечают многие авторы [9–11].

В Центральном плёсе озера содержание минеральных и органической форм азота во льду по вертикальному профилю мало отличается от их значений в Петрозаводской губе. В литоральной части губы (Лойостров) толщина припайного льда была сравнима с глубиной водоёма. Концентрация биогенных веществ в верхнем слое льда выше, как и в ранее рассмотренных других образцах, чем в нижнем (см. табл. 2).

Средние концентрации минерального и общего фосфора в Петрозаводской губе в системе снег – лёд – подлёдная вода распределяются в ряду, мкг/л:

Снег	$P_{\text{мин}} < P_{\text{общ}}$
	10 14
Лёд	$P_{\text{мин}} < P_{\text{общ}}$
	5 10
Подлёдная вода	$P_{\text{мин}} < P_{\text{общ}}$
	10 19

Средняя концентрация минерального фосфора в снеге равна его содержанию в подлёдной воде, а во льду она в 2 раза меньше. В подлёдной воде содержание $P_{\text{общ}}$ в 1,5–2 раза выше, чем в снеге и льду. Содержание общего фосфора, как и соединений азота, выше в верхнем слое льда и составляет 7–19 мкг/л (в среднем 12 мкг/л) и немного понижено в нижнем слое – 8–11 мкг/л (в среднем 9 мкг/л). При этом в общем фосфоре около 80% приходится на минеральный. В ледяном покрове Петрозаводской губы и Центральной части Онежского озера обнаружены такие, как и для ионов калия, непропорциональные соотношения между содержанием аммонийного (NH_4^+) и фосфатного (PO_4^{3-}) ионов во льду и подлёдной воде (см. табл. 2). Средние коэффициенты вовлечения аммонийных и фосфатных ионов в лёд равны 0,7 и 0,5 соответственно (рис. 3). При этом коэффициенты вовлечения этих ионов во льду Центральной части в 2 раза выше, чем в Петрозаводской губе. Нитрат-ионы вовлекаются в лёд в концентрации в 10 раз меньше, чем аммонийные ионы. Повышенное вовлечение NH_4^+ и PO_4^{3-} в лёд из подлёдной воды, очевидно, связано со скоростью миграции этих ионов. Так, Г.Б. Сергеев и В.А. Батюк [19] установили, что дополнительное количество PO_4^{3-} образуется в водном растворе при размораживании льда, содержащего органические фосфаты.

Одна из причин пониженного вовлечения в лёд аммонийных и фосфатных ионов в Петрозаводской губе, по-видимому, связана с высокой гумусностью вод губы (вода имеет более 60 градусов цветности). Известно, что при замораживании природных вод, содержащих гумусовые вещества, и при последующем их таянии происходит криогенная дифференциация: гумусовые кислоты выпадают в осадок, а фульвокислоты остаются в растворе. Следовательно, некоторая часть ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} остаётся в осадке, т.е. необратимо теряется [24, 25].

Высокая прозрачность пресного льда повышает проникновение солнечной радиации. При

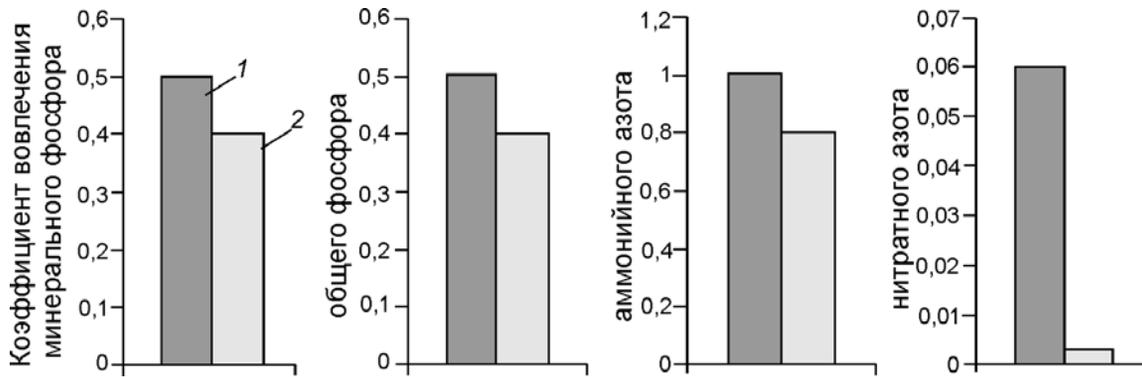


Рис. 3. Коэффициент вовлечения минерального и общего фосфора, аммонийного и нитратного азота в лёд из подлёдной воды:

1 – верхний слой льда; 2 – нижний слой льда

Fig. 3. The involvement index of mineral and total phosphorus, ammonium and nitrate nitrogen in ice from water under ice: 1 – top layer of ice; 2 – bottom layer

ледообразовании растущие кристаллы льда захватывают различные примеси, в том числе одноклеточные водоросли, и захваченная примесь имеет высокую подвижность [11]. Концентрация аммонийных (в среднем 0,04 мгN/л), нитратных (в среднем 0,03 мгN/л) и фосфатных (10 мкг/л) ионов во льду Петрозаводской губы и Центральной части Онежского озера обеспечивает жизнедеятельность водорослей. С.Ф. Комулайнен с соавторами показали, что во льду небольших озёр и рек Карелии среди водорослей преобладают диатомовые (*Aulacoseris islandica*, *Asterionella Formosa*) (83% общей численности) и цианобактерии (5%) [26]. В полярных льдах Арктики и Антарктики насчитывается более 100 видов альгофлоры: численность клеток водорослей в ледовой фазе часто бывает больше, чем в подлёдной воде [27, 28].

В подлёдной воде Петрозаводской губы содержание минерального и общего фосфора высокое и изменяется в пределах 8–13 и 19–26 мкг/л соответственно. В водах р. Шуя концентрация минерального фосфора равна 22 мкг/л, а общего – 37 мкг/л. В распределении общего фосфора во льду и подлёдной воде, как и для азотистых соединений, наблюдается уменьшение его содержания от вершинной части губы к выходу из губы (рис. 4). В Центральном плёсе во льду концентрация общего фосфора выше, чем в подлёдной воде. По всей вероятности, на его концентрацию в ледяном покрове при его образовании значительно влияли атмосферные осадки (дождь и снег) с сопутствующими процессами.

Концентрация $Fe_{\text{общ}}$ в Петрозаводской губе в подлёдной воде составляет 0,50 мг/л, а во льду она в 10 раз меньше (см. табл. 2). В профильных колонках льда в его верхнем слое «а» она колебалась от 0,06 до 0,09 мг/л, а в нижнем «б» – от 0,04 до 0,06 мг/л. Содержание $Fe_{\text{общ}}$ во льду по акватории губы было несколько больше в вершинной части губы, чем в среднем и внешнем районах губы (см. табл. 2). Содержание $Fe_{\text{общ}}$ в Центральном плёсе озера в подлёдной воде близко к его содержанию во льду (0,05 мг/л). Коэффициент вовлечения железа в верхнем слое льда в губе равен 0,1, а в сравнительно молодом льду – 0,1–0,2, и он в 2–3 раза выше, чем в открытой части озера. В лёд вовлекается до 90% железа в форме растворимых и коллоидно-растворимых соединений [11].

Содержание кремния в Петрозаводской губе в подлёдной воде составляет 1,3 мг/л, а во льду – 0,1 мг/л; причём его концентрация в ледяном покрове по акватории губы характеризуется значительным постоянством. Концентрация кремния в подлёдной воде в Центральном плёсе в 2 раза меньше, чем в губе (см. табл. 2). Однако коэффициент вовлечения кремния в лёд в Центральном плёсе озера в 3 раза выше, чем в лёд Петрозаводской губы ($K_b = 0,1$). В работе [10] показано, что в лёд переходит лишь 10–30% SiO_2 от первоначального его количества в воде. В снеге на льду концентрация $P_{\text{мин}} = 0,10$ мкг/л, а общего фосфора – 0,14 мкг/л, что близко к их содержанию во льду. В снеге, в отличие от льда, отмечается высокое содержание NO_3^- (0,14 мг/л) и примерно в 2 раза выше NH_4^+ .

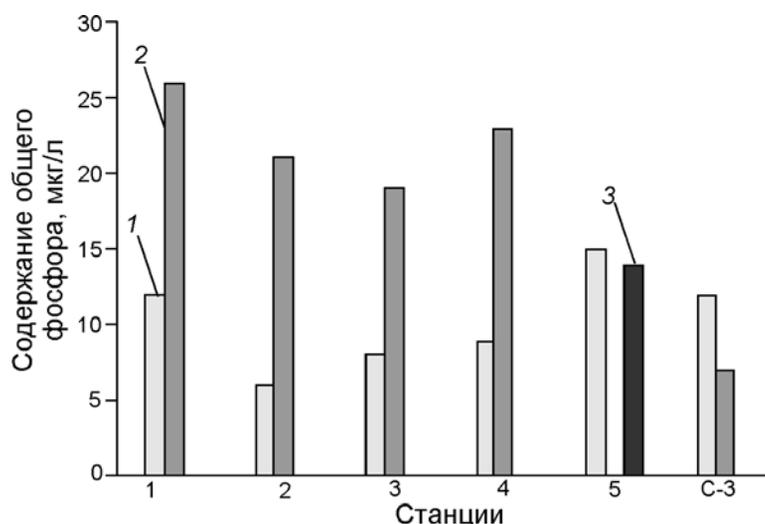


Рис. 4. Распределение общего фосфора в снеге на льду, во льду и в подлёдной воде в Петрозаводской губе (ст. 1–5) и в Центральном плёсе Онежского озера (ст. С-3) в марте 2017 г.:

1 – лёд; 2 – подлёдная вода; 3 – снег

Fig. 4. Distribution of total phosphorus in snow on ice, in ice and water under the ice in Petrozavodsk Bay (st. 1–5) and in Central part of Onego Lake (st. C-3) in March 2017:

1 – ice; 2 – water under ice; 3 – snow

Органические и взвешенные вещества. Содержание органического вещества в ледяном покрове Петрозаводской губы и Центрального плёса Онежского озера очень низкое. В губе концентрация органического углерода $C_{\text{орг}}$ и косвенных показателей органического вещества (перманганатная окисляемость ПО и бихроматная окисляемость БО) изменялись во льду в довольно узких пределах: соответственно 0,8–1,2 мг/л, 0,4–0,8 мгО/л и 1,3–3,0 мгО/л. Значения этих показателей в литоральном льду не отличалось от ледяного покрова губы. Содержание органического вещества в верхних образцах льда в губе чуть выше, чем в нижних (табл. 3).

Представляет интерес сравнение данных о содержании органического вещества во льду и в подлёдной воде губы и Центральной части озера. Коэффициент вовлечения органического вещества в лёд по $C_{\text{орг}}$ равен отношению содержания $0,09 \text{BO}_{\text{лёд}} / \text{BO}_{\text{вода}}$. В лёд губы и озера более интенсивно вовлекаются высокомолекулярные соединения, чем низкомолекулярные. Одна из причин «избытка» PO_4^{3-} во льду – распад высокомолекулярных соединений, содержащих функциональные группы HPO_4^{2-} . Относительное содержание органического вещества лёд/вода по перманганатной окисляемости в Центральной части озера близко к его содержанию в губе.

Подлёдные воды Петрозаводской губы содержат большое количество органического вещества аллохтонной природы, что обусловлено большим объёмом шуйских вод в губе. Цветность воды изменяется в пределах 55–98 градусов, перманганатная окисляемость – 10,4–15,9 и бихроматная окисляемость – 22,7–33,6 мгО/л (см. табл. 3). Подлёдные воды центральной части Онежского озера характеризуются низкими концентрациями органического вещества: $C_{\text{орг}}$ – 7,4 мг/л, перманганатная окисляемость – 6,2–8,7 мгО/л, бихроматная окисляемость – 18,6–19,8 мгО/л.

В снеге, собранном на льду в губе, содержание $C_{\text{орг}}$ составляет 0,70 мг/л, а в снеге на побережье губы оно изменяется от 0,56 до 2,48 мг/л (в среднем 1,7 мг/л). Как показали детальные исследования прошлых лет, количество органического вещества в снеговых осадках, выпадающих на зеркало озера, снижается от периферии к центру озера [13, 29]. Так, среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в пробах снега ($n = 6$) на акватории Петрозаводской губы равнялось 2,9 мг/л, а в центре озера ($n = 10$) – 1,2 мг/л. Уменьшение аэрогенных выбросов промышленными предприятиями с начала 1990-х годов в связи со спадом производства, несомненно, привело к снижению аэрогенных выбросов всех химических веществ, в том числе и содержания $C_{\text{орг}}$. Диапазон изменения содер-

Таблица 3. Содержание показателей органического вещества, взвеси в снеге, льде и подлёдной воде в Петрозаводской губе и Центральной части Онежского озера

Дата, 2017 г.	Станция	Объект		Взвешенное вещество, мг/л	Цветность, градусы	Перманганатная окисляемость, мгО/л	Бихроматная окисляемость, мгО/л	$C_{орг}$, мг/л
11 марта	1	Лёд	<i>a</i>	2,2	6	0,4	3,0	1,0
			<i>b</i>	1,2	3	0,5	2,4	0,9
		Подлёдная вода		0,4	98	15,9	33,6	12,6
	2	Лёд	<i>a</i>	0,8	5	0,8	2,4	0,9
			<i>b</i>	0,8	4	0,7	2,4	0,9
		Подлёдная вода		0,4	61	10,1	22,7	8,5
	3	Лёд	<i>a</i>	0,6	3	0,5	2,0	0,9
			<i>b</i>	0,4	1	0,4	2,0	0,9
		Подлёдная вода		0,9	55	10,4	23,5	8,8
	4	Лёд	<i>a</i>	0,6	3	0,5	2,0	0,9
			<i>b</i>	0,8	1	0,4	1,8	0,7
		Подлёдная вода		0,7	93	14,2	29,2	11,0
18 марта	С-3	Лёд	<i>a</i>	1,2	4	0,3	0,8	0,3
			<i>b</i>	0,8	2	0,3	0,8	0,3
		Подлёдная вода		0,4	28	8,7	19,8	7,4
11 марта	5	Лёд	<i>a</i>	0,8	6	0,9	2,8	1,05
			<i>b</i>	1,6	2	0,3	2,4	0,9
		Снег		2,4	2	0,92	4,9	1,8

жания взвешенного вещества во льду Петрозаводской губы достаточно широкий – от 0,4 до 2,2 мг/л. Максимум концентрации обнаружен в керне верхнего слоя (старого льда) в вершинной части губы, где влияние стока р. Шуя велико. В Центральном плёсе озера содержание взвеси в верхнем слое льда равно 1,2 мг/л, а в нижнем – 0,8 мг/л. В подлёдной воде средняя концентрация взвеси составляет 0,5 мг/л.

Заключение

Впервые установлены особенности химического состава в системе снег на льду – лёд – подлёдная вода на акватории Петрозаводской губы и Центральной части Онежского озера. Детальные исследования данных по минерализации, ионному составу, содержанию биогенных и органических веществ на акватории губы и в озере в сложной гидрокриогенной системе снег на льду – лёд – подлёдная вода позволили установить *основные закономерности миграции* макро- и микроэлементов в изучаемой системе.

Подлёдные воды Петрозаводской губы имеют невысокую минерализацию (в среднем 26,0 мг/л),

гидрокарбонатно-кальциевый состав, содержат большое количество органического вещества аллохтонной природы (цветность воды более 60 градусов; $C_{орг} = 10$ мг/л). Минерализация вод в Центральном плёсе – 36,2 мг/л, содержание $C_{орг} = 7,4$ мг/л. Минерализация ледяного покрова в Петрозаводской губе изменяется от 0,9 до 3,6 мг/л. В Центральной части Онежского озера она равна 1,2 мг/л. В обоих исследованных районах озера в анионном составе в ледяном покрове преобладают сульфат-ионы, а в катионном – ионы калия. Солевой состав в верхнем слое льда по акватории Петрозаводской губы колеблется от 1,6 до 3,6 мг/л (в среднем 2,2 мг/л). В нижнем слое минерализация в два раза меньше. В керне льда открытой части Онежского озера минерализация в образце из верхнего слоя льда (1,0 мг/л) меньше, чем в нижнем (1,3 мг/л), что связана с условиями льдообразования в Центральном плёсе в поздний осенний период (скорость льдообразования, выпадение атмосферных осадков, концентрация вещества в подлёдной воде).

Снег на льду характеризуется более низкими концентрациями катионов (K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) и анионов (SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^-), чем во льду и подлёдной воде. Снежный покров на побережье

губы отличается более высокой минерализацией (3,5–10,9 мг/л) и концентрацией ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-). Достаточно высокие значения хлорид- и сульфат-ионов свидетельствуют о поступлении из атмосферы хлора и серы, аэрозоли которых оседают на поверхность. Первый имеет в основном морское происхождение, а выпадение второго связано с антропогенным происхождением.

Содержание общего фосфора, как и соединений азота, выше в верхнем слое льда, где оно составляет 7–19 мкг/л (в среднем 12 мг/л), и несколько ниже в нижнем слое – 8–11 мкг/л (в среднем 9 мг/л). При этом в общем фосфоре около 80% приходится на минеральный.

Концентрация общего азота в верхнем слое льда в Петрозаводской губе и Центральном плёсе изменяется от 0,05 до 0,16 мгN/л (в среднем 0,12), в нижнем – от 0,05 до 0,11 мгN/л (в среднем 0,08). Сумма неорганических форм азота (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+) в верхнем и нижнем образцах льда преобладает или равна органической. В верхнем слое льда в среднем она равна 0,06 мгN/л, а в нижнем – 0,04 мгN/л. При этом на долю ионов аммония приходится 70% суммы минеральных соединений азота.

Ледяной покров Петрозаводской губы и Центральной части Онежского озера характеризуется низким содержанием органического вещества.

В губе средняя концентрация $C_{орг}$ равна 0,9 мг/л, в озере – 0,3 мг/л. Для выявления интенсивности вовлечения в лёд растворённых веществ в совокупности с льдообразующей водой использовался коэффициент вовлечения K_v . Как показали исследования, для каждого химического компонента значение K_v индивидуально, однако прослеживается и общая закономерность. Так, среди катионов в лёд в наибольшей степени вовлекаются ионы калия, а среди анионов – сульфат-ионы. Среди минеральных азотсодержащих соединений в наибольшей степени вовлекается аммонийный ион. Коэффициент вовлечения $C_{орг}$ в лёд составляет 0,1, а в озере он очень низкий – 0,04. Авторы отмечают непропорциональное соотношение между содержанием аммонийного и фосфатного ионов во льду и подлёдной воде. Повышенные коэффициенты вовлечения NH_4^+ (0,4–0,5) и PO_4^{3-} (0,8–0,9) в лёд из подлёдной воды, видимо, обусловлены высокой скоростью миграции этих ионов.

Исследования, выполненные на акватории Петрозаводской губы, Центральной части Онежского озера и в пределах урбанизированного побережья Петрозаводской губы, позволили расширить наши представления о сложной и взаимосвязанной гидрокриогенной системе снег на льду – лёд – подлёдная вода и снежном покрове на побережье губы, а также выявить их связь с окружающим антропогенным воздействием.

Литература

1. Прокачева В.Г., Усачев В.Ф. Северо-Западный Федеральный Округ России. Загрязненные земли по городским поселениям и районам, в речных и озерных водосборах. СПб.: Недра, 2006. С. 17–19.
2. Алексеев В.Р. Снежный покров как индикатор кумулятивного загрязнения земель // Лёд и Снег. 2013. Т. 53. № 1. С. 127–140. doi: 10.15356/2076-6734-2013-1-127-140.
3. Вернадский В.И. Избранные произведения. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 652 с.
4. Lewis G.J., Thompson T.G. The effect of freezing on the sulfate/chlorinity ratio of sea water // Journ. of Marine Research. 1954. V. 13. № 2. P. 211–217.
5. Лисицын А.П. Нерешенные проблемы океанологии Арктики // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 31–74.
6. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег – лёд – вода – донные осадки): Автореф. дис. на

References

1. Prokacheva V.G., Usachev V.F. Severo-Zapadnyi Federal'nyi Okrug Rossii. Zagryaznenie zemli po gorodskim poseleniyam i rayonam, v rechnykh i ozernykh vodosborakh. Northwestern Federal District Contaminated land in urban settlements and areas, in river and lake catchments. Saint Petersburg: Nedra, 2006: 17–19. [In Russian].
2. Alekseev V.R. Snow cover as an indicator of cumulative land contamination. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2013, 53 (1): 127–140. doi: 10.15356/2076-6734-2013-1-127-140. [In Russian].
3. Vernadskiy V.I. *Izbrannye proizvedeniya*. Selected works. Moscow: Publishing House of AN SSSR, 1960: 652 p. [In Russian].
4. Lewis G.J., Thompson T.G. The effect of freezing on the sulfate/chlorinity ratio of sea water. *Journ. of Marine Research*. 1954, 13 (2): 211–217.
5. Lisitsyn A.P. Unresolved problems in the oceanology of the Arctic. *Opyt sistemnykh okeanologicheskikh issledovaniy v Arktike*. Experience of systemic oceanological research in the Arctic. Moscow: Nauchnyi mir, 2001: 31–74. [In Russian].

- соиск. уч. степ. д-ра геол.-мин. наук. М.: Ин-т океанологии РАН, 2000. 40 с.
7. *Немировская И.А., Чернявский Н.Г.* Новые данные о распределении органических соединений в снежно-ледяном покрове Восточной Антарктиды // *Лёд и Снег*. 2010. № 2 (110). С. 109–117.
 8. *Алекин О.А., Тарасов М.Н.* О генезисе химического состава воды озера Балхаш // *Докл. АН СССР*. 1956. Т. 109. № 3. С. 986–989.
 9. *Вотинцев К.К., Григорьева Э.Н.* К характеристике химического состава льда и подледной воды озер Северного Казахстана // *Докл. АН СССР*. 1973. Т. 211. № 6. С. 1405–1407.
 10. *Анисимова Н.П., Роговская Л.Г.* Изменение химического состава озерного льда во времени // *Озера криолитозоны Сибири*. Новосибирск: Наука, 1974. С. 128–137.
 11. *Иванов А.В.* Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод. Хабаровск: Дальнаука, 1998. 164 с.
 12. *Osterkamp T.E., Weber A.H.* Electrical phenomena accompanying the phase change of dilute KCl solution into single crystals of ice // *Journ. of Glaciology*. 1970. V. 9. № 56. P. 269–270.
 13. *Сабылина А.В.* Современный гидрохимический режим Онежского озера // *Онежское озеро. Экологические проблемы*. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 1999. С. 58–109.
 14. *Сабылина А.В., Лозовик П.А., Зобков М.Б.* Химический состав воды Онежского озера и его притоков как индикатор экологического состояния // *Водные ресурсы*. 2010. Т. 37. № 6. С. 717–729.
 15. *Бояринов П.А., Петров М.И.* Процессы формирования термического режима глубоких пресноводных водоемов. Л., 1991. 175 с.
 16. *Балаганский А.Ф., Карпечко В.А., Литвиненко А.В., Сало Ю.А.* Ресурсы речного стока и водный баланс // *Крупнейшие озера-водохранилища северо-запада европейской территории России: современное состояние и изменения экосистем при климатических и антропогенных воздействиях*. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2015. С. 31–38.
 17. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. 1* / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.
 18. *Зобков М.Б., Мусатова М.В.* Устройство для определения органического углерода в воде. Патент РФ № 148307 от 29.10.14.
 19. *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* Криохимия. М.: Химия, 1978. 296 с.
 20. *Воробьева И.Б., Напрасникова Е.В., Власова Н.В.* Эколого-геохимическая оценка системы: снег на льду – лед – подледная вода оз. Байкал // *Тр. Всерос. конф. «Ледовые и термические процессы на*
 6. *Nemirovskaya I.A. Uglevodorody v okeane (sneg – led – voda – donnye osadki)*. Hydrocarbons in the ocean (snow – ice – water – bottom sediments). PhD Thesis. Moscow: Institute of Oceanology, 2000: 40 p. [In Russian].
 7. *Nemirovskaya I.A., Chernyavskiy N.G.* New data on the distribution of organic compounds in the snow-ice cover of East Antarctica. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2010, 2 (110): 109–117. [In Russian].
 8. *Alekin O.A. Tarasov M.N.* On the genesis of chemical composition in water of Lake Balkhash. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. Proc. of the USSR Academy of Sciences. 1956, 109 (3): 986–989. [In Russian].
 9. *Votintsev K.K., Grigorieva E.N.* Characteristics of the chemical composition of ice and subglacial water in the lakes of Northern Kazakhstan. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. Proc. of the USSR Academy of Sciences. 1973, 211 (6): 1405–1407. [In Russian].
 10. *Anisimova N.P., Rogovskaya L.G.* The temporal change in the chemical composition of lake ice. *Ozera kriolitozony Sibiri*. Siberian cryolithozone lakes. Novosibirsk: Nauka. 1974: 128–137. [In Russian].
 11. *Ivanov A.V. Kriogennaya metamorfizatsiya khimicheskogo sostava prirodnykh l'dov_ zamerzayushchikh i talykh vod*. Cryogenic metamorphism of the chemical composition of natural ice, freezing and thawing waters. Khabarovsk: Dalnauka, 1998: 164 p. [In Russian].
 12. *Osterkamp T.E. Weber A.H.* Electrical phenomena accompanying the phase change of dilute KCl solution into single crystals of ice. *Journ. of Glaciology*. 1970, 9 (56): 269–270.
 13. *Sabilina A.V.* The modern status of hydrochemical regime of Onego Lake. *Onezhskoe ozero. Ekologicheskie problemy*. Onego Lake. Ecological problems. Petrozavodsk: Karelin Research Center of RAS, 1999: 58–109. [In Russian].
 14. *Sabylina A.V., Lozovik P.A., Zobkov M.B.* Water chemistry in Onega Lake and in its tributaries. *Vodnye Resursy*. Water Resources. 2010, 37 (6): 717–729. [In Russian].
 15. *Boyarinov P.A., Petrov M.I.* *Processy formirovaniya termicheskogo rezhima glubokikh presnovodnykh vodoemov*. Processes of the formation of thermal regime in deep freshwater reservoirs. Leningrad, 1991: 175 p. [In Russian].
 16. *Balaganskiy A.F., Karpechko V.A., Litvinenko A.V., Salo Yu.A.* River flow resources and water balance. *Krupneishie ozera-vodokhranilishcha severo-zapada evropeyskoy territorii Rossii: sovremennoe sostoyanie i izmeneniya ekosistem pri klimaticheskikh i antropogennykh vozdeystviyakh*. The largest lakes-reservoirs of the North-West European part of Russia: current state and changes of ecosystems under climate variability and antropogenic impact. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2015: 31–38. [In Russian].
 17. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi. Ch. 1*. Guidelines for the chemical analysis of surface waters. Pt. 1. Rostov-na-Donu: NOK, 2009: 1044 p. [In Russian].
 18. *Zobkov M.B., Musatova M.V.* *Ustroystvo dlya opredeleniya organicheskogo ugleroda v vode*. Device for determining organic carbon in water. The patent of the Russian Federation. № 148307 29.10.14. [In Russian].
 19. *Sergeev G.B., Batyuk V.A.* *Kriokhimiya*. Cryochemistry. Moscow: Khimiya, 1978: 296. [In Russian].
 20. *Vorobieva I.B., Naprasnikova E.V., Vlasova N.V.* Ecological and geochemical evaluation of the system: snow on ice – ice – under ice water of Lake Baikal. *Trudy*

- водных объектах России». Архангельск, Северное УГМС, 28–31 августа 2007 г. М., 2007. С. 87–90.
21. Розенталь О.М. Структура и вмержание в лед гидратационных комплексов ионов // Журнал структурной химии. 1971. № 5. С. 915–919.
22. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
23. Нечаев Е.А., Романов В.П. Адсорбция анионов на льду и потенциалы замерзания // Журнал физической химии. 1981. Т. 55. № 1. С. 1818–1821.
24. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: изд. МГУ, 1999. 328 с.
25. Арчегова И.Б. Опыт замораживания растворов гуминовых кислот // Почвоведение. 1967. № 6. С. 57–63.
26. Komulaynen S., Slastina J., Klochkova M. Winter algae communities in the lakes and rivers ecosystems (Karelia, Russia) / Eds. K. Wolowski, I. Kaczmarska, J. Ehrman, A. Wojtal. Current advances in algal taxonomy and its applications: phylogenetic, ecological and applied perspective. Krakow. Poland. W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, 2012. P. 243–251.
27. Melnikov I.A. Winter production of sea ice algae in the western Weddell Sea // Journ. of Marin Systems. 1998. V. 17. P. 195–205.
28. Мельников И.А. Экосистемы морских льдов Антарктики: сравнительный анализ // Арктика и Антарктика. 2003. Вып. 2 (36). С. 149–164.
29. Пирожкова Г.П. Гидрохимический режим озера и его изменение под влиянием антропогенного воздействия // Экосистема Онежского озера и тенденции ее изменения. Л.: Наука, 1990. С. 95–146.
- Vserossiyskoy konferentsii «Ledovye i termicheskie protsessy na vodnykh ob'ektakh Rossii». All-Russian Conf. «Ice and thermal processes in water bodies of Russia». Moscow, 2007: 87–90. [In Russian].
21. Rozental O.M. Structure and freezing in the ice of hydration complexes of ions. *Zhurnal Strukturnoy Khimii*. Journ. of Structural Chemistry. 1971, 5: 915–919. [In Russian].
22. Samoylov O.Ya. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratatsiya ionov*. Structure of aqueous solutions of electrolytes and hydration of ions. Moscow: USSR Academy of Sciences, 1957: 182 p. [In Russian].
23. Nechaev E.A., Romanov V.P. Adsorption of anions on ice and freezing potentials. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. Journ. of Physical Chemistry. 1981, 55 (1): 1818–1821. [In Russian].
24. Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv i obshchaya teoriya gumifikatsii*. Soil humus acids and general theory of humification. Moscow: MGU, 1999: 328 p. [In Russian].
25. Archegova I.B. The experience of freezing solutions of humic acids. *Pochvovedenie*. Soil Science. 1967, 6: 57–63. [In Russian].
26. Komulaynen S., Slastina J., Klochkova M. Winter algae communities in the lakes and rivers ecosystems (Karelia, Russia). Eds. K. Wolowski, I. Kaczmarska, J. Ehrman, A. Wojtal. Current advances in algal taxonomy and its applications: phylogenetic, ecological and applied perspective. Krakow. Poland. W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Sciences, 2012: 243–251.
27. Melnikov I.A. Winter production of sea ice algae in the western Weddell Sea. *Journ. of Marin Systems*. 1998, 17: 195–205.
28. Melnikov I.A. Ecosystems of Antarctic sea ice: a comparative analysis. *Arktika i Antarktika*. Arctic and Antarctic. 2003, 2 (36): 149–164. [In Russian].
29. Pirozhkova G.P. Hydrochemical regime of the lake and its change under the influence of anthropogenic impact. *Ekosistema Onezhskogo ozera i tendentsii ee izmeneniya*. The ecosystem of Onego Lake and the trends of its change. Leningrad: Nauka, 1990: 95–146. [In Russian].