

УДК 550:47:550(72+73):552.578.3

БИОГЕННЫЙ ВКЛАД МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО СОВРЕМЕННЫХ ОЗЕРНЫХ САПРОПЕЛЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ОЗ. КИРЕК)

© 2011 г. Г. А. Леонова, В. А. Бобров, Е. В. Лазарева, А. А. Богуш, С. К. Кривоногов

*Институт геологии и минералогии СО РАН
630090 Новосибирск, проспект акад. Коптюга, 3;
E-mail: leonova@uiggm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 21.07.2008 г.

Приводятся результаты приближенной оценки биогенного вклада микроэлементов в сапропели оз. Кирек (Западная Сибирь). В основу расчетов положена “модель прямого унаследования” [Юдович, Кетрис, 1990] микроэлементного состава планктона органическим веществом донного осадка. Показано, что прижизненное накопление Р, Вг и Zn в копеподовом зоопланктоне оз. Кирек ощутимо сказывается на содержании этих элементов в сапропелевых илах (биогенный вклад около 95–53%). Для остальных элементов он значительно ниже – для Sr и Ba около 30%, для Ca, Pb, Cd, Cu, K, Mg, Cr – 26–16%. Доля As, Co, Fe, Ni, Ti, Y, Mo биогенного происхождения в сапропеле – не более 5%.

Отмирающий планктон, как показано многими исследователями, служит источником органического вещества (ОВ) в осадках – как современных, так и древних [Потонье, 1920; Кордэ, 1960; Тимофеев, 1969; Волков, Фомина, 1971; Ушатинский, 1984; Неручев, 1976, 2007; Гурари, Гавшин, 1981; Гурари и др., 1984; Кодина, Галимов, 1984; Лисицын, 2004; Кузин, 2007; Холодов, 2008 и др.]. Большинство ученых, поддерживающих гипотезу органического происхождения нефти, считает, что основным исходным веществом для ее образования являлся планктон, обеспечивающий наибольшую биопroduкцию в морских палеобассейнах. В юрских толщах Западной Сибири основными нефтематеринскими осадками являются породы баженовской свиты, органическое вещество которых представлено почти исключительно сапропелевым планктоногенным материалом. Так, в работах [Конторович, 1967; Конторович и др., 1971] отмечалось, что количество биогенного кремнистого и углеродистого (планктонно- и бактериогенного) материала в разрезах баженовской свиты в центральной части бассейна превышает 50%. В вещественном составе отложений кунамского палеобассейна (морские сильнобитуминозные отложения нижнего-среднего кембрия), по данным Ф.Г. Гурари с соавторами [1984], преобладает, как и в баженовской свите, планктоногенное коллоальгинитовое ОВ. Общая характеристика природы первичного биогенного материала среднеюрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности, по данным работ многих исследователей, дана в публикации Ю.Н. Занина с соавторами [2008]. Однако, по мнению Ю.Н. Занина, работу по расшифровке

природы этого материала нельзя считать законченной.

По сравнению с нормальными осадочными породами в обогащенных ОВ планктоногенных отложениях баженовской свиты [Гавшин, 1984; Третьяков, Гавшин, 1984; Гавшин, Бобров, 1982], а также черных сланцах [Краускопф, 1959; Поплавко и др., 1978; Юдович, Кетрис, 1990, 1994] отмечены существенно более высокие концентрации микроэлементов. Вопрос об источниках их поступления в углеродсодержащие отложения ставился давно. Так, в 30-е годы XX века под сильным влиянием идей В.И. Вернадского о концентрационной функции живого вещества [Вернадский, 1965] получила широкое признание концепция биогенного накопления металлов в осадочных породах – углях и черных сланцах (за счет прижизненного биохимического накопления в организмах) [Ковальский, Воротницкая, 1965; Неручев, 1976, 2007 и др.]. Позднее эта идея потеряла свою популярность среди ученых-осадочников, и приоритет был отдан представлению о сорбционном накоплении элементов-примесей на барьере отмершего органического вещества [Волков, Фомина, 1971; Ушатинский, 1984; Гавшин, 1984; Юдович, Кетрис, 1990, 1994]. Принципиальное расхождение мнений заключается в оценке долевого вклада биогенного и сорбционного механизмов накопления элементов-примесей в ОВ черных сланцев: преувеличение роли концентрационной функции живого вещества и неоправданное принижение барьерной функции ОВ [Неручев, 2007], и напротив, первоочередное значение постморального сорбционного механизма [Юдович, Кетрис, 1990, 1994].

Геохимическая роль гидробионтов в поставке микроэлементов в современные осадки водоемов практически не изучалась, за исключением единичных экспериментальных работ [Белеванцев и др., 2000]. Напротив, геохимия современных морских и океанических донных осадков изучена достаточно хорошо по сравнению с таковой литифицированных отложений. Возможно, этот интерес вызван тем, что по ОВ, рассеянному в ископаемых осадочных породах, трудно судить о характере организмов — биопродукторов нефти и газа, об условиях их обитания, отмирания, накопления и преобразования в осадках, т.е. о предистории и самых первых этапах нефте- и газообразования. А знание этих этапов необходимо для понимания и диагностики условий накопления нефтегазоматеринских отложений. Современные озерные биогенные отложения изучены значительно слабее, чем океанические и морские. Назревшая необходимость их изучения вполне очевидна, поскольку именно озерные органогенные осадки дали начало сапропелевым углям и горючим сланцам, а рассеянное в них органическое вещество нередко обладает нефтематеринскими свойствами [Вышемирский, 1986].

Цель данной работы — изучить процессы прижизненного концентрирования микроэлементов планктоном и дать приближенную оценку вклада их “планктонной доли” в донные осадки озер. Задача отделения биогенной составляющей микроэлементов от терригенной (и аутигенной?) в осадках представляется достаточно сложной, поскольку ОВ не является единственным источником и транспортом микроэлементов при переходе их в донные отложения. В этом процессе участвуют в большей или меньшей степени все основные осадкообразующие компоненты (гидроксиды Fe и Mn, глинистые минералы, обломочный терригенный материал и пр.).

При расчетах за основу нами была принята модель простой “проекции” микроэлементного состава планктона в донный осадок или “модель прямого унаследования” донным осадком микроэлементного состава планктоногенного материала [Юдович, Кетрис, 1990]. То есть предполагается, что химический элемент, поглощенный планктоном, не теряется, не удаляется из планктонных организмов при их отмирании и при этом в них сохраняется первичное соотношение зольности (т.е. минеральной компоненты) и органического вещества. Подобные расчеты в отношении древнечерноморских сапропелевых илов были сделаны И.И. Волковым и Л.С. Фоминой [1971], а в отношении модельных черных сланцев с заданными содержаниями ОВ (1, 3 и 10%) — Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис [1990]. “Модель прямого унаследования” планктоногенным ОВ сапропеля исходного микроэлементного состава планктона наиболее подходит для озер с небольшими глубина-

ми. В таких озерах планктонный детрит достигает дна за короткое время, не успевая существенно изменить свой микроэлементный состав, в отличие от морей или океанов с их огромными глубинами, где достигший дна детрит уже значительно отличается по химическому составу от исходного планктона. Следует отметить, что в данной работе не был учтен еще один биогенный источник поступления микроэлементов в осадок — в составе фекальных пеллет, продуцируемых планктоном, которые по целому ряду химических элементов богаче, чем планктон [Сапожников, Пастернак, 1988]. С учетом пеллетного материала полученные нами оценочные значения биогенной поставки микроэлементов в осадок могли бы существенно возрасти, особенно в отношении фосфора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект нашего исследования — оз. Кирек на юге Томской области, органогенные осадки которого представляют собой месторождение пресноводной бессульфидной сапропелевой лечебной грязи [Джабарова, Немирович-Данченко, 1982]. Озеро бессточное, протяженность — 1200 м, ширина — 400 м, максимальная глубина — 12 м. Физико-географические условия данного региона являются благоприятными для сапропелеобразования — плоский слабо расчлененный рельеф, незначительный уклон на север, превышение атмосферных осадков над испарением. Большинство расположенных здесь сапропелевых озер мелкие, слабопроточные или непроточные, с накоплением в донных осадках органики и железа, что характерно для гумидной зоны [Хацкелевич, 1982]. В оз. Кирек, согласно данным Н.К. Джабаровой и Л.А. Немирович-Данченко [1982], образуются два типа сапропелей (рис. 1) — органожелезистые (центральная часть озера) и известковистые (по периферии). Главную роль в образовании автохтонного ОВ сапропелей центральной части озера играет планктон, прибрежной части — макрофиты. Сапропели оз. Кирек ранее изучались сотрудниками Томского научно-исследовательского института курортологии и физиологии, в частности, исследованы гидрохимические особенности формирования сапропелей [Хацкелевич, 1982], их физико-химическая характеристика [Джабарова, Немирович-Данченко, 1982], микроэлементный состав и формы нахождения элементов в сапропелях [Алешина, Кошелева, 1982]. Однако наши предшественники не занимались изучением химического состава биопродукторов (планктон и макрофиты), формирующих органогенные осадки оз. Кирек. В данной работе представлены первые аналитические данные по 35 химическим элементам в биообъектах оз. Кирек, а предпринятая попытка количественного расчета вклада микроэлементов в составе осаждающегося планктон-

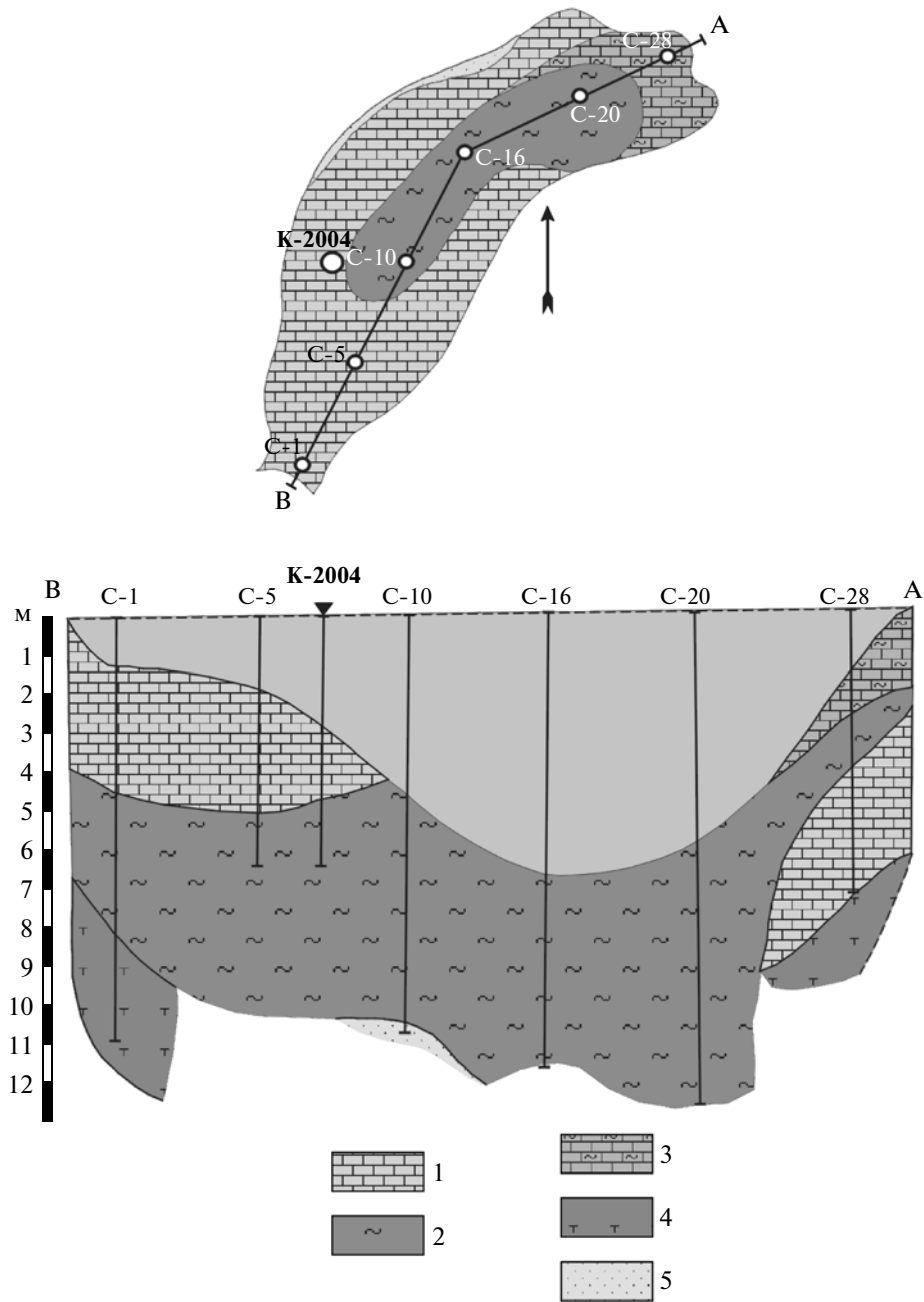


Рис. 1. Разрез по профилю (А–В) оз. Кирек, по [Джабарова, Немирович-Данченко, 1982]. Точка отбора ядра сапропеля – К-2004.
 1–4 – сапропели: 1 – карбонатный, 2 – органожелезистый, 3 – смешанный, 4 – торфосапропель; 5 – песок.

ного детрита является пионерной для региона Западной Сибири.

Планктон является чрезвычайно специфическим объектом геохимического опробования. Чтобы получить достаточную для химического анализа массу (20–50 г в сыром весе) отбор проб планктона проводят в течение длительного времени (от 1 до 4 часов) стандартными планктонными сетями Джели в поверхностном слое воды

(0–10 м). В полученной планктонной пробе заключено громадное количество организмов размером 1–5 мм. Если принять вес одного рачка-циклопа (*Copepoda*) приблизительно 0.04 мг [Балушкина, Винберг, 1979], то в отобранной нами планктонной пробе может содержаться от 500 000 до 1 000 000 экземпляров рачков.

Для конкретного участка водоема и сезона, характеризующегося определенным комплексом ви-

дов планктонных организмов, отобранная проба может считаться усредненной с геохимической точки зрения, в ней нивелируются экстремальные значения концентраций отдельных химических элементов. Следует заметить, что это утверждение относится к планктону водоемов с фоновым содержанием микроэлементов. В техногенно-трансформированных условиях водной среды микроэлементный состав планктона будет зависеть от интенсивности и характера загрязнения. В опробованных нами фоновых водоемах с гидрокарбонатно-кальциевым классом вод пробы зоопланктона имеют близкий средний химический состав, поскольку в пресноводных водоемах, как правило, планктонные биоценозы сходны и представлены наиболее широко распространенными доминирующими видами *Copepoda* и *Cladocera*. Здесь мы также не касаемся вопроса о различии средних химических составов крупных таксонов планктонного биоценоза – диатомового фитопланктона, копеподового зоопланктона и др. Утверждение об относительном постоянстве среднего химического состава пресноводного планктона согласуется с литературными данными в отношении среднего химического состава морского и океанического планктона как по макро-, так и микроэлементам [Вернадский, 1923; Бруевич, 1978; Виноградова, 1965].

Отбор проб зоопланктона оз. Кирек проводили стандартной планктонной сетью Джеди (диаметр входного отверстия 37 см, фильтрующий конус из капронового сита с диаметром ячеек 73 мкм), что исключает захват сетью частиц мелкодисперсной терригенной взвеси размером менее 20 мкм. Во избежание захвата планктонной сетью более крупных частиц терригенной взвеси отбор проб планктона проводили при соответствующих метеорологических условиях: в безветренную погоду при отсутствии волн, что исключает взмучивание донных осадков, и на некотором удалении от берегов для исключения захвата сетью крупных частиц абразионного характера. Как правило, планктонная сеть заглубляется на оптимальную глубину 1–2 м от поверхности при незнании рельефа дна, чтобы на мелководье исключить захват сеткой илистого материала со дна. При выполнении этих условий планктонный материал не содержит примеси терригенной взвеси, механическое попадание которой в планктонную сеть контролируется вышеперечисленными факторами. Если бы даже произошел случайный захват сетью более крупных частиц терригенной взвеси, то соответственно сразу бы повысилась и доля терригенной зольности ($A_{\text{тер}}$) в общей зольности планктонной пробы, а в полученных нами пробах она составляет всего 0.16%.

После отбора планктонные пробы обезвоживали слоями фильтровальной бумаги, взвешивали и далее высушивали до воздушно-сухого со-

стояния. Часть пробы помещали в пенициллиновые бутылочки и фиксировали формалином для определения видового состава и долевого соотношения доминирующих видов планктона согласно стандартной методике [Методические..., 1981].

Поскольку существует методическая проблема геохимической интерпретации вещественного состава планктонных проб с целью отнесения их либо к чисто планктонным образцам, либо к пробам сестона (смесь планктона, органического детрита и минеральной взвеси), привлекаются современные методы анализа, в частности, просмотр под электронным сканирующим микроскопом. Это дает возможность получить ответ на методический вопрос – обусловлена ли зольность образцов планктона в большей степени присутствием в них терригенных элементов, или она в основном формируется за счет конституционных (биогенных) элементов скелетных и покровных тканей планктонных организмов. Изучение микроморфологии и качественного состава планктонных проб проводилось с применением сканирующего электронного микроскопа Leo 1430VP (Германия) (оператор С.В. Летов, ИГМ СО РАН). Встроенный в электронный микроскоп полупроводниковый детектор регистрирует рентгеновское излучение химических элементов в диапазоне 0.2–10 кэВ.

Сбор водных растений (макрофитов) проводили вручную в прибрежной части озера. Растения тщательно промывали водой от частичек грунта, особенно корни. Отдельные органы (листья, стебли, корни) измельчали на фрагменты (1–2 см), получая сборные пробы весом 200–300 г, высушивали до воздушно-сухого состояния и в таком виде хранили до выполнения анализов.

Бурением в южной части оз. Кирек (см. рис. 1, точка К-2004) получили керн длиной 3.6 м (глубина водной толщи в месте бурения 2.5 м). Тонкостенный поршневой пробоотборник позволил получить ненарушенную колонку керна диаметром 7.5 см на всю мощность сапропелевого слоя. Вскрытые бурением сапропелевые отложения, по данным радиоуглеродного метода (Л.А. Орлова, ИГМ СО РАН), относятся к среднему и позднему голоцену – 8590 ± 120 л.н. (350–360 см) и 2500 ± 50 л.н. (180–200 см). Эти датировки согласуются с данными радиоуглеродного метода, приведенными в работе Т.А. Бляхорчук [Blyakharchuk, 2003] – 3687 ± 34 л.н. (289 см), 6508 ± 42 л.н. (377 см), 9320 ± 50 л.н. (437 см).

Высокозольный известковистый (карбонатный) сапропель залегают на глубине 2.5 м от поверхности водного зеркала (см. рис. 1). Влажность сапропеля составляла 65%, содержание ОВ – 30%, зольность – 70%, Fe – 3%, Ca – 18%.

Среднезольный железистый сапропель подстилает известковистый сапропель с глубины 4.5 м

от поверхности водного зеркала. Влажность сапропеля составляла 95%, содержание ОВ – 53%, зольность – 47%, Fe – 16%, Ca – 3.8%.

Воду (1 л) отбирали в поверхностном горизонте с глубины 0.5 м в пластиковые бутылки и далее отфильтровывали через мембранные ядерные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм на приборе Куприна с целью разделения взвешенных и растворенных форм металлов. Фильтраты консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты марки о.с.ч. (особо чистая) из расчета 4 мл кислоты на 1 л раствора. Фильтры с взвесью запаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили в холодильнике до начала аналитических работ. Сразу после отбора в пробах воды определяли рН и Eh, содержание кислорода.

С целью выявления биодоступности микроэлементов для зоопланктона были рассчитаны формы их нахождения в неорганической подсистеме озерной воды на основе программы WATERQ4F [Ball, Nordstrom, 1991]. При расчетах в качестве исходной информации использовали химический состав воды оз. Кирек, содержание в ней кислорода, а также значения Eh и рН, измеренные в полевых условиях. Были использованы обозначения, применяемые при расчетах химических форм металлов в водном растворе: Me^{2+aq} – гидратированные ионные формы, $MeCO_3^0$ – нейтральные карбонатные, $MeHCO_3^+$ – гидрокарбонатные, $Me(CO_3)_2^{2-}$ – анионные карбонатные, $MeSO_4^0$ – нейтральные сульфатные, $Me(SO_4)_2^{2-}$ – анионные сульфатные, $MeOH^+$ – катионные гидроксидные, $Me(OH)_2^0$ – нейтральные гидроксидные и $MeCl^+$ – катионные хлоридные комплексы.

Определение содержаний основных ионов K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} (гидрохимический анализ) в поверхностных водах оз. Кирек проводили комплексом общепринятых методов в Лаборатории контроля качества природных и сточных вод Федерального государственного учреждения “ВЕРХНЕОБЬРЕГИОНВОДХОЗ” (аналитики Т.М. Булычева, Г.Н. Криволапова, Г.Д. Вересова).

Валовые концентрации Pb, Cd, As в воде, сапропеле и планктоне определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) по опубликованной методике [Симонова, 1986] (аналитик В.Н. Ильина). При определении Hg применяли методику “холодного пара” с амальгамацией на золотом сорбенте (аналитик Ж.О. Бадмаева).

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) использовали для определения в планктоне и са-

пропелях Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Li, Si, B, Al, P, Fe, Mn, Ti, Cr, Zn, Cu, Sb (аналитик Л.Б. Трофимова).

Определение содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в биологических образцах и пробах донных отложений выполнено инструментальным нейтронно-активационным (ИНАА) и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) методами. Кислотное разложение проб проведено И.В. Николаевой, замеры на приборе осуществлены С.В. Палесским.

Наряду с методами ААС, ИСП-АЭС и ИСП-МС был использован рентгенофлуоресцентный метод на базе синхротронного излучения ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (РФА СИ), подробные характеристики которых приведены в работе [Bobrov et al., 2005]. Основным достоинством РФА СИ метода является возможность анализа микроэлементного состава биологических образцов без их предварительного озоления, т.е. в нативном неизменном состоянии. Активность ^{210}Pb и ^{137}Cs в разрезе керна сапропеля определена на колодезном детекторе из сверхчистого германия (HPGe) с преусилителем и низкофоновым кристаллом EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA (производство французской фирмы “EURYSIS MESURES”, Франция).

Величина зольности сухого вещества планктона и сапропеля позволяет произвести приближенную оценку прямого вклада микроэлементов через “планктонный канал” в озерный осадок, если принять за основу, как отмечалось выше, “модель прямого унаследования”. При этом предполагается, что химический элемент, поглощенный планктоном, не теряется (не выщелачивается) при отмирании организмов и при этом в них сохраняется соотношение зольности (т.е. минеральной компоненты) и органического вещества. Все эти допущения вполне применимы к условиям мелководных континентальных озер в отличие от глубоководных бассейнов (моря, океаны), где планктоногенный материал оказывается значительно обедненным отдельными химическими элементами по сравнению с исходным планктоном в результате их выщелачивания из осаждающегося планктонного детрита (“модель выщелачивания” по [Юдович, Кетрис, 1990]).

В качестве эталона терригенной взвеси, осаждающейся на дно оз. Кирек, взят глинистый сланец (shale) из сводки Li Yuan-hui [1991], как наиболее достоверно “аттестованный” на сегодняшний день по широкому списку химических элементов. Принято допущение, что зольность глинистых пород (shale) близка к 100%, т.е. что это чисто минеральное вещество без ОВ. Учет терригенной компоненты проведен по содержанию редкоземельных элементов (Sc, La, Ce) и Th в образцах сапропеля оз. Кирек.

Таблица 1. Содержание основных катионов, анионов (мг/л) и микроэлементов (мкг/л) в поверхностных водах оз. Кирек

Минерализация	118
pH	8.0
Щелочность	3.2
Общая жесткость	2.6
HCO_3^-	98
NO_3^-	0.25
NO_2^-	0.002
NH_4^+	0.17
SO_4^{2-}	1.5
Cl^-	7.8
PO_4^{-3}	0.05
Ca^{2+}	40
Mg^{2+}	6.8
Na^+	37
Li	3.7
B	25.6
Al	106
Si	1605
P	67
Cr	2.2
Mn	37
Fe	191
Cu	3.2
Zn	10.9
As	<2
Sr	127
Cd	1.7
Ba	51
Hg	0.24
Pb	2.1

Примечание. Минерализация воды в мг/л, щелочность и общая жесткость в мг-экв/л.

Доля терригенной взвеси в минеральном составе образцов планктона, макрофитов, среднезольного железистого и высокозольного известковистого сапропелей при принятом допущении и оценке по содержанию скандия в исследуемых образцах и сланце, составила для планктона 0.16% от его общей зольности (10%), в которой доминируют (90%) его собственные конституционные элементы. Для макрофитов соответственно доля терригенной взвеси – 0.67% от общей

зольности (47%). Многие литофильные элементы, и в первую очередь лантаноиды Zr, Nb, Hf и Th и сам Sc, всецело связаны именно с терригенным материалом в образцах живого вещества. В связи с вышесказанным можно заключить, что как планктон, так и водные растения оз. Кирек не могут являться значимыми источниками поставки указанных терригенных элементов в минеральном составе осадка. Собственно терригенный (обломочный) материал составляет в железистом сапропеле около 13.8%, а в известковистом сапропеле – 21.5% и становится весьма значимым источником для многих элементов, включая заведомо биогенные – K, Mg, Sr, Ba (за исключением P).

СОЛЕВОЙ И МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Воды оз. Кирек по классификации О.А. Алека [1948] относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция, типу I. Минерализация воды на момент отбора проб (апрель 2004 г.) не превышала 118 мг/л, pH слабо щелочной – 8.0, общая жесткость воды – 2.6 мг/экв (табл. 1).

С использованием компьютерной программы WATERQ4F в поверхностных водах оз. Кирек были рассчитаны неорганические формы нахождения металлов, поскольку валовые концентрации этих элементов в водном растворе не позволяют оценить их биодоступность для гидробионтов. Так из анализа многочисленных публикаций известно, что биологически доступными и наиболее токсичными для гидробионтов являются свободные аква-ионы металлов, например, Ca^{2+aq} , Na^{+aq} и др. (рис. 2) [Линник, Набиванец, 1986; Будников, 1998]. Кроме того, это комплексные соединения металлов с органическими веществами низкой и средней молекулярной массы ($M \approx 500-1000$), а также металлоорганические соединения, т.е. соединения со связью Me–C, в том числе Hg, Pb, Sn и др. [Набиванец, Калабина, 1977; Линник, Набиванец, 1983]. Металлоорганические формы, которые могут присутствовать в оз. Кирек за счет подпитки болотными водами, к сожалению, не удалось оценить из-за отсутствия данных по содержанию растворенного органического вещества (РОВ). В данной работе на первом этапе проведена оценка распределения неорганических форм элементов. В дальнейшем предполагается дополнить эти данные металлоорганическими формами. Однако для приближенной оценки содержания РОВ в пресных гидрокарбонатных водах водоемов юга Сибири авторы привлекли средние годовые данные по химическому потреблению кислорода (ХПК) вод Новосибирского водохранилища, которые варьируют в пределах 8.8–10.9 мгО/л. Для подсчета концентрации

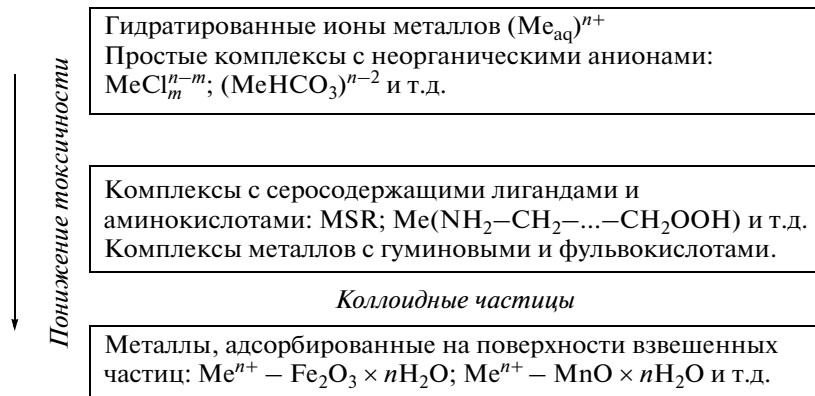


Рис. 2. Формы нахождения металлов в поверхностных водах, по [Будников, 1998].

углерода ($C_{орг}$), содержащегося в РОВ, значения ХПК (мгО/л) умножили на 0.375 (коэффициент, равный отношению количества вещества эквивалента углерода к количеству вещества эквивалента кислорода). Концентрации $C_{орг}$ в водах Новосибирского водохранилища изменяются в пределах 3.31–4.08 мг/л. Приняв условно эти содержания $C_{орг}$ для сходного гидрокарбонатно-кальциевого класса вод оз. Кирек, расположенного в этом же регионе, можно оценить количество $C_{орг}$ в РОВ озерной воды. Априори ясно, что какая-то доля от валового содержания металлов в воде оз. Кирек будет находиться в металлоорганических формах. Однако оценить количественно эту долю в общем балансе форм нахождения металлов, включая и формы, связанные с неорганическими лигандами, авторы на данный момент времени не готовы. Что касается долевого распределения неорганических форм в водах оз. Кирек, то 100% баланс относится только к соотношению долей неорганических комплексов и аква-ионных форм.

Долевое соотношение неорганических форм элементов в воде оз. Кирек представлено в табл. 2.

Кальций, магний, барий и стронций преобладают в виде гидратированных аква-ионов (Me^{2+}), в небольшом количестве – в гидрокарбонатных ($CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $BaHCO_3^+$, $SrHCO_3^+$ – менее 1.5%), нейтральных карбонатных ($CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $BaCO_3^0$, $SrCO_3^0$ – менее 0.67%) и сульфатных ($CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $BaSO_4^0$, $SrSO_4^0$ – менее 0.39%) комплексах.

Цинк преимущественно находится в аква-ионной форме ($Zn^{2+} \approx 43\%$) и нейтральных карбонатных комплексах ($ZnCO_3^0 \approx 38\%$). Доля гидрокарбонатных и анионных карбонатных комплексов составляет около 6%. На долю остальных

форм ($Zn(OH)_2$, $ZnOH^+$, $ZnSO_4^0$) приходится менее 4%.

Кадмий в основном присутствует в виде гидратированных ионов ($Cd^{2+} \approx 94\%$). Доля гидрокарбонатных и хлоридных комплексов составляет 3.5 и 1.46% соответственно, а остальных – <1%.

Свинец преобладает в карбонатной форме ($PbCO_3^0 \approx 94\%$), а доли аква-ионных, гидрокарбонатных и гидроксидных форм весьма незначительна.

Медь в озерной воде представлена в виде гидроксидных ($Cu(OH)_2^0 \approx 85\%$) и карбонатных ($CuCO_3^0 \approx 13\%$) комплексов. Гидрокарбонатные ($CuHCO_3^+$), аква-ионные (Cu^{2+}), катионные гидроксидные ($CuOH^+$) и анионные гидроксидные ($Cu(CO_3)_2^{2-}$) формы меди составляют менее 1%.

Железо и алюминий находятся преимущественно в гидроксидных комплексах ($Fe(OH)_3^0$, $Al(OH)_4^-$).

На рис. 3 представлены графики распределения концентраций элементов в воде и планктоне оз. Кирек. Из графиков хорошо видно, что распределение элементов в планктоне хорошо коррелирует с распределением элементов в воде, что свидетельствует об их взаимосвязи. Планктон фильтрует через себя озерную воду, поглощая элементы в виде легкодоступных форм, поэтому концентрирование элементов планктоном напрямую зависит от состава воды.

СОДЕРЖАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОБИОНТАХ И САПРОПЕЛЕ

Зоопланктонный биоценоз оз. Кирек представлен доминирующими видами класса низших ракообразных (*Crustacea Entomostrata*), двух под-

Таблица 2. Долевое распределение элементов по основным химическим формам в неорганической подсистеме поверхностных вод оз. Кирек

Форма	Доля химических форм, %	Форма	Доля химических форм, %
Кальций		Магний	
Ca²⁺	97.84	Mg²⁺	98.1
CaCO ₃ ⁰	0.67	MgCO ₃ ⁰	0.38
CaHCO ₃ ⁺	1.33	MgHCO ₃ ⁺	1.33
CaSO ₄ ⁰	0.15	MgOH ⁺	0.03
		MgSO ₄ ⁰	0.16
Барий		Стронций	
Ba²⁺	98.49	Sr²⁺	98.17
BaCO ₃ ⁰	0.2	SrCO ₃ ⁰	0.24
BaHCO ₃ ⁺	0.92	SrHCO ₃ ⁺	1.45
BaSO ₄ ⁰	0.39	SrSO ₄ ⁰	0.14
Цинк		Кадмий	
Zn²⁺	42.5	Cd²⁺	94.03
ZnCO ₃ ⁰	38.23	CdCO ₃ ⁰	0.34
Zn(CO ₃) ₂ ²⁻	6.44	CdHCO ₃ ⁺	3.5
ZnHCO ₃ ⁺	6.29	CdOH ⁺	0.4
ZnOH ⁺	2.38	CdCl ⁺	1.46
Zn(OH) ₂	4.05	CdOHCl _{aq} ⁰	0.05
ZnOHCl _{aq} ⁰	0.02	CdSO ₄ ⁰	0.2
ZnSO ₄ ⁰	0.08		
Свинец		Медь	
Pb ²⁺	1.2	Cu ²⁺	0.54
PbCO₃⁰	93.85	CuCO ₃ ⁰	13.1
Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	1.86	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	0.13
PbHCO ₃ ⁺	1.12	CuHCO ₃ ⁺	0.32
PbOH ⁺	1.9	CuOH ⁺	0.44
Pb(OH) ₂	0.07	Cu(OH)₂	85.47
Железо		Алюминий	
Fe(OH) ₂ ⁺	9.18	Al(OH) ₂ ⁺	0.06
Fe(OH)₃⁰	84.36	Al(OH) ₃ ⁰	0.53
Fe(OH) ₄ ⁻	6.45	Al(OH)₄⁻	99.41

классов – веслоногих ракообразных (*Copepoda*) и ветвистоусых ракообразных (*Cladocera*). В отобранном образце около 80% биомассы планктона составлял копеподовый зоопланктон (*Copepoda*) и 20% – кладоцерный зоопланктон (*Cladocera*). Долевое участие отдельных видов планктеров (% от общей численности в планктонной пробе) было таким: *Copepoda* – *Eudiaptomus graciloides* (48%), *Mesocyclops leuckarti* (32%); *Cladocera* – *Ceriodaphnia quadrangular* (12%), *Daphnia cucullata* (8%). Определение видов зоопланктона и их долевого участия в пробе проведено сотрудником Лимнологического института СО РАН Н.Г. Шевелевой.

Изучение микроморфологии и вещественного состава малозольных проб (10%) зоопланктона проводилось с применением сканирующего электронного микроскопа (рис. 4). Хитиновый покров копеподовых рачков сложен преимущественно органическим веществом с примесью P, Ca, S, Cl, K и Na с относительно большим содержанием фосфора и кальция (точки 1, 2). Изредка на поверхности покрова рачка встречаются отдельные субмикронные частицы соединения кальция (предположительно карбоната) с примесью Mg (порядка первых процентов) и Si. По полученным спектрам было сделано заключение, что зольность планктонной пробы, равная 10%, обусловлена конституционными (или биогенными) элементами P, Ca, K, Na. Терригенной примеси в планктонной пробе не установлено, поскольку в спектрах отсутствуют элементы-индикаторы терригенной примеси – Al и Ti. Кроме того, по данным ИНАА и ИСП-МС анализов, низкие концентрации элементов-гидролизатов (PЗЭ и Sc) в планктоне (табл. 3) свидетельствуют о крайне низком содержании минеральной взвеси в живом веществе планктона. Это в свою очередь также дает основание утверждать, что вся его 10% зольность является конституционной или биогенной (A_{био} по [Юдович, 1978; Юдович, Кетрис, 2002]). Присутствие же незначительной доли PЗЭ и Sc в планктоне можно объяснить особенностями питания рачкового планктона по типу “безвыборочной фильтрации” (термин, предложенный А.П. Лисицыным [Биогеохимия..., 1978]), в процессе которой рачками фильтруются из воды не только пищевые объекты (бактерии, диатомовый фитопланктон), но и балласт – тонкодисперсная минеральная взвесь.

Макрофиты в оз. Кирек обильно развиваются в прибрежных мелководных участках, сплошным ковром покрывая дно. Доминирующий вид – полностью погруженное в воду высшее цветковое растение уруть колосистая (*Myriophyllum spicatum*), относящееся к отряду покрытосеменных (*Magnoliophyta*), классу двудольных (*Magnoliopsida*), семейству урутовых (*Haloragaceae*), роду – уруть (*Myriophyllum*).

Геохимическая специфика сапропелей оз. Кирек и водных организмов, формирующих сапропелевое ОВ, выявляется лучше, если провести нормирование элементного состава исследуемых объектов по Sc, как наиболее инертному химическому элементу в гипергенных процессах. Такое нормирование оказалось эффективным для оценки геохимической характеристики морского планктона и осадков Белого моря [Леонова и др., 2006], где в качестве образца сравнения использованы глинистые сланцы по примеру [Li Yuan-hui, 1991], а коэффициенты обогащения (EF) рассчитаны согласно выражению [Shotyk et al., 1966]:

$$EF = (C_{X_i}/C_{X_{Sc}})_{\text{образец}} / (C_{X_i}/C_{X_{Sc}})_{\text{shale}}$$

где $(C_{X_i})_{\text{образец}}$ – содержание химического элемента в объекте исследования; $C_{X_{Sc}}_{\text{образец}}$ – содержание скандия в объекте исследования; $C_{X_i}_{\text{shale}}$ – содержание химического элемента в сланцах; $C_{X_{Sc}}_{\text{shale}}$ – содержание скандия в сланцах.

На графике относительного обогащения зоопланктона и органожелезистого сапропеля оз. Кирек (рис. 5) по оси абсцисс химические элементы размещены по мере убывания их коэффициентов обогащения (EF) в планктоне. Наиболее высокие коэффициенты обогащения планктона, на уровне 4 десятичных порядков (обогащение в 10000 раз), характерны для P и Vg, из которых фосфор является основным биогенным элементом. На уровне 3–2 десятичных порядков (обогащение в 1000–100 раз) планктон обогащен щелочными и щелочноземельными элементами – Na, K, Ca, Mg, Sr и группой тяжелых металлов – Zn, Pb, Cd, Cu, Mn. В пределах 2–1 порядков (обогащение в 100–10 раз) планктон обогащен Cr, As, Co, Ni. Элементы-гидролизаты (PЗЭ) отличаются низкими значениями EF, близкими к 1. Природу высоких концентраций Mn и Mo (1 пик), As и Fe (2 пик) в сапропеле оз. Кирек можно объяснить, по-видимому, поступлением этих элементов в озеро в составе поверхностных вод с окружающих заболоченных участков, что согласуется с литературными данными [Джабарова, Немирович-Данченко, 1982]. Несмотря на существенное, на 1–2 порядка более высокое значение относительных величин EF в планктоне, в целом, абсолютные содержания химических элементов в планктоне ниже, чем в сапропеле, исключая P и Vg.

На графике относительного обогащения макрофитов и известковистого сапропеля оз. Кирек (рис. 6) по оси абсцисс химические элементы размещены по мере убывания их коэффициентов обогащения (EF) в макрофитах. Значения EF и их ранжированный порядок несколько иной, чем на рис. 5. Самые высокие “коэффициенты обогащения” EF, как и в случае с планктоном, отмечаются для Vg, P, группы щелочноземельных – Ca, Mg, Sr, Ba и тяжелых металлов – Cd, Zn. На обоих графиках

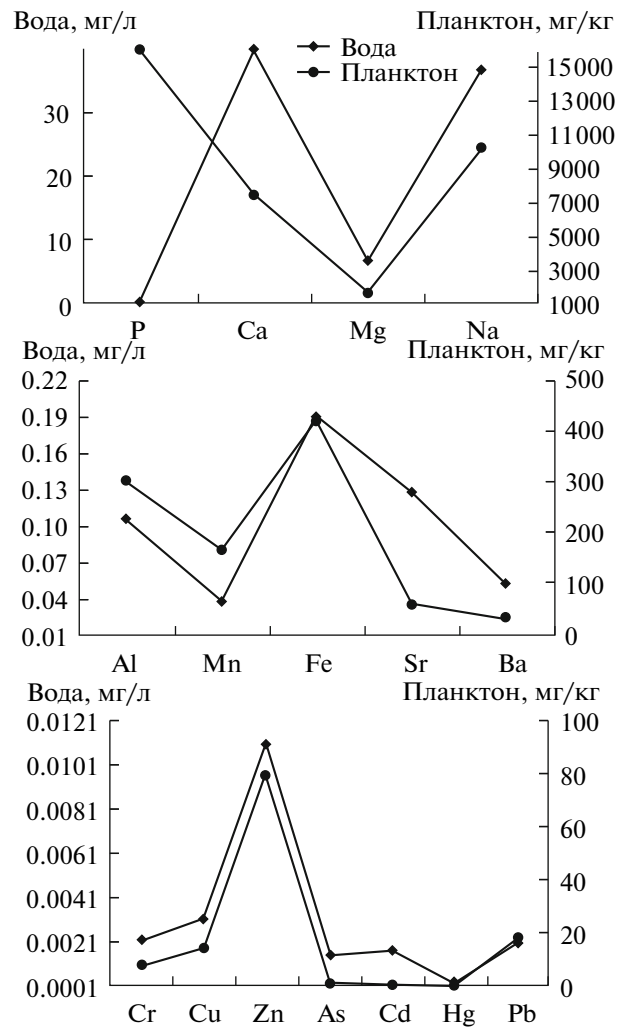


Рис. 3. Распределение концентраций элементов в воде и зоопланктоне оз. Кирек.

как отмечаются близкие значения EF для Mn, Mo, As, несмотря на высокие концентрации Ca (эффект разубоживания). Однако при сравнении относительной обогащенности планктона и водных растений (рис. 7) хорошо видно, что в планктоне содержание большинства элементов на 1–2 порядка выше, чем в макрофитах.

ОЦЕНКА БИОГЕННОГО ВКЛАДА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В САПРОПЕЛИ ОЗ. КИРЕК

Оценка биогенного вклада микроэлементов в сапропели оз. Кирек проведена для группы элементов, у которых “коэффициенты обогащения” (EF) > 2, и является, конечно, приближенной. По нашим расчетам (см. табл. 3) высокие значения биогенного вклада микроэлементов в железистый сапропель (до 95–53%) имеют только P, Vg и Zn. Для Sr и Ba биогенный вклад оценивается в 30%,

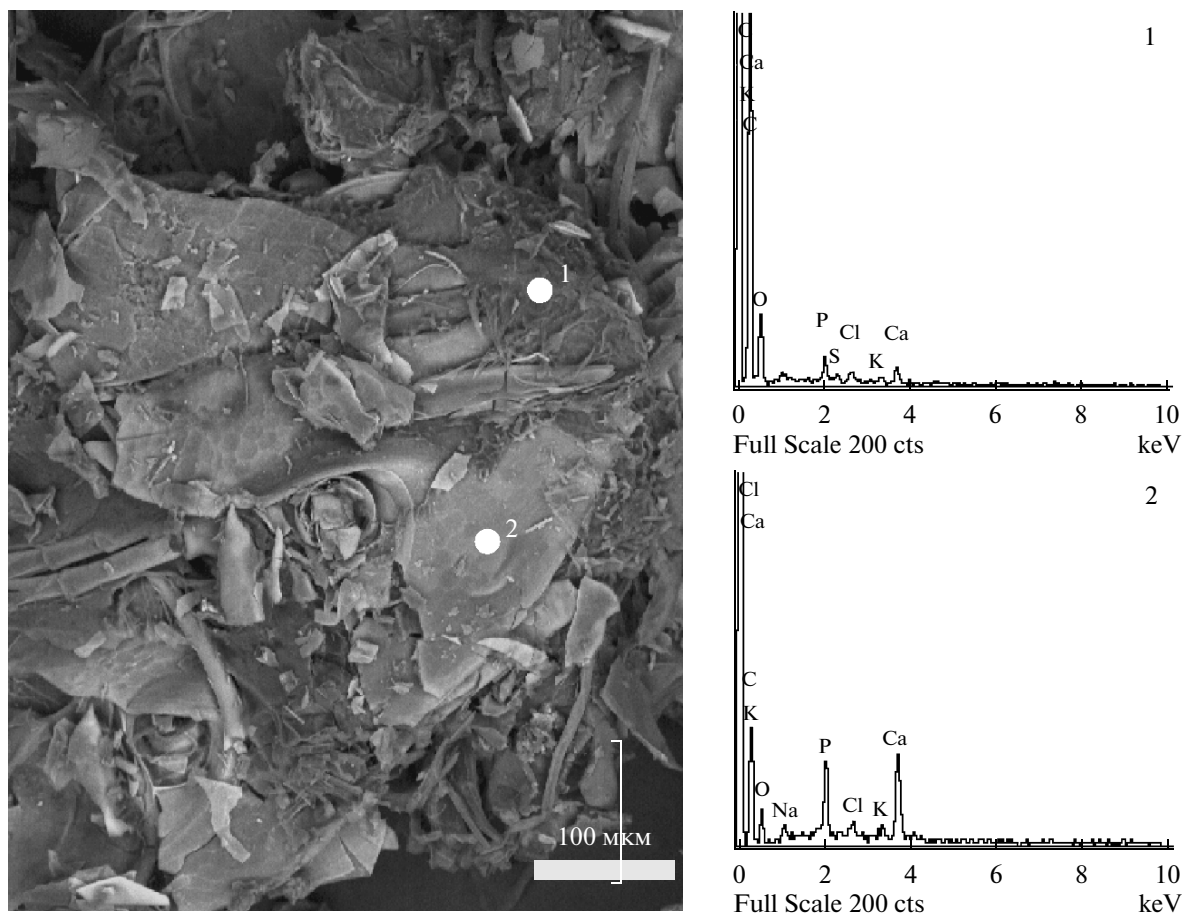


Рис. 4. Вещественный состав планктонной пробы из оз. Кирек.

1 – органическое вещество копеподовых рачков с примесью P, Ca, Cl, S, K и Na; 2 – вещество с повышенными концентрациями P и Ca (микрофотография сканирующего микроскопа).

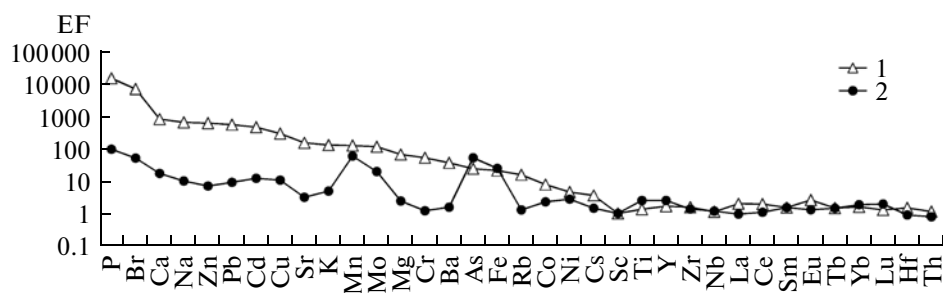


Рис. 5. Ранжирование химических элементов по значениям “коэффициентов обогащения” (EF).

1 – в зоопланктоне, 2 – в железистом сапропеле. Нормировано по Sc.

для Cd, Cu, K, Mg, Sr около 16–26%. На низком уровне (не более 5%) биогенный вклад для As, Co, Fe, Ni, Ti, Y, Mo.

Вклад микроэлементов в известковистый сапропель за счет растительного вещества (макрофиты) высок для фосфора (до 80%), для щелочных и щелочноземельных элементов долевой вклад биогенной поставки находится в пределах

6–35%. Достаточно высокая доля поставки Mn через растительный детрит – около 15% (для сравнения с планктонной поставкой – 1%), вклад тяжелых металлов Zn, Cd, Pb – 5–12% (табл. 4).

Однако для многих элементов биогенный источник далеко не единственный. Труднорастворимые элементы-гидролизаты незначительно захватываются зоопланктоном и водными растени-

Таблица 3. Содержание химических элементов в зоопланктоне и среднезольном железистом сапропеле (на сухую массу)

Элемент	Планктон	Сапропель среднезольный железистый	Вклад в сапропель (%)			Кларки гл. сланца [Li, 1991]
			Источники поставки			
			планктонный	терригенный	иные	
Зольность	10	47				100
P	1.59	0.88	95	1	4	0.067
Br	220	140	83	3	13	20
Ca	2.1	3.8	29	6	61	1.6
Na	1.0	0.103	515 (?)	100	?	0.96
Zn	91	90	53.5	14	32.5	93
Pb	18	25	38	11	51	20
Cd	0.22	0.5	22	8	70	0.3
Cu	21	66	16	10	74	45
Sr	73	130	30	32	38	300
K	0.55	1.8	16	20	64	2.66
Mn	0.017	0.69	1.3	1.7	97	0.085
Mo	0.48	7	3.6	5	91.4	2.6
Mg	0.16	0.5	16	42	42	1.5
Cr	7.5	15	26	<83	0	90
Ba	34	125	14	64	22	580
As	0.5	92	0.3	1.7	98	13
Fe	0.16	16	0.5	4	95.5	4.72
Rb	3.5	25	7.0	77	16	140
Co	0.24	6.0	1.8	43.7	54.5	19
Ni	0.5	26	0.8	36.2	63	68
Cs	0.029	1.0	1.1	69	30	5.0
Sc	0.021	1.8	0	100	0	13
Ti	0.001	0.16	0.1	40	60	0.46
Y	0.07	9.0	0.4	39	61	26
Zr	0.4	30	0.2	73	27	160
Nb	0.02	1.8	0.1	84.3	15.6	11
La	0.1	4.2	0.6	100	0	32
Ce	0.22	10.5	0.5	92	8	70
Hf	0.011	0.57	0.7	100	0	4.6
Th	0.14	1.3	<5	100	0	12
U	0.08	1.0	40	50	10	3.7

Примечание. В табл. 3–4 зольность, P, Ca, Na, K, Mg, Mn, Fe, Ti – в %, остальные элементы – в г/т.

ями, но беспрепятственно осаждаются в составе минеральной взвеси на дно водоема. Принимая допущение о геохимической тождественности тонкодисперсной минеральной взвеси и глинистых сланцев, была оценена терригенная поставка химических элементов в осадок оз. Кирек. В группу “чисто” терригенных элементов включе-

ны Sc, Zr, Nb, лантаноиды, Hf и Th, доля которых в осадках близка к 100% (см. табл. 3, 4). Это означает, что другие источники их поставки не существенны. Для Sr доля терригенного вклада в среднезольный железистый сапропель составляет приблизительно 70%, для Ba – около 65%, Co – 45%, Mg – 40%, Ti – 40%, Sr – 32%, Ni – 35%, Y –

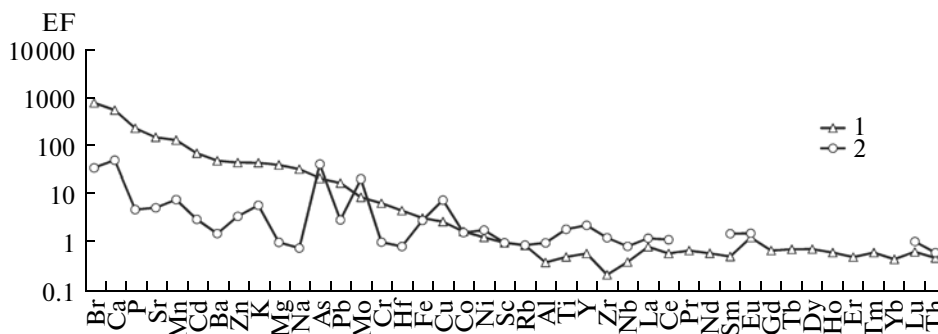


Рис. 6. Ранжирование химических элементов по значениям “коэффициентов обогащения” (EF).
1 – в макрофитах, 2 – в известковистом сапропеле. Нормировано по Sc.

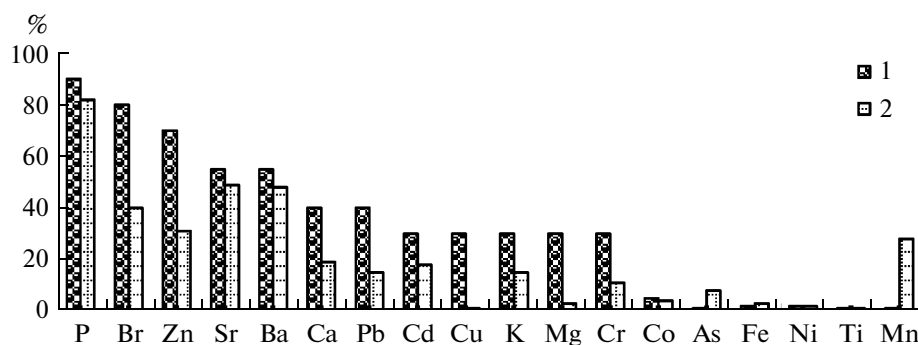


Рис. 7. Сравнение “коэффициентов обогащения” (EF).
1 – зоопланктона, 2 – макрофитов.

35%, К – 20%. Примерно такие же оценки вклада терригенного источника получены для известковистого сапропеля.

Очень низкие суммарные значения как биогенного, так и терригенного источников в оз. Кирек отмечаются для As, Fe, Mn. Вполне вероятно, что присутствие их аномально высоких концентраций в озерном сапропеле объясняется наличием иного источника их поставки в озеро. По-видимому, эти элементы входят в состав сорбционной золы ($A_{\text{сорб}}$ по терминологии Я.Э. Юдовича [Юдович, Кетрис, 2002]). Причем часть этих элементов может оказаться сорбированной на ОВ, другая – на неорганическом веществе (НОВ) и, прежде всего, на Fe-Mn гидроксидах, а затем на глинистом веществе. Наличие в озерной воде ОВ и гелей железа объясняется поставкой с болотными водами, что не противоречит литературным данным [Джабарова, Немирович-Данченко, 1982].

В таблицах 3 и 4 оценки биогенного и терригенного вкладов в осадки для химических элементов (исключая “чисто” терригенные) должна приниматься как потенциально возможная, поскольку доля других неучтенных источников может быть гораздо более высокая, например, для Mn, Fe, As, активных в процессе диагенеза осадков.

Аналогично методическому приему Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис [2002] по выделению группы углефильных элементов (термин В.В. Середина), обогащающих золу углей по сравнению с осадочными породами, мы выделили “сапропелефильные элементы” (табл. 5), содержание которых в золе сапропелей выше кларка глинистых сланцев. По примеру расчетов угольных и зольных кларков КК [Yudovich, Ketris, 2005] мы рассчитали зольные коэффициенты “сапропелефильности” как частное от деления содержания конкретного элемента в золе сапропеля к кларку этого элемента в глинистом сланце. При ранжировании значений зольных КК для двух разновидностей сапропелей по аналогии с ранжированием зольных КК для углей [Yudovich, Ketris, 2005] были выделены группы с условными названиями: “несапропелефильные” с КК < 1, слабо или умеренно “сапропелефильные” с КК 1–2, “сапропелефильные” с КК 2–5 и высоко “сапропелефильные” с КК > 5.

Для средnezольного железистого сапропеля (а) и высокозольного известковистого сапропеля (б) элементы распределились следующим образом (см. табл. 5):

а) “несапропелефильные” с КК < 1 (Na, Cr, Rb, Cs, Co, Ti, Mg, Ni, Sr); слабо или умеренно “сапропелефильные” с КК 1–2 (K, Zn); “сапропеле-

Таблица 4. Содержание химических элементов в макрофитах и высокозольном известковистом сапропеле (на сухую массу)

Элемент	Макрофиты	Сапропель высокозольный известковистый	Вклад в сапропель (%)			Кларки гл. сланца [Li, 1991]
			Источники поставки			
			макрофитовый	терригенный	иные	
Зольность	46.8	70				100
P	0.11	0.075	44	19	37	0.067
Br	107	155	21	3	76	20
Ca	6	18	10	2	88	1.6
Na	0.21	0.16	40 (?)	134 (?)	0	0.96
Zn	28	72	11.5	28	60.5	93
Pb	2.3	13	5.0	33.5	61.5	20
Cd	0.14	0.5	8.5	13	78.5	0.3
Cu	0.8	76	0.2	12.8	87	45
Sr	302	350	26	19	55	300
K	0.79	3.6	6.7	16.7	76.6	2.66
Mn	0.075	0.018	15	12	73	0.085
Mo	0.15	6	0.7	9.3	90	2.6
Mg	0.4	0.33	35	<95	0	1.5
Cr	3.9	20	5	92	3	90
Ba	190	220	25.5	56.5	18	580
As	1.8	15	3.5	19	77.5	13
Fe	0.1	3	0.7	33.3	66	4.72
Rb	0.8	27	0	100	0	140
Co	0.21	6.7	0.3	62	38	19
Ni	0.57	27	0.1	54	46	68
Cs	0.026	1.0	0	100	0	5.0
Sc	0.087	2.8	0	100	0	13
Ti	0.0015	0.19	0	53	47	0.46
Y	0.1	13	0	43	57	26
Zr	0.22	44	0	78	22	160
Nb	0.028	2.0	0	100	0	11
La	0.17	8.6	0	80	20	32
Ce	0.27	17.5	0	86	14	70
Hf	0.14	0.83	<4	100	0	4.6
Th	0.037	1.5	0	100	0	12
U	0.1	0.8	<30	100	0	3.7

фильные” с КК 2–5 (Pb, Cu, Cd, Ca); высоко “сапропелефильные” с КК > 5 (P, Mn, Br, As, Fe, Mo);

б) “несапропелефильные” с КК < 1 (Rb, Cs, Mg, Ba, Cr, Ni, Ti, Fe, Pb); слабо или умеренно “сапропелефильные” с КК 1–2 (Zn, Na, K, P, Sr); “сапропелефильные” с КК 2–5 (Cu, Mn, Mo); высоко “сапропелефильные” с КК > 5 (Ca, Br).

При сравнении распределения зольных КК в двух разновидностях сапропелей видно, что в желе-

зистом сапропеле количество элементов с КК > 5 значительно больше, чем в известковистом (см. табл. 5). Это, по-видимому, объясняется концентрацией самого ОВ в сапропелях – в железистом оно выше (53%) по сравнению с известковистым (30%). Интересно отметить, что группа “сапропелефильных” элементов в железистом сапропеле представлена преимущественно биогенным Р и биометаллами (Mn, Fe, Mo), за исключением As, высокое содержание которого в сапропеле, как

Таблица 5. Сравнение зольных кларков концентраций КК (“коэффициентов сапропелефильности”) для сапропелей оз. Кирек с КК для углей [Yudovich, Ketris, 2005]

Элем-т	Железистый сапропель (зольность 47%)		Известковистый сапропель (зольность 70%)		Кларк для “сланцев” [Li, 1991]	Зольный КК _ж (железист. сапр.)	Зольный КК _{из} (извест. сапр.)	Зольный КК _у углей [2005]
	сухой, г/т	зола, г/т	сухой, г/т	зола, г/т				
P	8800	18723	750	1071	670	28	1.6	2.0
Br	140	298	155	221	20	15	11	0.73
Ca	38000	80851	180000	257142	16000	5	16	–
Na	1030	2191	9600	13714	9600	0.23	1.4	–
Zn	90	191	72	103	93	2.0	1.1	3.3
Pb	25	53	13	18	20	2.6	0.93	3.9
Cd	0.5	1.1	0.5	0.71	0.3	3.5	2.3	1.5
Cu	66	140	76	108	45	3.1	2.4	3.0
Sr	130	276	350	500	300	0.92	1.6	2.7
K	18000	38297	35000	50000	26600	1.4	1.8	–
Mn	6900	14680	1500	2142	850	17	2.5	0.59
Mo	7	14.8	6	8.5	2.6	5.7	3.3	9.3
Mg	5000	10638	3300	4714	15000	0.71	0.31	–
Cr	15	32	20	28	90	0.35	0.31	1.7
Ba	125	266	220	314	580	0.46	0.54	2.3
As	92	196	15	21	13	15	1.6	6.2
Fe	160000	340425	30000	42857	47200	7.2	0.91	–
Rb	25	53	27	38	140	0.38	0.27	0.84
Co	6	13	6.7	9.5	19	0.67	0.50	2.3
Ni	26	55	27	38	68	0.81	0.56	2.1
Cs	1.0	2.0	1.0	1.4	5.0	0.42	0.28	0.86
Ti	1600	3404	1900		4600	0.74	0.59	1.2
Th	1.3	2.7	1.5	2.1	12	0.23	0.18	2.7
U	1.0	2.1	0.8	1.1	3.3	0.64	0.34	4.7

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

указывалось выше, предположительно объясняется образованием аутигенных (гидрогенных) форм. Для известковистого сапропеля основным элементом с зольным КК > 5 является Са. Это вполне объяснимо, поскольку гидрокарбонатные воды, питающие оз. Кирек, на своем пути встречают мощный биофильтр из макрофитов, задерживающий кальций, а при отмирании водной растительности кальцием обогащается и сам сапропель, формирующийся по периферии озера. Основными элементами с зольными КК 2–5 в железистом сапропеле являются Pb, Cu, и Cd, так называемые “летучие элементы”, которыми обогащен атмосферный аэрозоль XX в., согласно данным В.М. Гавшина [2004]. Эти элементы, попадая на водную поверхность озера с атмосферными осадками, задерживаются биофильтром

планктона и затем в составе планктонного детрита поступают в верхние слои сапропеля центральной части водоема.

При сравнении зольных КК для двух разновидностей сапропелей оз. Кирек с зольными КК для углей [Yudovich, Ketris, 2005] выявляется следующее (см. табл.5): для некоторых элементов не наблюдается больших расхождений в значениях КК – Zn, Pb, Cd, Cu, Sr, Rb, Cs, для других, например P и Br, эти различия уже существенны. Так, зольные КК фосфора в углях и известковистом сапропеле близки (2.0 и 1.6 соответственно), но они значительно меньше КК, чем в железистом сапропеле (28). Зольные КК брома в углях (0.73) существенно ниже чем в известковистом (11) и железистом (15) сапропелях, Ba, Mo, Cr, Co, Ni, Ti, Th и U в общем выше, чем в сапропелях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в статье материал позволяет сделать следующие выводы:

1. Прижизненное (биохимическое) накопление микроэлементов гидробионтами за счет концентрационной функции сказывается на обогащении этими элементами сапропелей (относительно кларков глинистых сланцев), в первую очередь это относится к биогенным элементам (P, Na, K, Ca, Mg) и биометаллам (Zn, Cu, Mn), что отражается в высоких “коэффициентах обогащения” (ЕF). Так, на уровне 4-х порядков (обогащение в 10000 раз) планктон обогащен P, на уровне 3–2 (обогащение в 1000–100 раз) – щелочными и щелочноземельными элементами и биометаллами. В пределах 2–1 порядков (в 100–10 раз) планктон обогащен Sr, As, Co, Ni. Значения EF элементов-гидролизатов (PЗЭ) близки к 1.

2. Планктонный источник поставки в железистый сапропель оз. Кирек P, Vg и Zn оказался доминирующим (95–53%). Для Sr и Ba биогенный вклад оценивается в 30%, для Cd, Cu, K, Mg, Cr в 16–26%. Для As, Co, Fe, Ni, Ti, Y, Mo он довольно низок – не более 5%. Для слабоподвижных в гипергенезе элементов-гидролизатов (например, PЗЭ) – малым и пренебрежимо малым.

3. Вклад микроэлементов в известковистый сапропель оз. Кирек за счет растительного вещества (макрофитовый источник поставки) высок для P (до 44%). Для щелочных и щелочноземельных элементов долевой вклад биогенной поставки варьирует в пределах 6–35%. Достаточно высока доля поставки Mn – около 15% (для сравнения планктонный – 1%). Низкий вклад (не более 5%) отмечен для Co, Fe, Ni, Y и Mo, еще более низкий для PЗЭ. По многим элементам, в том числе тяжелым металлам (за исключением Mn), планктонный вклад заметно превосходит растительный.

4. В группу “чисто” терригенных элементов включены Sc, Zr, Nb, лантаноиды, Hf и Th, величина их суммарного вклада в сапропель близка к 100%. Для Sr доля терригенной составляющей в среднезольном железистом сапропеле составляет приблизительно 70%, для Ba – около 65%, Co – 45%, Mg – 40%, Ti – 40%, Sr – 32%, Ni – 35%, Y – 35%, K – 20%. Похожие оценки доли терригенных компонентов получены и для известковистого сапропеля.

5. “Сапропелефильные” элементы (обогащающие золу сапропелей по сравнению с кларками осадочных пород) в железистом сапропеле оз. Кирек представлены биогенным P и биометаллами (Mn, Fe, Mo). Для известковистого сапропеля основным “сапропелефильным” элементом с зольным КК > 5 является Ca. Сравнительный анализ зольных КК сапропелей с зольными КК углей показывает, что для отдельных элементов (Ba, Mo,

Sr, Co, Ni, Ti, Th и U) зольные КК в углях выше, чем в сапропелях. Для P и Vg, например, их зольные КК в железистом сапропеле значительно превышают КК для углей. По ряду элементов (Zn, Pb, Cd, Cu, Sr, Rb, Cs) не наблюдается больших расхождений в значениях КК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-05-00392).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексин О.А.* Общая гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1948. 207 с.
- Алешина Л.А., Кошелева Л.А.* Распределение микроэлементов в сапропелях озера Кирек // Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. Томск: Лито-Принт, 1982. С. 37–41.
- Балушкина Е. В., Винберг Г.Г.* Зависимость между длиной и массой тела планктонных ракообразных // Экспериментальные и полевые исследования биологических основ продуктивности озер. Л.: Печатный двор, 1979. С. 58–79.
- Биогеохимия океана / Под ред. Мониной А.С., Лисицына А.П. М.: Наука, 1983. 368 с.
- Белеванцев В.И., Смоляков Б.С., Рыжих А.П.* О планктонном канале вывода ртути (II) в донные отложения из пресных поверхностных вод // Проблемы ртутного загрязнения природных и искусственных водоемов, способы его предотвращения и ликвидация (тез. докл. Международной конференции). Иркутск: ИП “Макаров С.Е.”, 2000. С. 13–14.
- Бруевич С.В.* Проблемы химия моря. М.: Наука, 1978. 235 с.
- Будников Г.К.* Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных экосистем // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 5. С. 23–29.
- Вернадский В.И.* Живое вещество в химии моря. Л.: Уч. хим.-техн. изд-во, 1923. 36 с.
- Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 369 с.
- Виноградова З.А.* Роль морского планктона в миграции химических элементов // Гидробиологический журнал. 1965. Т. 1. № 4. С. 12–18.
- Волков И.И., Фомина Л.С.* Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом // Литология и полез. ископаемые. 1971. № 6. С. 3–15.
- Вышемирский В.С.* Органическое вещество в мировом океане. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986. 92 с.
- Гавшин В.М.* Проблема седиментационно-диагенетического накопления микроэлементов в черных сланцах и метрологические основы ее решения // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1984. С. 6–16.
- Гавшин В.М., Бобров В.А.* Закономерности распределения микроэлементов в баженовской свите // Доманикиты Сибири и их роль в нефтегазоносности. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1982. С. 76–91.
- Гавшин В.М., Бобров В.А., Сухоруков Ф.В. и др.* Свидетельства фракционирования химических элементов в

- атмосфере Западной Сибири по данным исследований верхового торфяника // ДАН. 2004. Т. 396. № 6. С. 804–807.
- Гурари Ф.Г., Гавшин В.М.* Планктоногенные отложения фанерозоя как показатель устойчивости содержания в морской воде редких и радиоактивных элементов // Эволюция осадочного процесса на континентах и океанах. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1981. С. 207–208.
- Гурари Ф.Г., Гавшин В.М., Матвиенко Н.И. и др.* Геохимия микроэлементов в морских планктоногенных отложениях нижнего-среднего кембрия Сибирской платформы // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1984. С. 41–69.
- Джабарова Н.К., Немерович-Данченко Л.А.* Физико-химическая характеристика сапропелей озера Кирек // Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. Томск: Лито-Принт, 1982. С. 31–36.
- Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Лившиц В.Р., Эдер В.Г.* О роли скелетного и бесскелетного биогенного материала в формировании органического вещества баженновской свиты // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 4. С. 357–366.
- Ковальский В.В., Воротницкая И.Е.* Биогенная миграция урана в озере Иссык-Куль // Геохимия. 1965. № 6. С. 724–732.
- Кодина Л.А., Галимов Э.М.* Формирование изотопного состава углерода органического вещества “гумусового” и “сапропелевого” типов в морских отложениях // Геохимия. 1984. № 11. С. 1742–1756.
- Конторович А.Э.* Геохимия верхнеюрских отложений Западно-Сибирской плиты // Литология и полез. ископаемые. 1967. № 3. С. 90–102.
- Конторович А.Э., Полякова И.Д., Трушков П.А. и др.* Геохимия мезозойских отложений нефтегазоносных бассейнов Сибири / Под ред. Конторовича А.Э. Новосибирск: СНИИГГиМС, 1971. 86 с.
- Кордэ Н.В.* Биостратиграфия и типология русских сапропелей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 219 с.
- Краускопф К.* Осадочные месторождения редких металлов // Проблемы рудных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 388–440.
- Кузин И.Л.* О геологической роли синезеленых водорослей и природных условиях докембрия // Известия РГО. 2007. Т. 139. Вып. 2. С. 48–64.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Шевченко В.П., Прудковский А.А.* Сравнительный анализ микроэлементного состава сестона и донных осадков Белого моря // ДАН. 2006. Т. 406. № 4. С. 516–520.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Комплексообразование ионов металлов в природных водах // Гидробиологический журнал. 1983. Т. 19. № 3. С. 83–95.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
- Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 391 с.
- Лисицын А.П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы “живого океана” // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48.
- Методические указания по отбору, первичной обработке, хранению и анализу образцов при биогеохимических исследованиях морских экосистем (переходные и тяжелые металлы). М.: ВНИРО, 1981. 27 с.
- Набиванец Б.И., Калабина Л.В.* Новый метод исследования процессов комплексообразования ионов металлов в природных водах // Вести Киевского политехнического ин-та. Серия химического машиностроения и технологии. 1977. Вып. 14. С. 90–94.
- Неручев С.Г.* Эпохи радиоактивности в истории Земли и развитие биосферы // Геология и геофизика. 1976. № 2. С. 3–13.
- Неручев С.Г.* Уран и жизнь в истории Земли. 2-е изд. испр. и доп. СПб.: ВНИГРИ, 2007. 328 с.
- Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С., Тархов Ю.А.* Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. 1978. № 9. С. 1411–1418.
- Потонье Г.* Сапропелиты // Нефтяное и сланцевое хозяйство / Пер. с немецкого под ред. Калицкого К.П., Погребова Н.Ф. Петроград: Изд-во Народного Комиссариата путей сообщения, 1920. 209 с.
- Сапожников В.В., Пастернак А.Ф.* Исследование разложения фекальных пеллет при имитации погружения в водной толще // Океанология. 1988. Т. XXVIII. Вып. 2. С. 316–321.
- Симонова В.И.* Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 212 с.
- Тимофеев Б.В.* Сфероморфиды протерозоя. Л.: Наука, 1969. 146 с.
- Третьяков Г.А., Гавшин В.М.* Геохимическая специфика планктоногенных осадков как отражение микроэлементного состава морской воды // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1984. С. 16–21.
- Ушатинский И.Н.* Состав и микроэлементы пород баженновской свиты и вмещающих глин // Ассоциация микроэлементов с органическим веществом в осадочных толщах Сибири. Новосибирск: Изд-во ИГиГ СО АН СССР, 1984. С. 21–31.
- Хацкелевич Л.М.* Гидрогеохимические особенности формирования грязевых отложений в озерах Томской области // Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. Томск: Лито-Принт, 1982. С. 23–27.
- Холодов В.Н.* О происхождении сеноманских желваковых фосфоритов Днепровско-Донецкой впадины (геохимический аспект проблемы) // Литология и полез. ископаемые. 2008. № 1. С. 3–24.
- Юдович Я. Э.* Геохимия ископаемых углей. Неорганические компоненты. Л.: Наука, 1978. 262 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В.* Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Концентрационная функция морских гидробионтов: роль в геохимии черных сланцев // Геохимия. 1990. № 4. С. 483–494.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Элементы примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002. 422 с.

- Ball J.W., Nordstrom D.K.* User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. California: MenloPark, 1991. 189 p.
- Bobrov V.A., Phedorin M.A., Leonova G.A., Kolmogorov Yu. P.* SR XRF element analysis of sea plankton // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A 543. 2005. P. 259–265.
- Blyakharchuk T.A.* Fair new pollen section tracing the Holocene vegetational development of the southern part of the West Siberian Lowland // The Holocene. 2003. V. 13. № 5. P. 715–731.
- Li Yuan-hui.* Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 3223–3240.
- Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., et al.* Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // Earth and Planetary Science Letter. 1966. V. 145. P. 1–7.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P.* Toxic Trace Elements in Coal. Ekaterinburg, 2005. 655 p.