ОКЕАНОЛОГИЯ, 2013, том 53, № 1, с. 60–77

МОРСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 551.465

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЗООПЛАНКТОНОМ БЕЛОГО МОРЯ

© 2013 г. Г. А. Леонова[1], В. А. Бобров[1], А. А. Богуш[1], В. А. Бычинский[2]

[1]Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

e-mail: leonova@igm.nsc.ru

[2]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

Поступила в редакцию 01.06.2011 г. после доработки 31.01.2012 г.

Примененная методика сетного лова зоопланктона в ночное время суток в Кандалакшском и Двинском заливах и во время полного прилива в Онежском заливе Белого моря позволила получить “чистые” пробы без существенной примеси терригенной взвеси. Отсутствие в ЭДС-спектрах элементов-индикаторов терригенной взвеси (Al, Ti, Zr) позволяет заключить, что зольность анализируемых проб обусловлена конституционными элементами, входящими в органическое вещество и наружные покровы (хитин, панцири) планктонных организмов. На основе комплекса современных физических методов анализа дана количественная оценка накопления зоопланктоном большой группы (около 40) химических элементов. Значения коэффициентов биологического накопления ($K_б$), рассчитанных на органическое вещество, и коэффициентов обогащения относительно кларков глинистых сланцев (EF) в целом обусловлены подвижностью химических элементов в водном растворе, что подтверждают полученные расчетным путем формы нахождения в неорганической подсистеме поверхностных вод Онежского залива.

DOI: 10.7868/S0030157413010097

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших биогеохимических функций живого вещества – концентрационная – выражается в селективном поглощении организмами химических элементов в соответствии с их физиологическими потребностями, в результате чего в окружающей среде происходит биогенная дифференциация элементов [8]. Какое место в этом глобальном процессе принадлежит планктону? В.И. Вернадский [7] определяет планктон Мирового океана как один из самых грандиозных биоценозов нашей планеты. Современные представления о геохимической роли планктона в Мировом океане развивают ведущие отечественные океанологи под руководством академика А.П. Лисицына [23–25]. Исследования, обоснованные тысячами анализов взвеси из всех частей Мирового океана, показали, что осадочный процесс в “живом океане”, идет под определяющим воздействием живых организмов планктона и бентоса. Открытие решающего значения биоса на всех этапах океанского седиментогенеза можно причислить к одним из важнейших достижений науки в последние десятилетия.

Разработкой методологии исследования биогеохимических процессов, протекающих в континентальных водоемах (озера, водохранилища) с участием планктона, занимаются в Сибирском отделении РАН [5, 17–19, 21]. Данная работа посвящена изучению основных закономерностей концентрирования химических элементов зоопланктоном Белого моря. В отличие от детальной изученности структурно-функциональных характеристик зоопланктона Белого моря [16, 28, 29 и др.], его концентрационная функция исследована недостаточно, за исключением немногочисленных работ [14, 20, 39].

Решались следующие задачи:

1. Исследовать элементный состав зоопланктона Белого моря на широкий круг элементов с использованием современных высокочувствительных методов анализа.

2. Установить общие закономерности накопления зоопланктоном подвижных и малорастворимых в водной среде химических элементов на основе рассчитанных коэффициентов биологического накопления $K_б$.

3. Оценить степень обогащения зоопланктона химическими элементами относительно их содержаний в донных отложениях и кларков глинистых сланцев путем нормирования на опорный элемент скандий.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ОПРОБОВАНИЯ ПЛАНКТОНА

Планктон является чрезвычайно специфическим объектом геохимического опробования. Чтобы получить достаточную для химического анализа массу (20–50 г в сыром весе) сетной лов планктона проводят в течение длительного времени в поверхностном слое воды (0–10 м). Если принять вес одного рачка-циклопа (Copepoda) приблизительно 0.04 мг [3], то в отобранной планктонной пробе может содержаться от 500000 до 1000000 экземпляров рачков размером 1–5 мм.

Методически более правильным считается отбор одновидового планктона, поскольку концентрации химических элементов в тотальном (смешанном) планктоне испытывают значительные вариации, зависящие как от массовых долей фито- и зоопланктона в пробе, так и от соотношения в ней биомасс отдельных видов, обусловленном, в свою очередь, сезоном отбора планктонной пробы [9]. О методической сложности получения проб монотонного планктона отмечал еще в 30-х годах XX в. А.П. Виноградов [10].

Существует опыт по разделению смешанной планктонной пробы на размерные фракции путем фильтрации через сита с разным размером ячеи [37]. Например, мезозоопланктон размером от 0.2 до 2–5 мм отделяют путем фильтрации планктонной пробы через сито с размером ячеи 60 мкм, а фитопланктон, зоофлагеллаты и бактерии – фильтрацией через нуклеопоровые, стекловолокнистые и другие мелкопористые фильтры. Однако, А.В. Нор в своей публикации [27] делает заключение, что абсолютных методов для определения размерного состава взвеси, в том числе и биогенной, в настоящее время не разработано.

В некоторых случаях методически более целесообразен прямой отбор более или менее монотонного планктона в сезоны, когда наблюдается массовое развитие одного или двух доминирующих видов. Так, во время сезонных вспышек развития диатомовых водорослей авторам удавалось отобрать пробы монотонного диатомового фитопланктона *Aulacoseira granulata* в Бердском заливе Новосибирского водохранилища [18]. При интенсивном "цветении" воды не составляло большого труда отобрать монотонные пробы микроскопических синезеленых водорослей *Aphanizomenon* spp. [21], а в гипергалинных озерах Алтайского края – пробы галофильного планктона *Artemia salina* [17].

Тем не менее, с учетом вышесказанного, остаются сомнения в принадлежности каждой отобранной пробы либо к "чистому" планктонному образцу, либо к сестону – смеси живого планктона, детрита и минеральной взвеси. Главным аргументом в этом спорном вопросе является ссылка на высокую зольность отдельных планктонных проб. Зольность является информативным характеристическим параметром анализируемого образца. Малая зольность может свидетельствовать о том, что образец планктона представлен бесскелетными формами организмов (например, рачками с хитиновым покровом). В таком случае минеральный остаток образца слагают конституционные химические элементы, входящие в состав живого вещества планктона (так называемая конституционная зольность). Относительно высокая зольность отдельных планктонных проб может свидетельствовать как о наличии в пробе скелетных форм организмов (ракушковые рачки, радиолярии и др.), раковины которых сложены конституционными (биогенными) элементами, так и о присутствии в пробе какого-то количества солей морской воды или примеси терригенной компоненты, захваченной организмами зоопланктона в процессе безвыборочной фильтрации воды.

Корректно решить методический вопрос о причинах повышенной зольности отдельных анализируемых планктонных образцов позволяет применение современных микрометодов анализа – сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией. По отсутствию в ЭДС-спектрах Al, Ti и Zr, характеризующих вклад глинистого и обломочного материала во взвесь, можно сделать заключение о "чистоте" планктонного образца. Полученные ранее авторами результаты электронно-микроскопического сканирования проб пресноводного и галофильного планктона [18, 22] однозначно свидетельствуют в пользу объяснения относительно высоких значений зольности проб за счет конституционных элементов скелетных и покровных тканей планктонных организмов и солей рапы. Кроме того, о крайне малом содержании терригенного материала в живом веществе планктона могут свидетельствовать низкие концентрации элементов-гидролизатов – редкоземельных элементов (РЗЭ) и Sc [39].

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для качественного и количественного сбора проб планктона существуют различные методы и стандартные орудия [31]. Авторы применяли стандартную планктонную сеть Джеди (диаметр входного отверстия 37 см, фильтрующий конус из капронового газа с диаметром ячеи 64 мкм). Исходя из диаметра ячей сети Джеди, можно предположить, что в собранном материале преобладает зоопланктон, а фитопланктон представлен наиболее крупными водорослями и/или их колониями. Сетной лов проводили в поверхностном горизонте воды 0–10 м при полной остановке

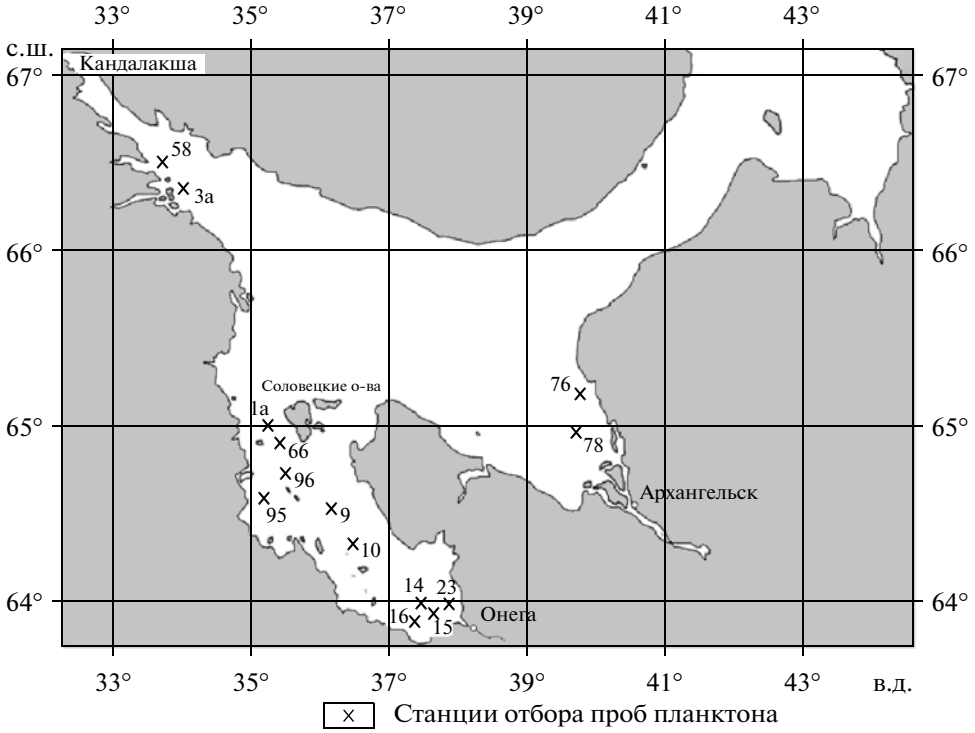


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб зоопланктона и сестона в Белом море.

двигателей судна во избежание загрязнения планктонных проб дизельным топливом.

Материал для исследования получен в двух экспедициях на НИС "Эколог" в экспедиции Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН в сентябре 2002 г. и в экспедиции Института проблем севера КНЦ РАН в августе 2004 г. Станции отбора проб приведены на рис. 1.

В экспедиции 2002 г. практически "чистые" от терригенной взвеси малозольные (20–29%) пробы глубоководного зоопланктона отобраны в Кандалакшском (станции 3а, 58) и Двинском заливах (станции 76, 78) в ночное время суток, когда зоопланктон в массе поднимался в поверхностные слои воды. Пробы сестона в Онежском заливе (станции 1а, 64, 66) отобраны в дневное время суток. О принадлежности этих проб к сестону свидетельствует их высокая зольность (48–57%) (табл. 1).

В пробах со станции 3а в Кандалакшском заливе преобладали *Oithona similis*, *Temora longicornis* и *Acartia longiremis*, со станции 58 – *Metridia longa*. В пробах Двинского залива со станции 76 доми-

Таблица 1. Зольность образцов зоопланктона и сестона Белого моря, %

№ станции	Вес сухой пробы, г	Вес золы, г	Зольность, %
Пробы зоопланктона Кандалакшского залива			
3а	1.12	0.3131	28
58	0.8	0.1626	20
Пробы зоопланктона Двинского залива			
76	0.13	0.0374	29
78	1.12	0.2271	20
Пробы сестона Онежского залива			
1а	0.59	0.3373	57
64	0.38	0.1804	48
66	0.57	0.2800	49

Примечание. Пробы на станциях 3а, 58, 76, 78 – глубинный зоопланктон; пробы на станциях 1а, 64, 66 – сестон.

Таблица 2. Количественное соотношение видов зоопланктона в пробах, вес. %, на 7-ми станциях Белого моря в сентябре 2002 г.

Вид	Онежский залив			Кандалакшский залив		Двинский залив	
	ст. 1а	ст. 64	ст. 66	ст. 3а	ст. 58	ст. 76	ст. 78
	$H = 25$ м	$H = 49$ м	$H = 21$ м	$H = 59$ м	$H = 86$ м	$H = 68$ м	$H = 32$ м
Pseudocalanus minutus	0	21	2	4	15.1	1	22.6
Oithona similis	44	5	8	24	2.5	62	24.4
Microsetella norvegica	17	18	1	0.1	0.4	19	6.2
Temora longicornis	18	11	47	30	0.7	3	5.5
Acartia longiremis	21	45	41	24	0.6	8	5.2
Metridia longa	0	0	0	0	69.1	0	0
Aglantha digitale	0	0	0	0	5.7	0	21.8
Parasagitta elegans	0	0	0	0	5.5	0	14.2
Суммарный вклад видов	100	100	99	82.1	99.6	93	99.8

Примечание. Видовой состав зоопланктона определен А.А. Прудковским (МГУ); H – глубина отбора проб.

Таблица 3. Количественное соотношение видов зоопланктона в пробах, вес. %, на 10-ти станциях профиля маргинального фильтра Онежского залива Белого моря в августе 2004 г.

Станции	9	10	14	15	16	18	20	23	95	96
Copepoda:										
Acartia longiremis	15	19	29	34	31	3	39	26	7	15
Centropages hamatus	0	0	38	10	5	2	20	29	3	1
Pseudocalanus minutus	11	2	2	0	0	2	4	7	0	1
Oithona similis	4	4	0	0	0	0	0	0	0	1
Cladocera:										
Evadne nordmanni	1	0	6	8	3	23	6	8	1	34
Podon leuckartii	0	1	1	1	17	15	0	5	9	2
Cirripedia larvae	57	73	1	2	1	29	9	0	72	43
Mollusca larvae	1	0	4	35	5	8	0	12	1	2
Суммарный вклад видов	90	100	96	100	97	95	99	98	99	100

Примечание. Видовой состав зоопланктона определен А.А. Прудковским (МГУ).

нировал *O. similis*, со станции 78 – *O. similis*, *Microsetella norvegica*, *Aglantha digitale*. В пробах сестона со станции 1а в Онежском заливе в биогенной взвеси преобладали *O. similis*, со станции 64 – *A. longiremis*, со станции 66 – *T. longicornis* (табл. 2).

В экспедиции 2004 г. сетной лов зоопланктона проводили преимущественно во время максимального прилива (фаза полной воды), когда отмечалась наиболее высокая численность зоопланктона. Пробы, отобранные на створе наиболее приближенном к приустьевой зоне эстуария р. Онега (станции 14, 15, 23), представляли практически чистый от взвеси малозольный (21–26%) зоопланктон. В них доминировали копеподы *Acartia longiremis* и *Centropages hamatus* (табл. 3). Пробы на станциях, более удаленных по профилю маргинального фильтра от приустьевой зоны р. Онеги в сторону переходной и морской зоны эстуария (10, 9 и 96), представляли сестон (зольность 36–53%). В них визуально просматривалась значительная доля растительного детрита, что обусловлено влиянием речного стока. Кроме того, нарастание зольности планктонных проб от устьевой зоны к открытой части моря может быть обусловлено и повышением содержания в них солей морской воды.

Из каждой отобранной планктонной пробы часть помещали в пенициллиновые флаконы и фиксировали 4% нейтральным формалином для

последующего определения видового состава планктонных организмов и долевого соотношения доминирующих видов, остальную массу проб высушивали до воздушно-сухого состояния. В лабораторных условиях планктонные пробы гомогенизировали – растирали в агатовой ступке, при необходимости проводили концентрирование путем сухого озоления в кварцевых чашах в муфельной печи при ступенчатом нагревании до 450°С в течение 2–4 ч по методике [15]. Для проведения инструментальных анализов (нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного) готовили 15-ти миллиграммовые навески из сухого вещества и золы по [39].

Валовые концентрации металлов Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe и As определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) по общепринятой методике [33]. Hg определяли методом холодного пара с амальгамацией на золотом сорбенте.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) использовали для определения Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Li, Si, B, Al, P, Fe, Mn, Ti, Cr, Zn, Cu, Sb.

Определение содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) выполнено инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА).

Наряду с методами ААС, ИСП-АЭС и ИНАА использовали рентгенофлуоресцентный метод на базе синхротронного излучения ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (РФА-СИ), подробные характеристики которого приведены в работе [39]. Основным достоинством РФА-СИ анализа является возможность анализа микроэлементного состава биологических образцов без их предварительного озоления.

Для контроля правильности анализа использовали Государственные стандартные образцы из травосмеси СВМТ-02 [2] и байкальского ила БИЛ-1 [41].

Степень концентрирования химических элементов живым веществом зоопланктона оценивали с помощью коэффициентов биологического накопления ($K_б$) как отношение концентрации элемента в сырой массе планктона к его концентрации в воде:

$$K_б = C_{i\ (планктон)}/C_{i\ (вода)},$$

где $C_{i\ (планктон)}$ – содержание i-го химического элемента в планктоне (мг/кг сырой массы); $C_{i\ (вода)}$ – содержание i-го химического элемента в воде (мг/л).

Подвижность химического элемента в водной среде условно характеризовали “коэффициентом подвижности” ($K_р$), рассчитанным как отношение концентрации растворенной формы элемента к его концентрации в твердой фазе (терригенная взвесь):

$$K_р = C_{i\ вода}/C_{i\ твердая\ фаза},$$

где $K_р$ – “коэффициент подвижности”; $C_{i\ вода}$ – содержание i-го химического элемента в воде (мг/л); $C_{i\ твердая\ фаза}$ – содержание i-го химического элемента в твердой фазе (мг/кг).

Для удобства восприятия масштаба значений $K_р$ при графических построениях этот показатель умножается на 100 и обозначается как $H = K_р \times 100$:

$$H = C_{i\ вода}/C_{i\ твердая\ фаза} \times 100.$$

За $C_{i\ твердая\ фаза}$ условно принята озерная терригенная взвесь, осаждающаяся в р. Онеге и Онежском заливе. В качестве эталона терригенной взвеси взят глинистый сланец из сводки [43], в котором достоверно определены концентрации 77 химических элементов. Несомненно, в качестве твердой фазы методически более правильно было бы взять реальную взвесь Онежского залива Белого моря. И такие пробы взвеси были отобраны, однако полученные абсолютные навески взвеси на ядерных фильтрах были слишком малы для получения надежных аналитических данных по микроэлементам, особенно РЗЭ. Сопоставив литературные данные по содержаниям $C_{орг}$ во взвеси р. Северная Двина [36] – 1.24–3.96% (среднее 2.70%) с таковыми в океанской взвеси – 20% [32] и 43.4% [4], авторы приняли допущение, что взвесь р. Северная Двина более соответствует минеральной (терригенной) взвеси, чем биогенной.

Учет терригенной компоненты проведен по содержанию РЗЭ (La, Ce), Sc и Th согласно [19]. Принимая за основу однотипность спектров РЗЭ в терригенном материале морской взвеси и глинистом сланце, расчеты терригенной зольности для конкретного образца зоопланктона проводятся согласно следующему выражению:

$$З_{тер\ образец} = C_{Sc\ образец}/C_{Sc\ глинистого\ сланца} \times 100\%, \quad (1)$$

где $З_{тер\ образец}$ – терригенная зольность образца, $C_{Sc\ образец}$ – содержание Sc в образце, $C_{Sc\ глинистого\ сланца}$ – содержание Sc в глинистом сланце.

Аналогично можно получить терригенную зольность образца ($З_{тер\ образец}$) нормированием на La, Ce или Th по формуле (1) и для достоверности (снижения аналитической ошибки) взять среднее значение из всех четырех определений.

Биогенная доля i-го элемента в образце рассчитывается следующим образом:

$$C_{i\ био} = C_{i\ образец} - (З_{тер\ образец}/З_{общ} \times C_{i\ глинистого\ сланца}),$$

где $C_{i\ био}$ – биогенная доля i-го элемента в образце; $C_{i\ образец}$ – общее содержание (терригенная и биогенная доля) i-го элемента в образце; $З_{тер\ образец}$ терригенная зольность в образце по (1); $З_{общ}$ – об-

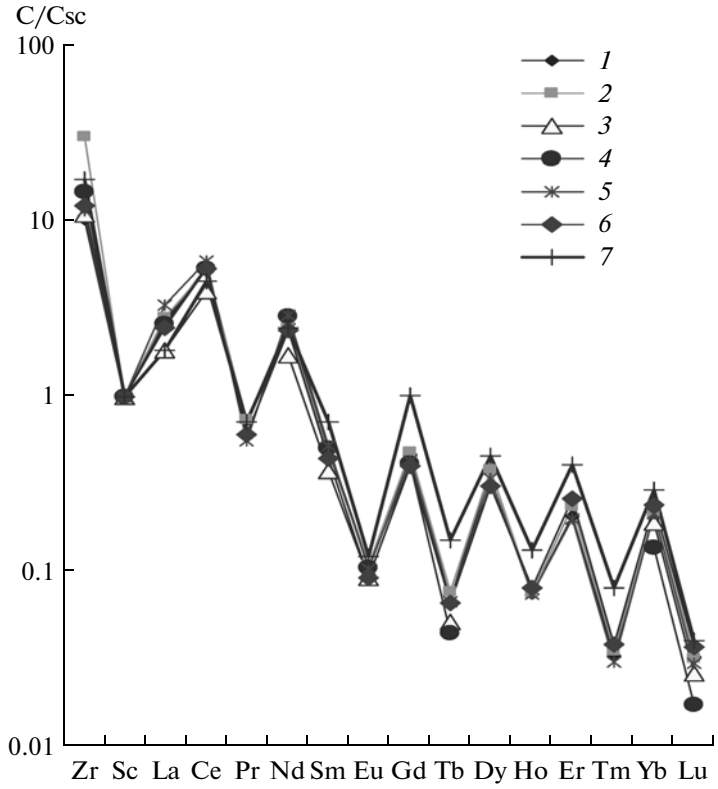


Рис. 2. Нормирование по Sc концентраций РЗЭ в верхних горизонтах донных осадков континентальных водоемов Сибири и Белого моря, литосфере по [30], байкальском иле (БИЛ-1) по [41]), глинистом сланце [43]). *1* – оз. Очки, *2* – оз. Белое, *3* – Новосибирское водохранилище, *4* – Белое море, *5* – БИЛ-1, *6* – глинистый сланец, *7* – литосфера.

щая зольность образца (биогенная и терригенная зольность); $C_{i\ \text{глинистого сланца}}$ – концентрация *i*-го элемента в глинистом сланце.

Для выявления геохимической специфики живого вещества использовали коэффициенты обогащения зоопланктона (EF – Enrichment Factor) относительно кларковых концентраций элементов в глинистых сланцах с предварительным нормированием по Sc согласно подходу, предложенному в работах [1, 4, 44]:

$$\mathrm{EF} = (x_i/x_{\mathrm{Sc}})_{\text{образец}}/(x_i/x_{\mathrm{Sc}})_{\text{глин. сланец}},$$

где $x_{i\ \text{образец}}$ – содержание *i*-го химического элемента в объекте исследования; x_{Sc} – содержание скандия в объекте исследования; $x_{i\ \text{глин. сланец}}$ – содержание химического элемента в глинистом сланце; $x_{\mathrm{Sc\ глин.\ сланец}}$ – содержание скандия в глинистом сланце.

Особенность же нашего подхода состоит в том, что принятое нормирование по Sc соответствует нормированию по всему спектру РЗЭ, а также Zr и Th, которые, как и Sc, в водной среде континентальных водоемов и внутриматериковых морей характеризуются малой растворимостью. Нормирование по Sc химических составов верхних горизонтов донных осадков исследованных водоемов Сибири, Белого моря, стандартного образца сравнения – глубоководного байкальского ила БИЛ-1 [41], глинистого сланца по [43]) и литосферы [30] выявили хорошее совпадение спектров редкоземельных элементов (рис. 2).

Для выяснения степени концентрирования зоопланктоном Белого моря биодоступных форм химических элементов использованы расчетные методы с применением программных комплексов WATERQ4F [38] и “Селектор-С” [42]. Использование двух программных комплексов позволило снять ряд ограничений, существующих при расчете форм химических элементов в неорганической подсистеме минерализованных растворов, и в частности морской воды [6, 17]. В результате получены вполне удовлетворительные по степени сходимости с химико-аналитическими данными расчетные результаты. Примененные программные комплексы WATERQ4F и “Селектор-С”, к сожалению, не дают возможности количественно оценить долю металлоорганических форм в морской воде, хотя в ней большая доля металлов связана с лабильной фракцией органического вещества [13, 26]. Таким образом, 100% баланс относится только к соотношению долей неорганических комплексов и акватированных ионных форм в водных растворах р. Онега и Онежского залива.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вещественный состав проб зоопланктона по данным СЭМ. Проведено исследование отдельных планктонных образцов Белого моря с применением сканирующего электронного микроскопа Leo 1430VP (Германия). Результаты сканирования планктонного образца Двинского залива, отобранного на ст. 76, дают представление о вещественном составе пробы (фототаблица). Высушенный образец представлен органическим веществом и кристаллами хлорида калия и натрия (планктонные пробы не промывались бидистиллированной водой). По полученным ЭДС-спектрам сделано заключение, что относительно высокая зольность пробы, равная 29%, обусловлена конституционными элементами органического вещества (P, S, Cl, Ca, K) и присутствием в непромытой пробе солей морской воды. Терригенной примеси в планктонной пробе не установлено, поскольку в спектрах отсутствуют элементы-индикаторы терригенной примеси – Al, Ti, Zr, что дает нам основание говорить о “чистоте” планктонных проб глубоководных заливов Белого моря. На это указывают и данные ИНАА анализа, согласно которым низкие концентрации элементов-гидролизатов (РЗЭ и Sc, Zr) в планктонных пробах свидетельствуют о крайне малом содержании терригенного материала в живом веществе планктона Белого моря. Так, в образце зоопланктона Двинского залива (ст. 76) содержание La – 1.2 мг/кг в сухой массе, Ce – 1.9, Zr – 4.0, а содержание этих же элементов в сестоне Онежского залива (ст. 1а, зольность 57%) на порядок выше – 11, 21 и 35 мг/кг в сухой массе соответственно. Такие же соотношения в содержаниях элементов наблюдаются и для других проб зоопланктона и сестона.

Элементный состав зоопланктона и сестона Белого моря. Применение комплекса высокочувствительных аналитических методов позволило на количественном уровне оценить в пробах морского зоопланктона и сестона, отобранных в сентябре 2002 г. концентрации 42 химических элементов, в том числе и большой группы РЗЭ (табл. 4), а в эстуарном зоопланктоне и сестоне (экспедиция 2004 г.) – 40 элементов (табл. 5).

В табл. 4 приведены концентрации химических элементов в зоопланктоне и сестоне Белого моря, для сравнения – в океаническом зоопланктоне [43]. При сравнении элементного состава зоопланктона и сестона следует отметить сопоставимые между собой концентрации щелочных и щелочноземельных элементов, Zn, Cu, As, Se, Br, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb, Hg. В сестоне на порядок выше концентрации малоподвижных элементов (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, лантаноиды, Hf, Ta и Th), характерных для терригенной компоненты, составляющей до 20–30% в общей зольности сестона. Аномально высокие концентрации Cr в пробе зоопланктона Кандалакшского залива (ст. 3а), равные 620 мг/кг сухой массы (ААС-метод) и 532 мг/кг сухой массы (ИНАА-метод по [39]), обусловлены, по-видимому, химическим составом древних основных пород ложа Белого моря и его берегов с высоким содержанием хрома согласно [35]. Сравнение зоопланктона Белого моря с океаническим [43] указывает на хорошую сопоставимость в них содержаний подвижных в водной среде химических элементов, но при этом, беломорский зоопланктон заметно уступает в концентрациях K, J и Sr (различие достигает десятичного порядка) и, в то же время, существенно обогащен Zn, Cu и Cr. Если два первых элемента можно связать с антропогенным фактором, то источником Cr в морской воде, вероятнее всего, являются слагающие дно и берега основные породы, обогащенные хромом [35].

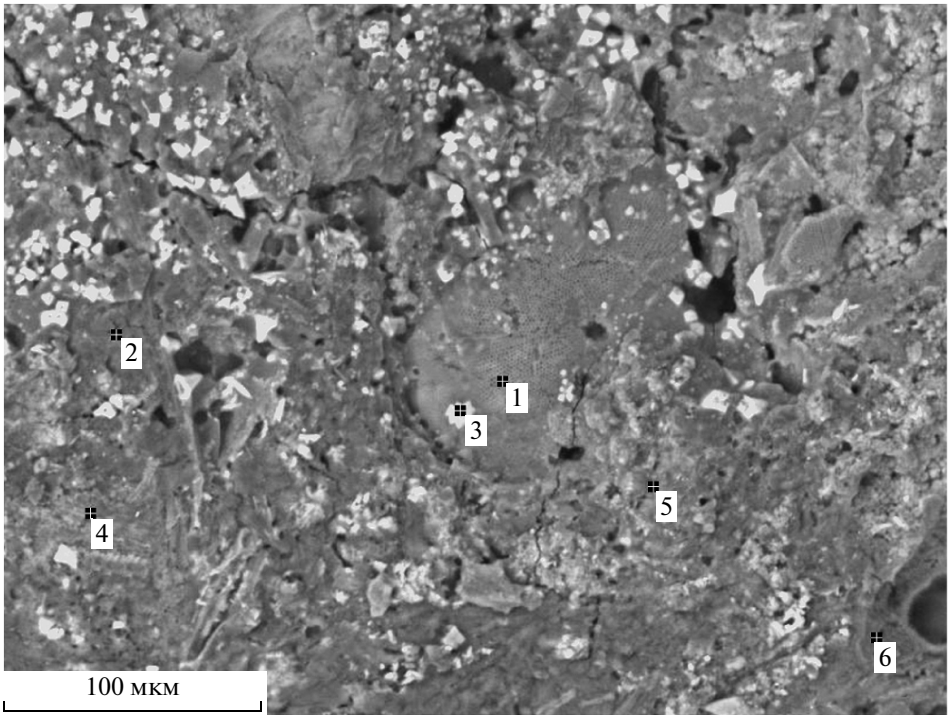
Сравнительный анализ концентраций химических элементов, в том числе и малоподвижных (РЗЭ) в эстуарном зоопланктоне и сестоне (август 2004 г., табл. 5) показывает меньшую контрастность не только между собой, но и более низкие концентрации по сравнению с пробами зоопланктона и сестона, собранными в конце сентября 2002 г. (табл. 4). Это связано, по-видимому, с видоспецифичностью зоопланктонных проб и особенностями вещественного состава проб “летного” сестона, обогащенного растительным детритом, характеризующимся малыми концентрациями РЗЭ.

Формы нахождения химических элементов в неорганической подсистеме речной и морской воды. Поскольку планктон является “индикатором” подвижных (растворенных) форм химических элементов в водной среде [6, 13, 26], рассчитаны формы нахождения химических элементов в различных по солености водах р. Онега и Онежского залива по продольному разрезу в пределах маргинального фильтра. При расчетах в качестве исходной информации использовали как свои данные по химическому составу воды Онежского залива [6], так и данные из литературных источников для воды р. Онега и Белого моря [11, 40], скорректированные с данными по элементам рек мира [34]. В качестве исходной информации вводили также значения Eh, pH и содержание кислорода.

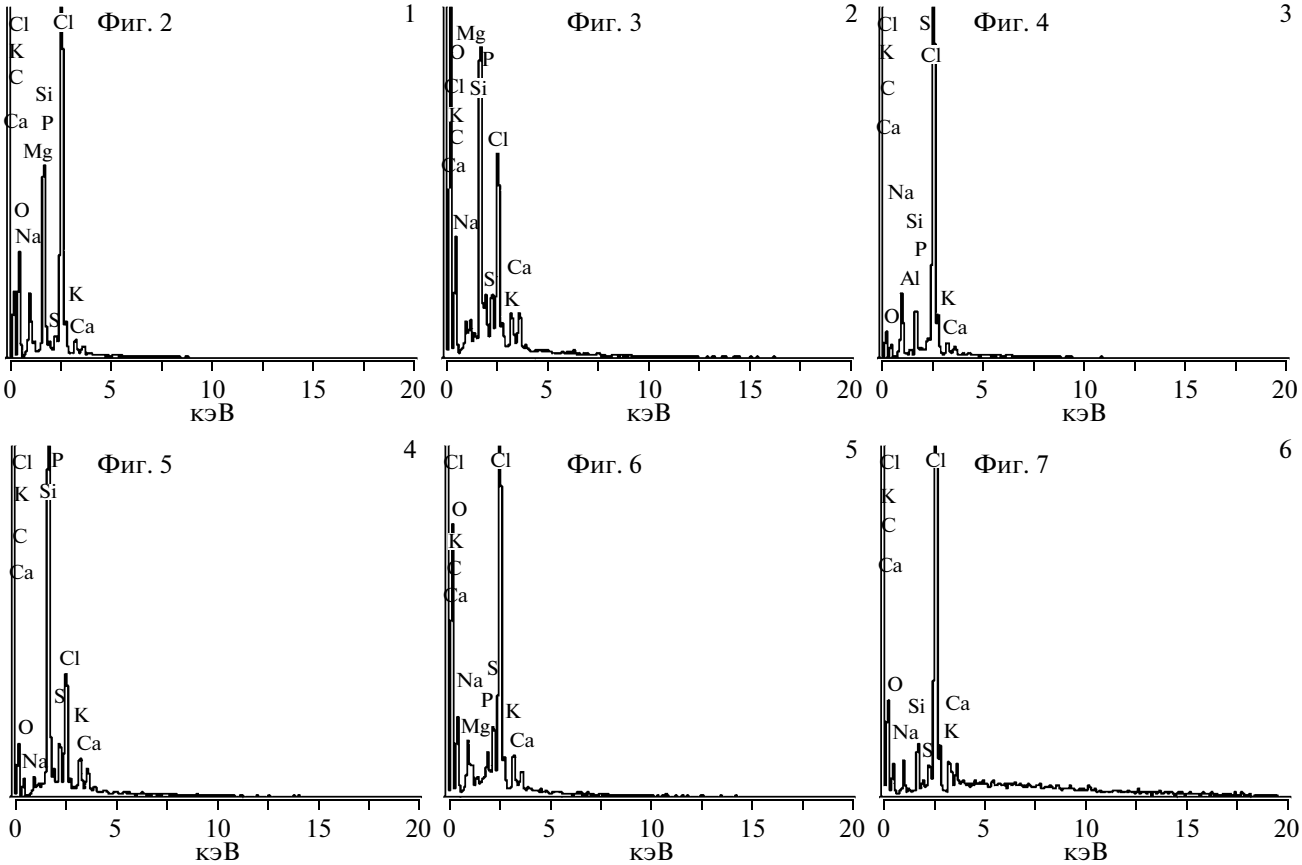
Долевое распределение форм нахождения химических элементов в неорганической подсистеме поверхностных вод р. Онега и Онежского залива представлено в табл. 6.

Кальций и магний превалируют в водах р. Онега и Белого моря в виде аква-ионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}), в небольшом количестве (до 10%) – в сульфатных комплексах ($CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$) и гидрокарбонатных ($CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$) комплексах (менее 2%).

Зоопланктон Белого моря



Фиг. 1



Фототаблица. Фиг. 1 – СЭМ-фотография планктонной пробы со ст. 76 Двинского залива Белого моря; Фиг. 2 – ЭДС-спектр органического вещества пробы с примесью P, S, Cl, Na, K, Ca (точка 1 на фотографии); Фиг. 3 – то же в точке 2; Фиг. 4 – ЭДС-спектр кристалла хлорида калия и натрия (точка 3); Фиг. 5 – ЭДС-спектр органического вещества пробы (точка 4); Фиг. 6 – то же в точке 5; Фиг. 7 – то же в точке 6.

Таблица 4. Содержание химических элементов в зоопланктоне и сестоне Белого моря (мг/кг, % сухой массы) в сентябре 2002 г.

Залив	Кандалакшский		Двинский		Онежский			Планктон океана по [43]
Станции	3а	58	76	78	1а	64	66	
Объекты	зоопланктон	зоопланктон	зоопланктон	зоопланктон	сестон	сестон	сестон	
Зольн., %	**28**	**20**	**29**	**20**	**57**	**48**	**49**	–
Na, %	6.3	4.4	6.4	4.4	8	6.9	8.8	3.3
K, %	1.3	0.8	1.7	0.9	2.5	1.4	1.2	5.2
Ca, %	0.6	0.4	1.5	1.9	1	1.9	0.93	1.4
Sc	0.45	0.33	0.26	0.09	3.4	3.8	3.9	0.07
Ti	400	80	–	60	800	950	600	10
V	3	4	4	4	20	23	20	3.5
Cr	620	106	59	88	93	364	78	1.8
Mn, %	0.008	0.005	0.007	0.005	0.064	0.11	0.13	0.002
Fe, %	0.246	0.145	0.16	0.083	1.16	1.27	1.23	0.016
Co	0.85	0.49	0.6	1.5	5.1	6.3	5.9	0.43
Ni	3.5	6	3.6	3.2	10.9	13.4	12.6	1.4
Cu	43	142	33	83	99	83	47	12
Zn	362	366	386	325	284	433	643	39
Ga	1	1	1	1	4	4	4	0.5
As	13	12	17	7	14	16	9	15
Se	0.4	0.5	0.6	0.3	0.6	0.60	0.60	0.063
Br, %	0.20	0.09	0.17	0.14	0.15	0.20	0.37	0.044
Rb	7	6	7	3	30	31	24	1.8
Sr	106	108	129	95	172	215	214	1100
Y	0.1	0.1	1	0.1	4.3	3.5	3	–
Zr	3.6	4.9	4	1.7	35	31	24	0.7
Nb	0.8	0.5	1	0.2	2.4	2.3	1.8	–
Mo	0.2	0.3	0.1	0.1	0.5	0.5	1.0	0.39
Cd	3.2	1.7	2.4	2.4	0.9	1.8	0.4	0.72
Sn	1.2	1.7	3.5	2.9	3.5	1.9	1.2	0.29
Sb	1.8	3.2	0.8	0.3	2.1	3.5	0.9	0.16
I	139	–	70	70	277	318	722	1020
Cs	0.6	0.2	0.1	0.1	1	1.0	0.6	0.072
Ba	28	47	7	6	132	143	103	19
La	1.18	0.8	1.2	0.2	11	12	10	0.14
Ce	2.6	1.9	1.9	0.6	22	21	22	0.23
Nd	–	–	1	0.25	11.4	13	9	–
Sm	0.11	0.16	0.15	0.03	2.12	1.34	1.08	–
Eu	0.034	0.019	0.029	0.012	0.372	0.36	0.39	–
Tb	0.022	0.022	0.016	0.006	0.24	0.24	0.30	–
Yb	0.13	0.09	0.06	0.02	0.51	0.67	(2.95)	–
Lu	0.014	0.012	0.005	0.002	0.08	0.09	(0.49)	–
Hf	0.11	0.08	0.07	0.05	1.1	1.00	0.80	–
Ta	0.06	0.03	0.01	0.01	0.17	0.19	0.15	–
Hg	0.051	0.029	0.028	0.026	0.06	0.05	0.03	0.03
Pb	28.2	18.7	9.1	10.5	10.3	36.4	10	8.7
Th	0.28	0.2	0.29	0.06	3.1	3.1	2.8	0.1

Примечание. Mn, Ni, Cu, Cd, Hg, Pb, Fe, Co, Cr, Zn определены методом ААС (аналитики – В.Н. Ильина, Н.В. Андросова); K, Ca, Ti, V, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, J – РФА-СИ (аналитики – В.А. Бобров, Ю.П. Колмогоров, М.А. Федорин); Na, Sc, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th – ИНАА (аналитики – В.А. Бобров, М.С. Мельгунов); Hg – методом холодного пара (аналитик – Ж.О. Бадмаева); прочерк – отсутствие данных.

Таблица 5. Содержание химических элементов в зоопланктоне и сестоне (мг/кг, % сухой массы) профиля маргинального фильтра в Онежском заливе Белого моря в августе 2004 г.

Станция	14	15	23	9	10	96
Объект	зоопланктон	зоопланктон	зоопланктон	сестон	сестон	сестон
Зольн., %	**22**	**26**	**25**	53	36	37
Na, %	3.2	5.3	4.4	10	7.2	6.5
K, %	0.8	0.5	0.75	1.3	1.1	1.7
Ca, %	2.5	1.3	1.8	1	1.4	0.62
Sc	0.21	0.2	0.16	1.4	0.72	0.61
Ti	33	16	80	530	470	450
V	5.7	5.1	–	5.1	5	3.5
Cr	13	3.2	3.7	16	9.9	19
Mn	35	45	40	200	130	140
Fe, %	0.09	0.1	0.09	0.67	0.46	0.47
Co	0.67	0.51	0.5	2.4	4.2	2.2
Ni	2.5	2.1	3	4.9	4	3.7
Cu	26	25	20	26	35	37
Zn	260	210	225	282	217	–
Ga	0.9	0.6	–	0.6	0.9	0.9
As	5.3	3.4	–	5.3	8.7	6.8
Se	0.4	0.5	–	0.2	0.2	0.2
Br, %	0.18	0.24	0.10	0.13	0.13	0.062
Rb	4.3	3.2	4	13	12	11
Sr	270	170	150	190	260	160
Y	0.1	0.1	–	0.14	0.13	0.15
Zr	5.3	7.2	–	18	8	9
Nb	0.6	0.4	–	1.6	1.2	0.9
Cd	1.7	2	2.4	1.8	1.5	2.8
Sn	0.8	0.4	–	1.8	1	6.7
Sb	1	0.4	–	0.5	1.1	0.6
J	58	86	–	40	47	21
Cs	0.08	0.09	0.1	0.4	0.29	0.37
Ba	17	18	12	45	26	23
La	0.6	0.5	0.6	3.7	2.2	2.6
Ce	1.3	0.8	1.1	7.5	4	4
Sm	0.07	0.06	0.11	0.56	0.44	0.35
Eu	0.015	0.016	0.025	0.123	0.088	0.051
Tb	0.012	0.008	0.015	0.075	0.039	0.073
Yb	0.05	0.03	0.03	0.16	0.17	0.08
Lu	0.01	0.01	0.005	0.021	0.022	0.011
Hf	0.04	0.08	0.08	0.32	0.22	0.22
Ta	0.02	0.01	0.01	0.09	0.09	0.02
Hg	0.1	0.096	0.081	0.045	0.11	0.063
Pb	24	3.6	8.2	5.2	19	9.5
Th	0.12	0.11	0.1	1.1	0.88	0.55

Примечание. Zn, K, Ca, Ti, V, Ga, As, Y, Zr, Nb, J – определены РФА-СИ (аналитик – В.А. Бобров); Sc, Cr, Co, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nb, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th – ИНАА (аналитик – В.А. Бобров); Na, K, Fe, Mn, Cu – ИСП-АЭС (аналитик – Трофимова Л.Б.); Cd, Pb – ААС (аналитик – В.Н. Ильина); Hg – методом холодного пара (аналитик – Ж.О. Бадмаева); прочерк – отсутствие данных.

Таблица 6. Долевое (%) распределение элементов по основным химическим формам в неорганической подсистеме вод р. Онега и Онежского залива Белого моря

Формы элементов	р. Онега	Онежский залив		Формы элементов	р. Онега	Онежский залив	
		Ст. 11	Ст. 9			Ст. 11	Ст. 9
Калий				Натрий			
K^+	99.84	99.54	99.54	Na^+	99.79	99.58	99.58
$KHCO_3$	0	0	0	$NaHCO_3$	0.08	0.04	0.04
KSO_4^-	0.16	0.46	0.46	$NaSO_4^-$	0.13	0.39	0.39
Кальций				Магний			
Ca^{2+}	94.95	92.59	92.59	Mg^{2+}	94.78	92.83	92.83
$CaCO_3^0$	0.07	0.19	0.19	$MgCO_3^0$	0.04	0.11	0.11
$CaHCO_3^+$	1.37	0.42	0.42	$MgHCO_3^+$	1.38	0.49	0.49
$CaSO_4^0$	3.61	6.8	6.8	$MgSO_4^0$	3.8	6.57	6.57
Барий				Стронций			
Ba^{2+}	90.01	82.95	82.95	Sr^{2+}	95.02	93.02	93.02
$BaCO_3^0$	0.02	0.05	0.05	$SrCO_3^0$	0.02	0.06	0.06
$BaHCO_3^+$	0.89	0.24	0.24	$SrHCO_3^+$	1.48	0.42	0.42
$BaSO_4^0$	9.08	16.77	16.77	$SrSO_4^0$	3.47	6.50	6.50
Медь				Свинец			
Cu^{2+}	17.64	0.77	0.77	Pb^{2+}	9.75	3.56	3.56
$CuCO_3^0$	43.44	5.80	5.80	$PbCO_3^0$	77.69	86.91	86.91
$Cu(CO_3)_2^{2-}$	0.04	0.04	0.04	$Pb(CO_3)_2^{2-}$	0.15	1.33	1.33
$CuHCO_3^+$	11.17	0.17	0.17	$PbHCO_3^+$	9.79	1.27	1.27
$CuOH^+$	1.38	0.49	0.49	$PbOH^+$	1.48	4.42	4.42
$Cu(OH)_2^0$	25.64	92.65	92.65	$PbSO_4^0$	1.1	0.81	0.81
$CuSO_4^0$	0.69	0.06	0.06	$PbCl^+$	0.04	1.52	1.52
$CuCl^+$	0	0.02	0.02	$PbCl_2^0$	0	0.07	0.07
$CuCl_2$	0	0	0	$PbCl_3^-$	0	0	0
$CuCl_3^-$	0	0	0	$PbCl_4^{2-}$	0	0	0
Цинк				Кадмий			
Zn^{2+}	76.72	61.52	61.52	Cd^{2+}	90.33	37.73	37.73
$ZnCO_3^0$	7.02	17.25	17.25	$CdHCO_3^+$	3.61	0.04	0.04
$Zn(CO_3)_2^{2-}$	0.12	2.24	2.24	$CdSO_4^0$	5.04	4.04	4.04
$ZnHCO_3^+$	12.21	3.47	3.47	$CdCl^+$	0.93	51.61	51.61
$ZnOH^+$	0.4	1.56	1.56	$CdCl_2^0$	0	4.36	4.36
$Zn(OH)_2^0$	0.07	4.47	4.47	$CdCl_3^-$	0	0.07	0.07
$ZnSO_4^0$	3.44	5.25	5.25	Железо			
$ZnCl^+$	0.02	1.38	1.38	$Fe(OH)_2^+$	53.57	12.54	12.54
$ZnCl_2^0$	0	0.03	0.03	$Fe(OH)_3^0$	46.07	81.69	81.69
$ZnCl_3^-$	0	0	0	$Fe(OH)_4^-$	0.33	5.77	5.77
$ZnCl_4^{2-}$	0	0	0				
ZnOHClaq	0	2.76	2.76				

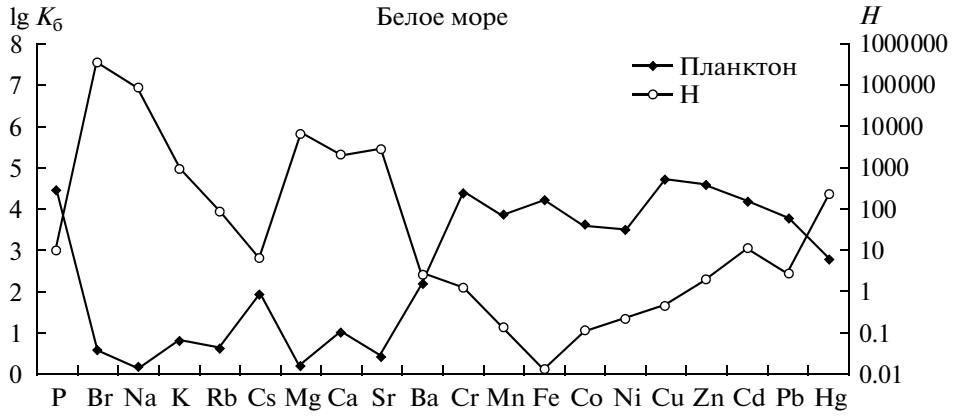


Рис. 3. Коэффициенты биологического накопления ($K_б$) в органическом веществе зоопланктона Белого моря. H – относительная подвижность химических элементов в морской воде.

Натрий и калий в основном находятся в виде свободных ионов (Na^+, K^+) и менее 1% составляют сульфатные ($NaSO_4^-$, KSO_4^-) и гидрокарбонатные (для натрия) комплексы.

Барий и стронций существуют преимущественно в виде аква-ионов (для вод р. Онега – $Ba^{2+} \approx 90\%$, $Sr^{+2} \approx 95\%$); для вод Белого моря – $Ba^{2+} \approx 82\%$, $Sr^{+2} \approx$ $\approx 93\%$) и сульфатных комплексов (для вод р. Онега – $BaSO_4^0 \approx 9.0\%$, $SrSO_4^0 \approx 3.5\%$), для вод Белого моря – $BaSO_4^0 \approx 16\%$, $SrSO_4^0 \approx 6.5\%$), а концентрации гидрокарбонатных и карбонатных комплексов существенно ниже (<1%).

Цинк в водах р. Онега превалирует в аква-ионной форме ($Zn^{2+} \approx 77\%$). Также существенна роль гидрокарбонатных ($ZnHCO_3^+ \approx 12\%$) и сульфатных комплексов ($ZnSO_4^0 \approx 3.4\%$). А в водах Белого моря при изменении солевого состава и повышении pH наблюдается и изменение в составе химических форм элемента. Так цинк присутствует в аква-ионной форме ($Zn^{2+} \approx 62\%$) и карбонатных комплексах ($ZnCO_3^0 \approx 17\%$). На долю остальных форм ($ZnSO_4^0$ $Zn(OH)_2^0$, $ZnHCO_3^+$, $ZnOH^+$, $ZnCl^+$) приходится около 16%.

Кадмий в р. Онега преобладает в виде аква-ионнов ($Cd^{2+} \approx 90\%$), с небольшим содержанием сульфатных ($CdSO_4^0 \approx 5.0\%$) и гидрокарбонатных ($CdHCO_3^+ \approx 3.6\%$) комплексов. Совсем другое распределение по формам кадмия наблюдается для Белого моря, где существенно повышается соленость воды. Там кадмий находится в основном в хлоридных комплексах ($CdCl^+ \approx 52\%$, $CdCl_2^0 \approx 4\%$). Доля аква-ионов составляет ≈38%, а сульфатных комплексов ≈4%.

Медь в пресных водах р. Онега находится в карбонатных ($CuCO_3^0 \approx 43\%$), гидроксидных ($Cu(OH)_2^0 \approx 26\%$), аква-ионных ($Cu^{2+} \approx 18\%$) и гидрокарбонатных ($CuHCO_3^+ \approx 11\%$) комплексах. При повышении значений pH от 6.98 (р. Онега) до 8.04 в Онежском заливе Белого моря снижается доля аква-ионов, гидрокарбонатных комплексов, а повышается – карбонатных и гидроксидных. В Онежском заливе медь находится в виде гидроксидных форм – ($Cu(OH)_2^0 \approx 93\%$) с небольшим содержанием карбонатных ($CuCO_3^0 \approx 5.8\%$) комплексов. Гидрокарбонатные $\left(CuHCO_3^+\right)$, сульфатные $\left(CuSO_4^0\right)$, аква-ионные (Cu^{2+}), гидроксидные ($CuOH^+$) и хлоридные ($CuCl^+$) формы меди составляют менее 1%.

Свинец в водах р. Онега и Онежского залива преобладает в карбонатных формах ($PbCO_3^0 \approx 78\%$ и 87% соответственно), а доли аква-ионных, гидрокарбонатных, гидроксидных и сульфатных форм существенно ниже.

Железо присутствует в водах реки и Онежского залива, главным образом, в гидроксидных комплексах Fe(III): $Fe(OH)_3^0$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$. При изменение pH от 6.98 (р. Онега) → 8.04 (Онежский залив) доля $Fe(OH)_2^+$ снижается с 53.57 до 12.54%, а $Fe(OH)_3^0$ и $Fe(OH)_4^-$ увеличивается с 46.07 до 81.69% и с 0.33 до 5.77% соответственно.

В целом, при повышении pH и солености вод в Онежском заливе по сравнению с водами р. Онега происходит и изменение химических форм микроэлементов, что особенно ярко выражено у кадмия и меди. Кадмий в неорганической подсистеме речной воды мигрирует преимущественно в виде гидратированных ионов (аква-ионы), а в более соленых водах эстуарной зоны значительно повышается доля хлоридных комплексов на фоне еще достаточно высокой доли аква-ионов. Медь мигрирует в водах р. Онега преимущественно в

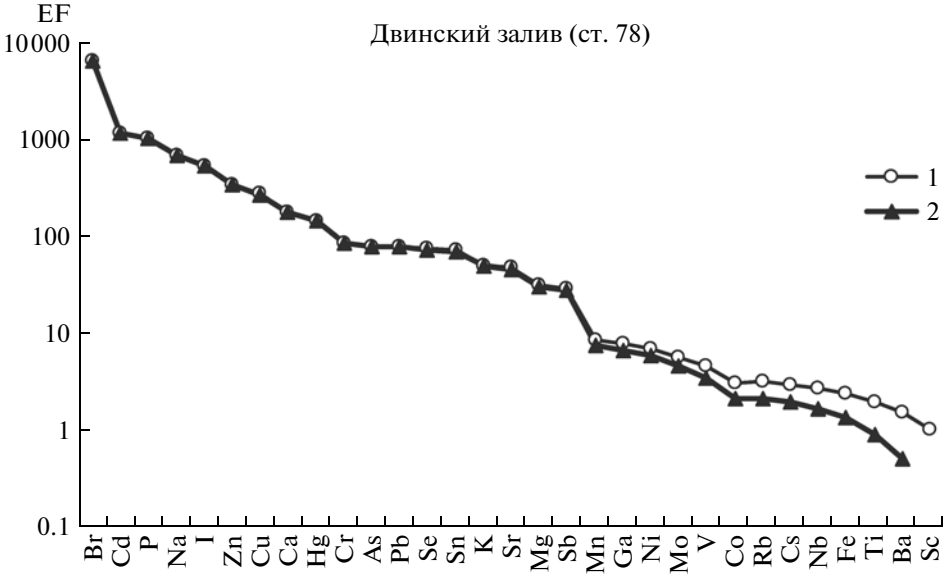


Рис. 4. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в зоопланктоне Двинского залива Белого моря (ст. 78). Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев [43]. *1* – EF в зоопланктоне с включенной долей терригенной примеси; *2* – EF в зоопланктоне за вычетом терригенной примеси.

карбонатных формах, а в соленых водах Онежского залива резко возрастает доля гидроксидных форм. Изменение долевого соотношения форм других микроэлементов при прохождении градиента солености вод тоже явно выражено, но не так контрастно.

Коэффициенты биологического накопления ($K_б$) относительно воды и обогащения (EF) относительно донных осадков и глинистых сланцев. Коэффициенты биологического накопления рассчитывали исключительно на органическое (живое) вещество малозольного глубинного зоопланктона крупных заливов Белого моря – Кандалакшского (станции 3а, 58), Двинского (станции 76, 78) и Онежского (станции 14, 15, 23) путем вычета доли терригенной компоненты каждого химического элемента из общей зольности планктонных проб.

По значениям $\lg K_б$ в морском зоопланктоне химические элементы можно разделить на следующие группы (рис. 3):

1. *Сильно накапливающиеся* элементы ($\lg K_б = 5–4$), – P, металлы группы железа (Cr, Mn, Fe) и халькофильные элементы (Cu, Zn, Cd).

2. *Значительно накапливающиеся* элементы ($\lg K_б = 4–3$), – металлы группы железа (Co, Ni) и халькофильные элементы (Pb, Hg).

3. *Относительно слабо накапливающиеся и ненакапливающиеся* элементы ($\lg K_б = 2–<1$), – щелочные элементы (Na, K, Rb, Cs), щелочноземельные элементы (Mg, Ca, Sr, Ba) и Br.

На основании полученных данных выявлена общая закономерность снижения $\lg K_б$ для элементов с относительно повышенной подвижностью (*H*). Зоопланктон более интенсивно накапливает тяжелые по атомному номеру, но менее распространенные химические элементы по сравнению с более легкими. Наиболее контрастно это проявляется при накоплении металлов с атомными номерами >47, т.е. Cd, Hg, Pb, содержащихся в морской воде в ультранизких концентрациях.

Исследованы особенности обогащения химическими элементами зоопланктона и донных осадков трех крупных заливов Белого моря – Кандалакшского, Двинского, Онежского относительно среднего состава глинистых сланцев. При расчете коэффициентов обогащения (EF) использовали следующий подход:

– рассчитали EF-коэффициенты для проб малозольного зоопланктона в его естественном состоянии (*), т.е. с некоторой долей терригенной взвеси, захваченной рачками в процессе безвыборочной фильтрации воды согласно [25];

– рассчитали EF-коэффициенты для этих же образцов планктона с вычетом терригенной доли ($Me_{тер}$) из концентрации каждого элемента (**).

При сравнительном анализе ранжированных коэффициентов EF зоопланктона Двинского залива (ст. 78) с некоторой долей терригенной компоненты (*) с таковыми в образцах за вычетом терригенной компоненты (**) видно, что различий в EF-коэффициентах практически нет (рис. 4). Вследствие этого делается вывод, что планктон глубоких открытых частей Белого моря почти не содержит в себе терригенной примеси, доля кото-

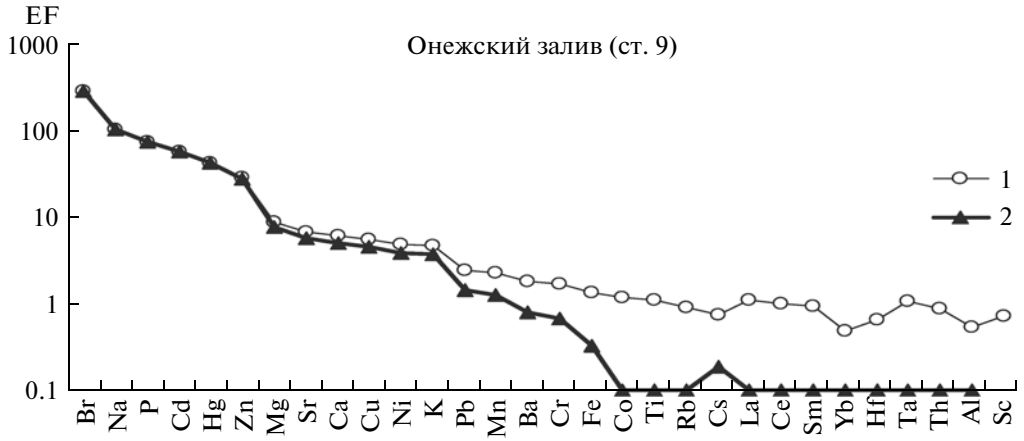


Рис. 5. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в сестоне эстуарной зоны Онежского залива. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев [43]. *1* – EF в сестоне с включенной долей терригенной примеси; *2* – EF в сестоне за вычетом терригенной примеси.

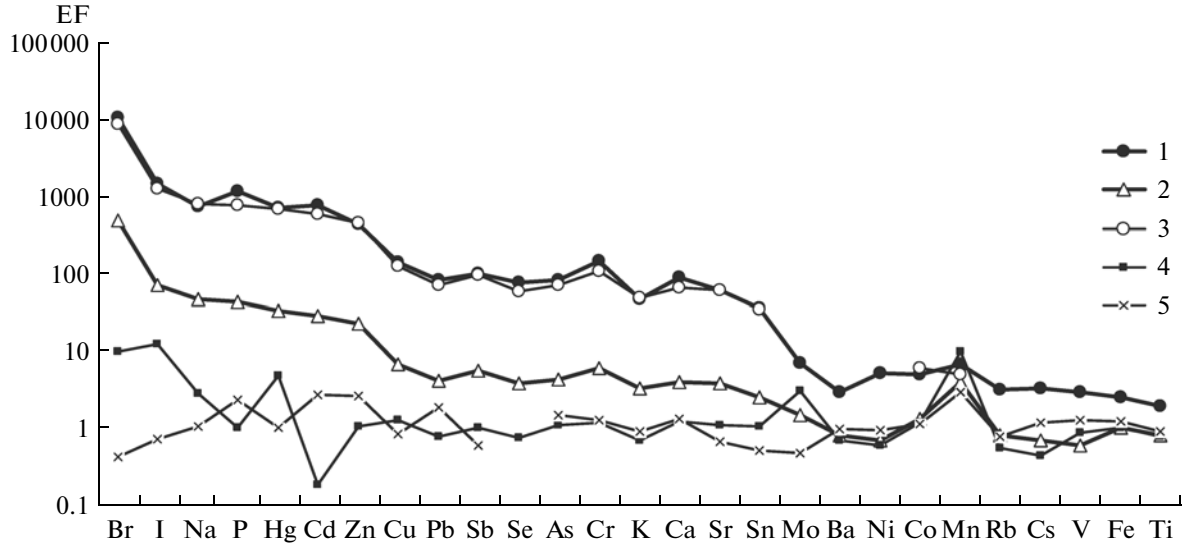


Рис. 6. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в зоопланктоне (станции 3а, 76, 78, 14, 15, 23), сестоне (станции 1а, 64, 66, 9, 10, 96), органическом веществе сестона (расчетные данные), верхних горизонтах донных осадков Белого моря (станции 3а, 64, 66, 76,78) и взвеси Северной Двины по [36]. *1* – зоопланктон, *2* – сестон, *3* – органическое вещество сестона, *4* – донные осадки, *5* – взвесь р. Северная Двина.

рой в глубинных слоях воды значительно меньше по сравнению с органической взвесью (детрит). Обогащенность зоопланктона щелочными и щелочноземельными элементами – Na, K, Mg, Ca, Sr, а также халькофильными элементами – Cd, Zn, Pb, Cu обусловлена, по-видимому, растворенными (биодоступными) формами их нахождения в морской воде (табл. 6).

В сестоне ст. 9 отмечается существенная доля терригенной примеси, о чем свидетельствуют довольно большие различия (в пределах 1 порядка) в значениях коэффициентов обогащения сестона элементами – индикаторами глинистой компоненты минеральной взвеси – Sc, Al, Ti, РЗЭ и Ta, Th (рис. 5).

Близость геохимических составов взвеси р. Северная Двина [36], верхнего слоя донных осадков Белого моря [39] и глинистого сланца [43] была положена в основу выделения из сестона Онежского залива органической компоненты (расчетные данные). На рис. 6 приведены средние значения коэффициентов EF для исследованных образцов зоопланктона (станции 3а, 76, 78, 14, 15, 23), сестона (станции 1а, 64, 66, 9, 10, 96), органического вещества сестона (расчетные данные), верхних горизонтов (0–2 см) донных осадков (станции 3а, 64, 66, 76,78) и взвеси Северной Дви-

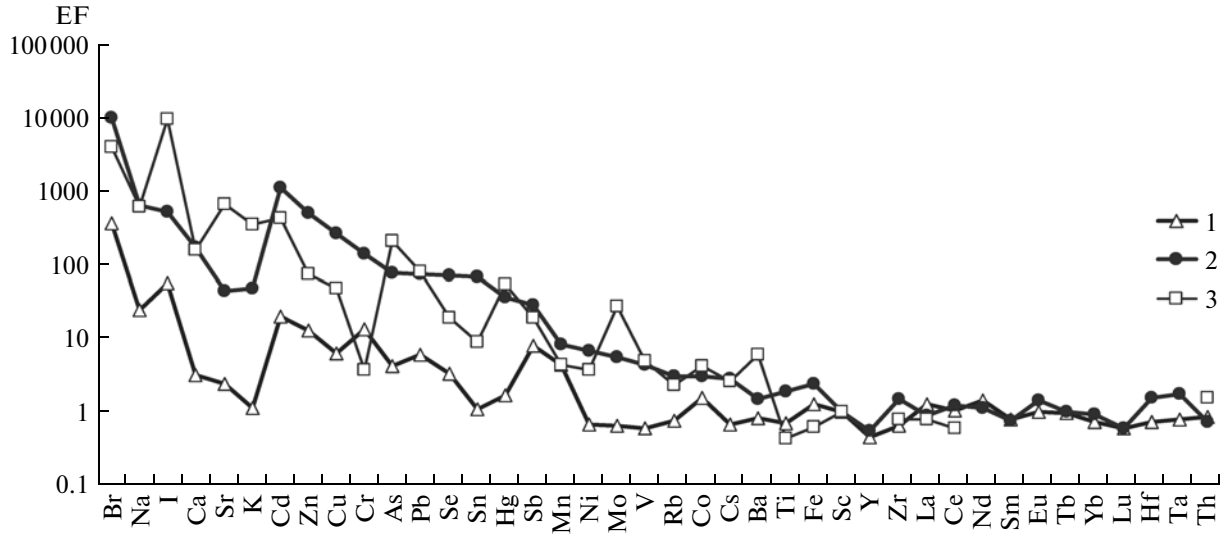


Рис. 7. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в зоопланктоне (ст. 78), сестоне (ст. 64) Белого моря и океаническом планктоне по [43]. *1* – сестон, *2* – зоопланктон, *3* – планктон океана.

ны по [36]. Ранжированная кривая коэффициентов обогащения EF для органической компоненты сестона практически совпадает с таковой для зоопланктона. В чистых образцах зоопланктона и выделенной органической компоненте сестона наиболее высокие значения коэффициентов обогащения отмечены для группы подвижных в морской воде (биодоступных) химических элементов. Для Br коэффициент EF равен ~10000, для J, P, Na, Hg, Cd, Zn ~1000, для Cu, Pb, Sb, Se, As, Cr, Ca, Sr ~100, для K, Sn ~50, для Mo, Mn ~10. Для Ba, Ni, Co, Rb, Cs, V, Fe, Ti коэффициенты EF близки к 1. Элементы, характерные для терригенной взвеси Y, Zr, Nb, лантаноиды, Hf, Ta, Th также имеют коэффициенты обогащения, близкие к 1 (<2) и не приведены на этом графике. Для сестона кривая значений коэффициентов обогащения химических элементов сходна с таковой для зоопланктона, но на 1–1.5 десятичных порядка ниже в силу разубоженности терригенным материалом и, возможно, растительным детритом, что отразилось в более высоких значениях зольности (36–57%). Средние концентрации биофильных химических элементов (элементов с коэффициентами EF > 10) в зоопланктоне имеют высокую степень вариабельности (отклонение от среднего), достигающую 50–60%. В то же время вариабельность терригенной группы элементов с коэффициентами EF близкими к единице не превышает 20–25% как для проб зоопланктона, так и проб сестона.

На рис. 7 приведены значения коэффициентов обогащения (EF) для глубинного зоопланктона Двинского залива (ст. 78), сестона Онежского залива (ст. 64) и океанического планктона по [43]. Сопоставление коэффициентов обогащения (EF) образцов зоопланктона и сестона Белого моря с таковыми океанического планктона лучше иллюстрирует геохимические особенности морского зоопланктона в накоплении биофильной группы элементов, высокоподвижных в морской воде (щелочные и щелочноземельные, металлы группы железа, J, Br, As, Se, Mo) и приземной атмосфере (Cd, Hg, Pb, Sn). В сестоне значения EF для химических элементов на один-полтора десятичных порядка ниже.

Обогащенность глубинного зоопланктона Белого моря по группе биофильных элементов в целом соизмеримы (в пределах одного десятичного порядка) с таковым океанического планктона. В океаническом планктоне коэффициенты EF для J, Sr, K почти на один десятичный порядок выше, чем в беломорском зоопланктоне, и более, чем в 2 раза выше для As, Mo, Ba. Напротив, зоопланктон Белого моря обогащен группой халькофильных элементов (Cd, Zn, Cu, Se, Sn), характеризующих как локальное загрязнение акватории моря от промышленных предприятий [12], так и глобальное (атмосферный перенос). Следует особо отметить факт повышенной обогащенности зоопланктона Белого моря (ст. 78) хромом (коэффициент EF – 141) по сравнению с океаническим (коэффициент EF – 4). Причем это относится не только к конкретной пробе зоопланктона ст. 78, но практически ко всем остальным пробам.

По значениям коэффициентов EF в зоопланктоне Белого моря выстраивается ряд: Br (~10000) >J, P, Na, Hg, Cd, Zn (~1000) >Cu, Pb, Sb, Se, As, Cr, Ca, Sr (~100) >K, Sn (~50) >Mo, Mn (~10) > Ba, Ni, Co, Rb, Cs, V, Fe, Ti (~1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлены общие закономерности концентрирования химических элементов зоопланктоном Белого моря на основе сравнительного анализа коэффициентов биологического накопления $K_б$ (относительно воды) и коэффициентов обогащения EF (относительно кларковых содержаний в глинистых сланцах).

Установлено снижение десятичных логарифмов коэффициентов биологического накопления ($\lg K_б$) для элементов с относительно повышенной подвижностью. Зоопланктон более интенсивно накапливает тяжелые по атомному номеру, но менее распространенные химические элементы по сравнению с более легкими. Наиболее контрастно это проявляется при накоплении элементов с атомными номерами >47, т.е. халькофильных Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb. Среди элементов, характеризующихся сильным ($\lg K_б$ = 5–4) и значительным ($\lg K_б$ = 4–3) накоплением в зоопланктоне Белого моря выделяется фосфор, халькофильные элементы (Pb, Cd, Hg, Cu) и металлы группы железа (Fe, Mn, Cr, Co, Ni). Почти не накапливаются в зоопланктоне ($\lg K_б$ = 2–<1), – щелочные (Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельные (Mg, Ca, Sr, Ba) элементы. Наиболее высокие значения $\lg K_б$ (и низкая вариабельность) для всех исследованных образцов беломорского зоопланктона отмечены для фосфора. Насыщение фосфором до значений $\lg K_б$ ~5 может свидетельствовать о высокой скорости фильтрации воды зоопланктонными биоценозами.

Анализ коэффициентов обогащения (EF) зоопланктона относительно донных отложений и кларков глинистых сланцев показал, что обогащение планктона конкретным химическим элементом определяется подвижностью этого элемента в воде, о чем свидетельствуют полученные расчетным путем формы нахождения химических элементов в неорганической подсистеме поверхностных вод эстуарной зоны р. Онега. Так, насыщение планктона Белого моря группой халькофильных элементов, обусловлено присутствием их в морской воде в виде растворенных биодоступных форм: для Cd – это хлоридные комплексы и гидратированные ионы; для Zn – гидратированные ионы и карбонатные комплексы; для Cu – гидроксидные формы; для Pb – карбонатные формы.

Обогащенность глубинного зоопланктона Белого моря по группе биофильных элементов в целом соизмеримы (в пределах 1 десятичного порядка) с таковым океанического планктона. Океанический планктон в большей степени обогащается J, Sr, K, As, Mo, Ba, в меньшей степени – Cd, Zn, Cu, Sn, Hg по сравнению с беломорским зоопланктоном.

Авторы благодарят Александра Петровича Лисицына за приглашение в экспедиции в Белом море, а также В.П. Шевченко, Ю.С. Долотова и экипаж НИС “Эколог” за помощь в ходе экспедиционных работ, А.А. Прудковского за определение видового состава зоопланктона, М.А. Федорина, М.С. Мельгунова, В.Н. Ильину, Ж.О. Бадмаеву и Н.В. Андросову за участие в аналитических работах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аникиев В.В., Дударев О.В., Касаткина А.П., Колесов Г.М.* Влияние терригенных и биогенных факторов на формирование седиментационных потоков химических элементов в прибрежной зоне Японского моря // Геохимия. 1996. № 1. С. 59–72.
2. *Арнаутов Н.В.,* Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. 219 с.
3. *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.
4. *Батурин Г.Н., Емельянов Е.М., Стрюк В.Л.* О геохимии планктона и взвеси Балтийского моря // Океанология. 1993. Т. 33. № 1. С. 126–132.
5. *Бобров В.А., Леонова Г.А., Маликов Ю.И.* Геохимические особенности илистого осадка Новосибирского водохранилища // Водные ресурсы. 2009. Т. 36. № 5. С. 551–563.
6. *Богуш А.А., Леонова Г.А.* Формы нахождения химических элементов в неорганической подсистеме поверхностных вод эстуария реки Онега // Геология морей и океанов: материалы XVII Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. Т. III. М.: ГЕОС, 2007. С. 91–94.
7. *Вернадский В.И.* Живое вещество в химии моря. Л.: Науч. хим.-техн.издат., 1923. 36 с.
8. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
9. *Ветров В.А., Кузнецова А.И.* Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
10. *Виноградов А.П.* Химический элементарный состав организмов моря: Избранные труды. М.: Наука, 2001. 620 с.
11. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 2. Белое море. Вып. 1. Гидрометеорологические условия. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 240 с.
12. *Даувальтер В.А.* Халькофильные элементы (Hg, Cd, Pb, As) в донных отложениях водных объектов водосбора Белого моря в пределах Кольского полуострова // Геохимия. 2006. № 2. С. 237–240.
13. *Демина Л.Л.* Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 122 с.

14. *Демина Л.Л., Немировская И.А.* Пространственное распределение микроэлементов в сестоне Белого моря // Океанология. 2007. Т. 47. № 3. С. 390–402.

15. *Карякин А.В., Грибовская И.Ф.* Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Наука, 1979. 208 с.

16. *Кособокова К.Н., Перцова Н.М.* Зоопланктон глубоководной части Белого моря в конце гидрологической зимы // Океанология. 2005. Т. 45. № 6. С. 866–878.

17. *Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А., Бычинский В.А., Аношин Г.Н.* Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края // Геохимия. 2007. № 10. С. 1114–1128.

18. *Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В.* Исследование образцов планктона Новосибирского водохранилища методами рентгеновской флуоресценции и электронной микроскопии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 8. С. 66–70.

19. *Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Кривоногов С.К.* Биогенный вклад микроэлементов в органическое вещество современных озерных сапропелей (на примере оз. Кирек) // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 2. С. 115–131.

20. *Леонова Г.А., Бобров В.А., Шевченко В.П., Прудковский А.А.* Сравнительный анализ микроэлементного состава сестона и донных осадков Белого моря // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 4. С. 516–520.

21. *Леонова Г.А., Бычинский В.А.* Гидробионты Братского водохранилища как объекты мониторинга тяжелых металлов // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 5. С. 603–610.

22. *Леонова Г.А., Лазарева Е.В., Бобров В.А.* Вещественный состав проб планктона по данным электронного сканирующего микроскопа // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2008. № 4. С. 84–91.

23. *Лисицын А.П.* Осадкообразование в океанах. М.: Наука, 1974. 440 с.

24. *Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 391 с.

25. *Лисицын А.П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы “живого океана” // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 15–48.

26. *Морозов Н.П.* О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек, заливов, морей и океанов // Геохимия. 1979. № 8. С. 1259–1262.

27. *Нор А.В.* Процедура фильтрования в анализах морской воды (предложения по стандартизации) // Оценка продуктивности фитопланктона. Новосибирск: Наука, 1993. С. 19–30.

28. *Перцова Н.М., Кособокова К.Н.* Межгодовые изменения биомассы и распределения зоопланктона в Кандалакшском заливе Белого моря // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. С. 240–248.

29. *Ратькова Т.Н., Сажин А.Ф., Кособокова К.Н.* Одноклеточное население Беломорской пелагиали подо льдом в ранне-весенний период // Океанология. 2004. Т. 44. № 2. С. 259–266.

30. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с.

31. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 240 с.

32. *Савенко В.С.* Элементарный химический состав океанского планктона // Геохимия. 1989. № 8. С. 1084–1089.

33. *Симонова В.И.* Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 212 с.

34. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция, пер. с англ. М.: Мир, 1988. 384 с.

35. *Христофорова Н.К.* Химико-экологическая характеристика Кандалакшского залива Белого моря по содержанию тяжелых металлов в моллюсках и водорослях // Биология моря. 1994. Т. 20. № 2. С. 154–162.

36. *Шевченко В.П., Покровский О.С., Филлипов А.С. и др.* Об элементном составе взвеси реки Северная Двина (бассейн Белого моря) // Докл. РАН. 2010. Т. 430. № 5. С. 686–692.

37. *Шушкина Э.А., Виноградов М.Е., Лукашева Т.А. и др.* Сравнительное использование различных орудий лова планктона при мониторинге многолетних изменений черноморских сообществ // Океанология. 2003. Т. 43. № 5. С. 744–750.

38. *Ball J.W., Nordstrom D.K.* User’s manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic date base and rest cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. California: MenloPark, 1991. 189 p.

39. *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.

40. *Gordeev V.V., Martin J.M., Sidorov I.S., Sidorova M.V.* A reassessment of the Eurasian river input of water, sediment, major elements, and nutrients to the Arctic Ocean // Amer. Journ. Sci. 1996. V. 296. P. 664–691.

41. *Govindaraju K.* Compilation of working values and description for 383 geostandards // Geostandards Newsletter. 1994. № 18. P. 1–158.

42. *Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A.* The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling // American Journal of Science. 2002. V. 302. № 4. P. 281–311.

43. *Li Yuan-hui.* Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochim. et. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 3223–3240.

44. *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 Planet. Sci. Lett. 1966. V. 145. P. 1–7.

Element Concentration in Zooplankton of the White Sea

G. A. Leonova, V. A. Bobrov, A. A. Bogush, V. A. Bichinsky

The technique of net sampling of zooplankton of the White Sea at night time in the Kandalakshsky and Dvinsky gulfs and during the full tide or low tide in the Onega gulf, allowed us to obtain "clean" plankton samples without considerable admixture of terrigenous suspension. Control of no-terrigenous components in the analyzed plankton samples was carried out by scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. Absence of elements-indicators of terrigenous impurities (Al, Ti, Zr), in energy dispersive spectra, gives evidence that ash content of the plankton samples is mainly caused by elements which present in organic matter and integument (chitin, shells) of planktonic organisms. Investigation of elements (about 40) accumulation was carried out by complex of physico-chemical methods. Coefficients of biological accumulation of chemical elements (K_b), calculated on purely organic matter with subtraction of terrigenous impurities, which presence in the plankton depends on the specific type of nutrition (nonselective water filtration), were first obtained for zooplankton of the White Sea. Enrichment of plankton by elements depends on chemical species forming in present condition. In the given work, the element species in inorganic subsystem of surface waters of the Onega gulf of the White Sea were calculated.