

УДК 551.24:55121/.24+550.40:553.061.2

Особенности химического состава поровых вод голоценового разреза сапропеля оз. Духовое (Южное Прибайкалье)

А. Е. МАЛЬЦЕВ¹, А. А. БОГУШ^{1,2}, Г. А. ЛЕОНОВА¹¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: maltsev@igm.nsc.ru

²Московский государственный университет, Ленинские горы, 1, Москва 119991 (Россия)

(Поступила 05.06.14)

Аннотация

Проведен сравнительный анализ поровых вод органического (0–167 см) сапропеля, сформированного в среднем голоцене в течение 5100 лет, и поверхностных вод оз. Духовое (Ю. Прибайкалье). Наблюдается трансформация гидрокарбонатных кальций-натрий-магниевых озерных вод в гидрокарбонатно-сульфатные кальций-магниевые поровые воды сапропелей. Установлено, что с глубиной возрастает минерализация поровых вод, т. е. осуществляется переход от ультрапресных поверхностных вод к пресным поровым водам органического сапропеля. Поровые воды обогащены практически всеми изученными ионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- и Cl^-) и элементами (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni и Co) по сравнению с поверхностными водами. Ряды подвижности элементов показывают, что в разрезе сапропеля оз. Духовое существенно изменяется подвижность некоторых элементов. В поверхностной воде Na, K, Ca, Mg, Mn, Cd и Zn преобладают в акваионных формах, Al и Fe – в гидроксидных комплексах, Pb и Ni – в карбонатных комплексах, Cu – в фульватных, гидроксидных и карбонатных комплексах. В поровых водах сапропеля доля акваионных форм Na, K, Ca, Mg, Mn, Cd и Zn снижается с глубиной, при этом растет доля сульфатных комплексов, происходит перегруппировка долевого распределения форм по сравнению с поверхностными водами.

Ключевые слова: поровые воды, сапропель, фитопланктон, формы нахождения химических элементов

ВВЕДЕНИЕ

Сапропели – это современные или субфосильные, тонкоструктурные, коллоидальные отложения континентальных водоемов, содержащие значительное количество органического вещества и оформленных остатков микроскопических водных организмов, некоторое количество неорганических компонентов биогенного происхождения и минеральных примесей приносного характера [1].

Сапропели накапливаются в большинстве озер гумидной зоны Земли и в некоторых

морях (например, в Средиземном, Черном и др.). Исследования сапропелей ведутся в двух основных направлениях: 1) фундаментальное – палеоклиматические реконструкции, геохимические и биогеохимические исследования [1–14]; 2) практическое – использование сапропелей в сельском хозяйстве, бальнеологии, строительстве и промышленности [15–21].

Исходным сапропелеобразующим материалом в водоемах служат остатки водных организмов (фитопланктон, зоопланктон, бентос и макрофиты), а также поступающие с водосбора органические (гумусовые) и мине-

ральные вещества [2]. Формирование сапропеля происходит под воздействием биохимических, микробиологических, механических и физико-химических процессов. Сапропель – сложная система, в которой выделяются “скелет”, иловый раствор и коллоидная часть. Иловый раствор состоит из воды, содержащей растворенные вещества: минеральные соли, комплексные соединения, низкомолекулярные органические соединения, витамины и ферменты. “Скелет” сапропеля – неразложившиеся остатки растительного и животного происхождения, а коллоидную часть составляют сложные органические вещества, которые придают сапропелю желеобразную консистенцию [17]. Влажность сапропелевых отложений высокая (84–96 %) и зависит от состава сапропелей, а именно от соотношения органической и зольной фаз. Взаимодействие поровых вод сапропелей с органоминеральным веществом осадка, который имеет высокую удельную поверхность, определяет миграцию элементов и трансформацию вещества сапропелей. По химическому составу поровых вод можно судить о разнообразных процессах, протекающих в донных отложениях: перерас-

пределение элементов по глубине осадка, подвижность элементов в системе вода – осадок, аутигенное минералообразование и т. д. Химический состав поровых вод осадка существенно отличается от состава поверхностной воды и определяется совокупностью биогеохимических процессов, таких как распад органического детрита, растворение захороненных карбонатов, катионный обмен, сульфатредукция и т. д. [22, 23]. Например, процессы раннего диагенеза донных осадков приводят к трансформации гидрокарбонатных кальциевых озерных вод в гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатные воды, причем с глубиной возрастает минерализация поровых вод и изменяется соотношение между ионами [24].

Если химический состав поровых вод морей и океанов изучен достаточно хорошо [25–30], то поровые воды сапропелей континентальных водоемов практически не исследованы, за исключением оз. Байкал [31, 32]. Для малых озер Сибирского региона литературных источников по химическому составу поровых вод сапропелевых отложений крайне мало. Это определило актуальность изучения химического состава поровых вод сапропелей

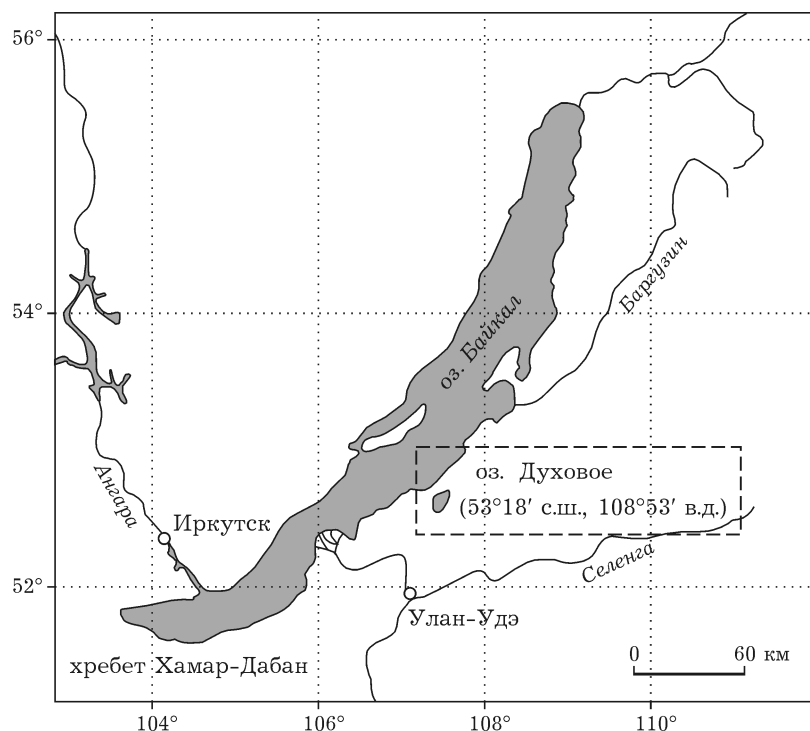


Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Духовое.

в рамках работ, посвященных пресноводному диагенезу малых озер.

Цель данной работы – исследование поровых вод сапропелей оз. Духовое (Прибайкалье, Россия) по глубине стратифицированной колонки керна, в частности установление химического состава поровых вод, химических форм и определение подвижности элементов в системе вода – сапропель. Дополнительно проведен сравнительный анализ поверхностных вод озера и поровых вод сапропеля оз. Духовое.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Оз. Духовое расположено в Южном Прибайкалье на восточном борту Байкальской впадины (53°18' с.ш., 108°53' в.д.) вблизи с. Максима (рис. 1). Оно находится на высоте 514 м над уровнем моря и 95 м над уровнем оз. Байкал; его длина 2500 м, ширина 1600 м, глубина не более 2.8 м. Из озера вытекает и впадает в Байкал речка Духовая. Берега озера заилены, вокруг растет густой лес из кедра, пихты, сосны, ели и лиственницы.

Экологические условия, характеризующие современное состояние оз. Духовое (мелководность, отсутствие стратификации воды по кислороду и температуре), благоприятны для массового развития микроскопических по размерам группировок фитопланктона – основного биопродуцента органического вещества, формирующего в озере планктоногенный сапропель. В фитопланктоне разнообразно представлены зеленые водоросли (*Chlorophyta*) – 16 видов, сине-зеленые (*Cyanophyta*) – 9 видов, диатомовые (*Bacillariophyta*) – 8 видов [33].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отбор проб поверхностной воды проводили с помощью батометра с борта лодки согласно методическим указаниям. На месте отбора проб определяли температуру, pH, и содержание кислорода. Пробы воды отбирали в полиэтиленовые контейнеры, которые предварительно очищали р-ром 0.1 М HNO₃ и промывали деионизированной водой в лабораторных условиях. Водную пробу фильтровали через мембранный фильтр (0.45 мкм)

и делили на две части. Первую часть консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты квалификации “ос. ч.” из расчета 4 мл кислоты на 1 л раствора для элементного анализа, а вторую хранили в холодильнике без подкисления для определения основного ионного состава. Анализ основного ионного состава озерной воды проведен в аккредитованной Лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ “ВерхнеОбьрегионводхоз” по стандартным методикам (аналитик Г. Н. Кривопалова). Ионы Ca²⁺, HCO₃⁻ и Cl⁻ определяли титриметрическим методом, SO₄²⁻ – турбидиметрическим, PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ – фотометрическим.

Используя понтонную установку, методом ударного бурения [34] с помощью модифицированного пробоотборника Ливингстона из центральной части оз. Духового была получена непрерывная колонка керна диаметром 7.5 см на всю мощность сапропелевого слоя (~6 м). Вибрационная технология бурения позволила вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы, получив колонку озерных осадков с ненарушенной стратификацией. На берегу керн разгрузили из пробоотборника, предварительно описывали и фотографировали, упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы целиком и в ненарушенном состоянии транспортировали. Поровые воды отжимали из слоев толщиной 10 см по стандартной методике [25] в пресс-форме диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса малого образца КЗФ 4602. Сразу же после отжима измеряли pH и окислительно-восстановительный потенциал E_h поровых вод с помощью иономера “Анион 4151”. Основной ионный состав поровых вод определяли методом капиллярного электрофореза (прибор “Капель 103-Р”) в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, гидрокарбонат-ион (HCO₃⁻) – титриметрическим методом. Элементный состав поверхностных и поровых вод (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Pd, Cd, Zn, Cu и Ni) анализировали методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ИСП-АЭС (спектрометр IRIS Advantage) и атомно-абсорбционной спектроскопии ААС с пламенной и

электротермической атомизацией в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (Новосибирск). Для контроля правильности анализа использованы Государственные стандартные образцы (ГСО) из байкальского ила БИЛ-1 [35].

Определение $C_{\text{орг}}$ проведено в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (аналитик Л. Д. Черепяхина). Элементный анализ органического вещества сапропеля (С, Н, N, S) выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН (аналитик В. Д. Тихова). Определение численности и распределения различных физиологических групп микроорганизмов по керну сапропеля проведено в Институте водных и экологических проблем ДВО РАН (аналитики О. Ю. Морозова, Д. В. Андреева). Определение основных породообразующих оксидов выполнено рентгенофлуоресцентным анализом в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН (аналитик Н. Г. Карманова).

Верхние 200 см керн сапропеля с относительно высоким содержанием органического углерода датированы радиоуглеродным методом (C^{14}). Определение остаточной активности углерода выполнено с использованием прибора QUANTULUS-1220 (Liquid Scintillation Counters, аналитик Л. А. Орлова).

Нами рассчитаны кларки концентрации K_k элементов для поверхностной воды оз. Духовое как отношение содержания химического элемента в поверхностной воде к его кларку в гидросфере [36]: $K_k = C/K$, где C – содержание химического элемента в поверхностной воде, мг/л; K – кларк элемента в гидросфере, мг/л.

Кларки гидросферы (речная вода) для исследованных элементов следующие, мг/л: Ca 12, Mg 2.9, Na 5.0, K 2.0, Al 0.16, Fe 0.04, Mn 0.01, Pb 0.001, Cd 0.0002, Cu 0.007, Zn 0.02, Ni 0.0025, Co 0.0003 [36].

Коэффициенты обогащения элементов K_i в поровых водах сапропелей рассчитывали как отношение концентрации элемента в поровой воде к его концентрации в поверхностной воде по формуле $K_i = C_i/C$, где K_i – коэффициент обогащения; i – изучаемый элемент; C_i , C – содержание химического элемента i в поровой воде сапропеля и в поверхностной воде оз. Духовое соответственно, мг/л.

Дополнительно рассчитаны коэффициенты водной миграции элементов (коэффициенты подвижности) [37]: $K_x = m_x \cdot 100/a \cdot n_x$, где m_x – содержание элемента x в воде, г/л; n_x – содержание элемента x в породе (в донном осадке), мас. %; a – минерализация, г/л.

Увеличение K_x указывает на более интенсивный вынос элемента из зоны выветривания. Согласно [37], для оценки интенсивности водной миграции используется четыре градации коэффициента водной миграции: 1) очень сильная ($10n < K_x < 100n$); 2) сильная ($n < K_x < 10n$); 3) средняя ($0.1n < K_x < n$); 4) слабая и очень слабая ($K_x < 0.01n$). Выделяют пять миграционных рядов элементов по показателю порядка K_x : 1) энергично выносимые ($K_x = 10n$); 2) легко выносимые ($K_x = n$); 3) подвижные ($K_x = n \cdot 10^{-1}$); 4) инертные ($K_x = n \cdot 10^{-2}$); 5) практически неподвижные ($K_x = n \cdot 10^{-6}$).

Расчет химических форм элементов в поверхностной и поровой воде проводили с применением программного комплекса WATERQ4F [38]. В качестве исходной информации использовали химический состав поверхностной и поровых вод, содержание растворенного кислорода, значения E_h и pH. При использовании программы WATERQ4F химические формы элементов рассчитываются из соответствующих констант равновесия, состав возможной твердой фазы – через индексы насыщения. Индекс насыщения представляет собой отношение произведений активности соответствующих компонентов к произведению растворимости изучаемого минерала. Органогенное вещество сапропеля и возможный привнос (сток) органического вещества с береговой части озера могут существенно влиять на химические формы элементов. До сих пор сложно оценить влияние растворенного органического вещества на распределение форм элементов в растворе из-за отсутствия необходимых термодинамических данных, например констант равновесия образования комплексных соединений металлов с органическими лигандами. В данной работе проведено моделирование химических форм с учетом влияния гуминовых веществ (гуминовых и фульвокислот), образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факто-

ров среды. Для Fe, Cu, Cd и Ag имеются необходимые термодинамические данные по образованию гуматов и фульватов, которые использованы для оценки металлоорганических форм, возможно, присутствующих в воде оз. Духовое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследованный шестиметровый керн сапропеля оз. Духовое по вещественному составу имеет неоднородную структуру и отличается четкой вертикальной слоистостью (рис. 2). Верхний горизонт (0–180 см) представлен планктоногенным материалом темно-коричневого цвета, ниже (180–205 см) залегает небольшой слой рыхлого светло-коричневого материала, за ним идет мощный (205–393 см) слой плотного серо-сизого илистого материала, который сменяется темно-серыми рыхлыми глинами (393–445 см), под ними (445–

574 см) находятся опесчаненные глины. По результатам радиоуглеродного датирования (¹⁴C) верхний (0–180 см) слой сапропеля оз. Духовое сформировался в среднем голоцене в течение (5090±65) лет.

Содержание C_{орг} в верхнем интервале керна (0–167 см) изменяется от 20 до 26%. В нижележащих горизонтах оно заметно меньше (см. рис. 2). Горизонт 167–205 см является переходным, здесь содержание C_{орг} в осадке снижается до 8%. В нижележащих горизонтах (205–574 см) содержание C_{орг} практически одинаковое и составляет 2–4%. Распределение зольности носит диаметрально противоположный характер.

По величине зольности, согласно [1], сапропели делят: 1) на органические (зольность до 30%); 2) органоминеральные (30–50%); 3) минерально-органические (50–70%); 4) минеральные (70–85%). Следовательно, для оз. Духовое сапропелем можно считать вещество, залегающее на глубине до 320 см (см. рис. 2):

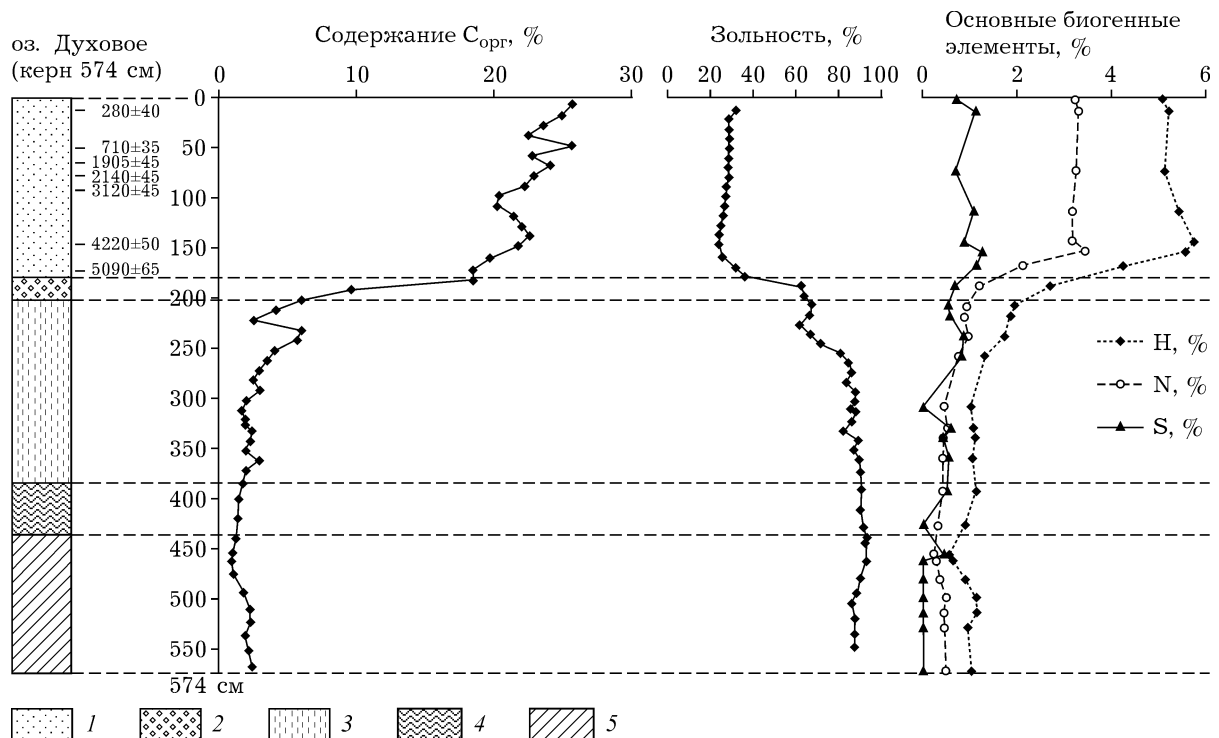


Рис. 2. Стратиграфия и основные компоненты донных отложений оз. Духовое: 1 – 0–180 см, планктоногенный материал темно-коричневого цвета; 2 – 180–205 см, рыхлый светло-коричневый илистый материал; 3 – 205–393 см, плотный серо-сизый илистый материал; 4 – 393–445 см, глины, темно-серые, рыхлые, в нижней части (427–445 см) скопления растительных остатков; 5 – 445–574 см, опесчаненные глины. Зольность определена при прокаливании осадка при 450 °С.

ТАБЛИЦА 1

Химический состав сапропеля оз. Духовое по данным РФА, %

Горизонты, см	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
3–5	66.9	19.2	4.6	5.8	0.74	1.1	0.46	0.46	0.25	4.2
17–19	69.3	16.3	4.3	6.6	0.72	1.1	0.43	0.41	0.48	3.8
48–50	70.1	16.8	4.4	5.6	0.73	1.2	0.43	0.42	0.22	3.9
75–77	71.5	15.0	4.4	5.4	0.75	1.3	0.46	0.42	0.26	3.4
99–101	72.0	14.1	4.3	5.7	0.75	1.3	0.46	0.43	0.33	3.3
148–150	76.2	12.3	3.3	4.7	0.68	1.2	0.43	0.34	0.28	3.7
165–167	73.6	13.1	4.2	5.2	0.89	1.3	0.61	0.50	0.17	3.1
Глинистый сланец [39]	60.0	15.1	6.7	2.5	2.2	1.3	3.2	0.16	4.0	

Примечания. 1. Данные приведены в расчете на сухое вещество. 2. ППП – потери при прокаливании на воздухе при 900 °С.

1) органический сапропель (0–167 см); 2) органо-минеральный (167–187 см); 3) минерально-органический (187–250 см); 4) минеральный (250–320 см).

Концентрации всех биогенных элементов (Н, N и S) снижаются от верхних горизонтов к нижним, что связано с разным вещественным составом осадка (см. рис. 2). В органическом сапропеле (0–167 см), богатом органикой, содержания этих элементов самые высокие (Н 4.2–5.2, N 2.1–3.4, S 0.7–1.3 %). В нижележащих слоях (250–574 см), где велик вклад глинистого материала, концентрации Н, N и S резко падают до 0.5, 0.3 и 0.02 % соответственно. Уменьшение содержания биогенных элементов в органо-минеральном (167–187 см) и минерально-органическом (187–250 см) сапропеле можно связать с деструкцией органического вещества в результате диагенетических преобразований.

В химическом составе органического сапропеля (0–167 см) оз. Духовое преобладает оксид кремния SiO₂, содержание которого варьирует от 12.3 до 19.2 %, уменьшаясь вниз по разрезу (табл. 1). Поскольку соотношение SiO₂/Al₂O₃ для всех горизонтов ядра сапропеля находится на уровне 4.0, как и для глинистого сланца [39], можно предположить, что весь кремний сапропеля имеет терригенную природу, а вклад биогенного кремния в сапропель незначителен. Содержания Al₂O₃ и Fe₂O₃ по глубине разреза сапропеля изменяются незначительно (3.3–4.6 и 4.7–6.6 % соответственно). Содержания CaO, MgO, Na₂O, K₂O выдержаны по глубине, близки или не превышают 1 %.

Химический макрокомпонентный состав поверхностных вод и поровых вод сапропеля

Органо-генные сапропели с высоким содержанием органики находят практическое применение, поэтому необходимо детально изучить химический состав поровых вод верхнего (0–167 см) интервала ядра планктоногенного сапропеля оз. Духовое, который на 70 % состоит из органического вещества.

Исследование поровых вод органо-генного сапропеля проводили в сравнительном анализе с поверхностными водами оз. Духовое. Поверхностные озерные воды по классификации [39] отнесены к гидрокарбонатному кальций-натрий-магниевому классу. По величине минерализации – 120 мг/л (рис. 3) – поверхностные воды оз. Духовое относятся к ультрапресному типу вод. Физико-химические показатели поверхностной воды на момент отбора были следующими: температура 25.3 °С, pH 7.13, содержание растворенного кислорода 14 мг/л, содержание C_{орг} 23 мг/л, БПК₅ и ХПК равны 4.3 и 61 мг O₂/л соответственно. Кларки концентраций по макроэлементам невысокие (Ca 0.75, Mg 1.2, Na 1.5, K 0.45).

Распределение значений pH в поровых водах сапропеля неоднородное. В поверхностном горизонте (0–13 см) pH резко снижается до слабокислых значений (pH 5.58) в отличие от поверхностных вод (pH 7.13). Далее она постепенно возрастает, достигая околонейтральных значений (pH 6.0±1) в интервале 13–167 см (см. рис. 3). Поровые воды сапропеля в интервале 0–167 см отнесены к сульфатно-кальциевому классу по [39]. Трансформацию

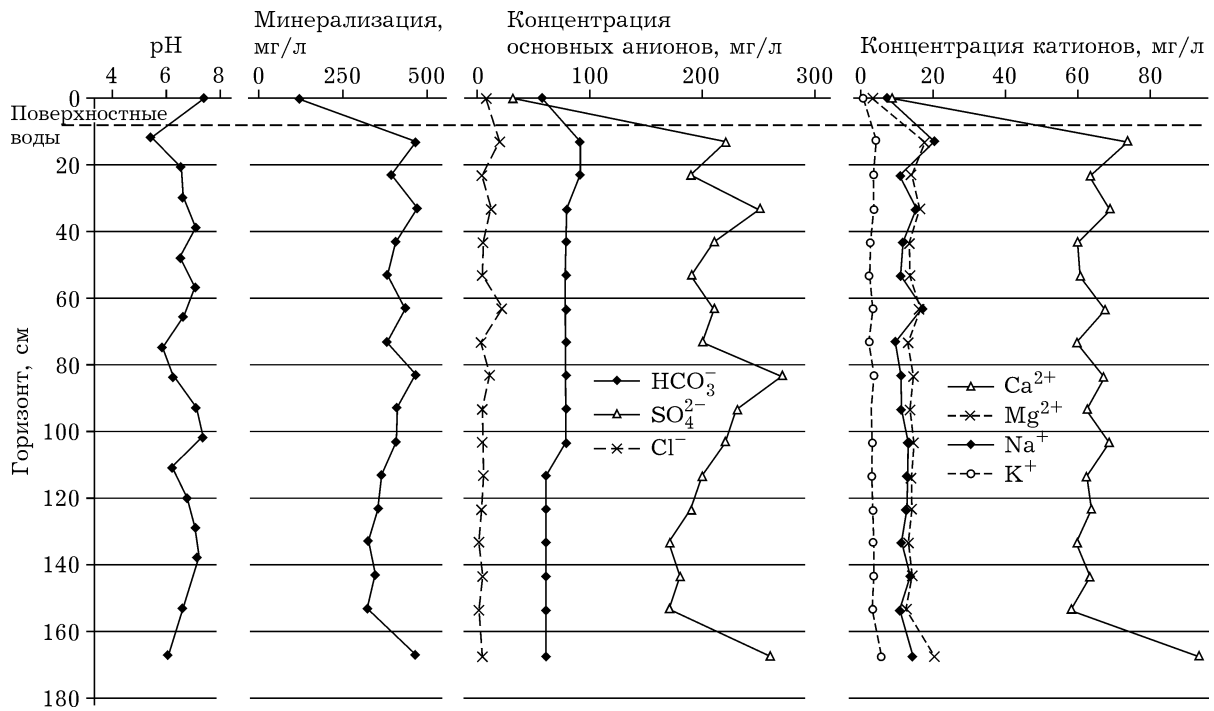


Рис. 3. Вертикальное распределение pH, минерализации, основных ионов в озерной воде и поровых водах по разрезу планктоногенного сапропеля (0–167 см) оз. Духовое.

гидрокарбонатных озерных вод в сульфатные поровые можно связать с разрушением серосодержащего органического вещества сапропеля, где концентрация серы достигает 1 % (см. рис. 2), и с окислением образовавшихся сульфидных минералов (например, аутигенного пирита) [13]. Минерализация поровых вод в интервале 0–167 см возрастает до 350–470 мг/л по сравнению с поверхностными водами (120 мг/л). Таким образом, в процессе диагенетических преобразований ультрапресные поверхностные воды переходят в пресные поровые воды. Увеличение минерализации поровых вод, по-видимому, обусловлено проходящими процессами выщелачивания элементов из вещества сапропелей. В поровых водах вниз по разрезу скважины концентрации главных ионов выдержаны (см. рис. 3). Исключение составляет сульфат-ион, распределение которого по глубине колонки неоднородно и имеет несколько выраженных пиков, мг/л: 220 (глубина 13 см), 250 (33 см), 270 (83 см), 260 (167 см). Содержание гидрокарбонат-иона уменьшается с 92 (глубина 13 см) до 61 мг/л (167 см) вниз по разрезу. Обогащение гидрокарбонатами поровых вод в верхних горизонтах ядра может быть свя-

зано с распадом захороненного в осадках органического вещества [40], а также с возможным растворением карбонатных минералов, присутствующих в системе. Содержание ионов Cl⁻ изменяется в пределах 1.6–23 мг/л и в целом наблюдается тенденция к уменьшению с глубиной. Кривая распределения ионов Ca²⁺ имеет “пилообразный” вид и изменяется в пределах 58–93 мг/л. Содержание ионов Mg составляет 13–20 мг/л, Na изменяется от 13 до 21 мг/л, а K – в пределах 3.6–5.9 мг/л в интервале 0–167 см.

Значительное увеличение содержания ионов кальция в поровых водах сапропеля оз. Духовое обусловлено выщелачиванием минеральной части осадка, за счет чего в раствор поступают основные катионы, однако из-за катионного обмена Na⁺, K⁺ и Mg²⁺ переходят в поглощающий комплекс осадка и вытесняют из него ионы Ca²⁺, которые накапливаются в поровой воде [23, 25]. По этой причине существенного роста содержания ионов Na⁺, K⁺ и Mg²⁺ в поровых водах осадка по сравнению с поверхностными водами не наблюдается.

Рассмотрим, как изменяется с глубиной долевое распределение между основными ионами в озерной (поверхностной) воде и по-

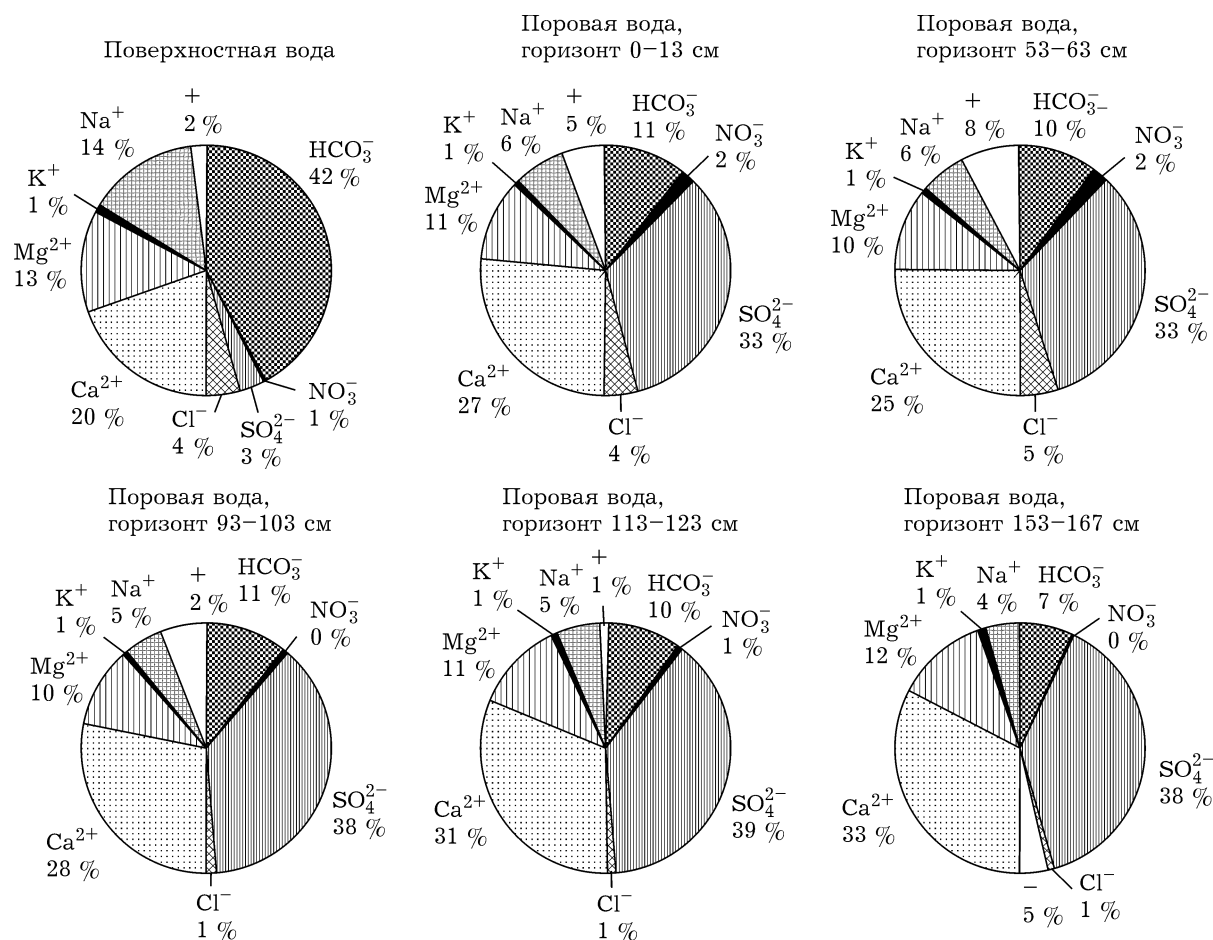


Рис. 4. Долевое распределение главных ионов в поверхностных и поровых водах оз. Духовое. Незаштрихованная область – расчетная погрешность (разность катионов и анионов): знак “+” означает нехватку катионов, знак “-” – анионов.

ровом растворе в отдельных горизонтах керна (рис. 4). Так, в поровых водах по сравнению с поверхностной водой из анионов преобладает SO_4^{2-} . Повышенное содержание сульфат-иона в поровой воде, по-видимому, связано с интенсивной минерализацией захороненного органоминерального вещества и процессами сульфатредукции, при которых образуются водорастворимые соединения серы ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S). Кроме того, возможна подпитка грунтовыми сульфатными водами, которые могут присутствовать в данном районе [25, 31].

О процессах сульфатредукции и деструкции захороненного ОВ свидетельствует распределение численности сульфатредуцирующих и гетеротрофных бактерий (рис. 5). Численность сульфатредуцирующих организмов резко возрастает к нижним (110–164 см) горизонтам планктоногенного сапропеля, что указывает на проходящие здесь восстанови-

тельные процессы. Как известно, сульфатредукторы восстанавливают сульфаты поровой воды до свободного сероводорода, а он, в свою очередь, восстанавливает и связывает в сульфидные формы другие элементы осадка, например железо [28]. Уменьшение содержания SO_4^{2-} вниз по разрезу можно объяснить активными процессами восстановления сульфатов (увеличением численности сульфатредукторов, см. рис. 5) в нижних горизонтах и, как следствие, снижением концентрации сульфат-ионов в поровой воде. Это подтверждается наличием в нижних слоях сапропеля аутигенного пирита [33, 41].

Содержание гидрокарбонат-иона в поровых водах снижается с 42% для поверхностных вод до 10–11% для поровых, а с глубины 153 см – до 7%. Доля хлор-ионов в поровой воде уменьшается с глубиной от 4–5 до 1%. Среди катионов, как в поверхностной, так

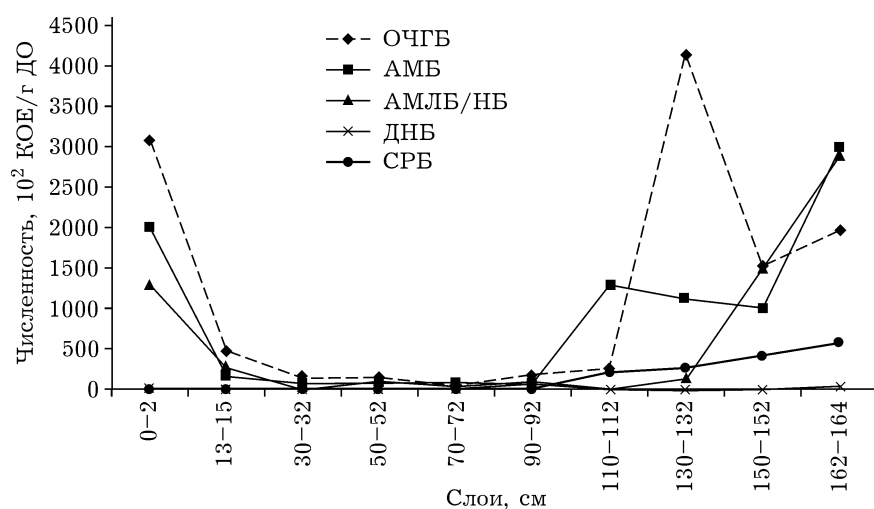


Рис. 5. Послойное распределение физиологических групп бактерий в планктонном сапропеле (0–167 см) оз. Духовое. ОЧГБ – общая численность гетеротрофных бактерий; АМБ – аммонифицирующие бактерии; АМЛБ/НБ – амилитические/нитрифицирующие бактерии; ДНБ – денитрифицирующие бактерии; СРБ – сульфатредуцирующие бактерии.

и в поровых водах, преобладает Ca^{2+} : его концентрация с глубиной возрастает с 27 до 33 %. Доля K^+ не изменяется с глубиной и низкая (1 %) во всех горизонтах керна. Концентрация Na^+ в поровой воде уменьшается по сравнению с поверхностной водой с 14 до 4–6 %. Доля Mg^{2+} в поверхностных и поровых водах по всей глубине колонки почти постоянна и составляет 10–12 %. Эти изменения в ионном составе поровых вод сапропеля оз. Духовое говорят о метаморфизации поровых вод с глубиной. Основное отличие поверхностной воды оз. Духовое от поровых вод сапропелей состоит в том, что в ионном составе анионы угольной кислоты заменяются сульфат-ионами.

Поровые воды обогащены практически всеми ионами (табл. 2) по сравнению с поверхностными

водами. Исключение составляют HCO_3^- и Cl^- в некоторых горизонтах, где $K_i \leq 1$. Коэффициенты обогащения поровых вод по всем ионам варьируют в пределах от 1 до 10, с наибольшими значениями для SO_4^{2-} и Ca^{2+} в поверхностном (0–13 см) и нижнем (153–167 см) горизонтах.

С глубиной изменяется соотношение между основными катионами. Отношение Na/K уменьшается с ~8 (поверхностные воды) до 1.5–4.3 для сапропелевых отложений. Для поверхностных вод соотношение $Ca/Mg = 3$, а для сапропелевых поровых вод – от 1.5 до 2.1. Такое изменение в соотношениях основных катионов с глубиной, возможно, обусловлено процессами выщелачивания и катионного обмена в системе поровая вода – осадок [22].

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты обогащения K_i ионами поровых вод некоторых горизонтов сапропеля

Горизонты, см	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
0–13	1.6	6.9	2.60	8.2	4.9	2.8	5.0
33–43	1.3	6.7	0.48	6.7	3.7	1.6	3.2
63–73	1.3	6.3	0.37	6.7	3.6	1.3	2.9
93–103	1.3	6.9	0.72	7.7	4.2	1.8	4.0
123–133	1.0	5.3	0.28	6.7	3.7	1.5	4.2
143–153	1.0	5.3	0.20	6.4	3.5	1.5	3.9
153–167	1.0	8.1	0.59	10	5.7	2.0	6.6

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты обогащения элементами (K_i) поровых вод сапропеля оз. Духовое

Горизонты, см	Al	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
0–13	30	2.0	8.4	11	138	16	730	220	13
13–23	23	2.7	6.8	4.4	29	4.1	295	69	5.6
23–33	25	3.2	9.1	8.7	47	8.3	897	101	70
33–43	8.8	6.6	5.1	6.0	21	3.0	106	69	18
43–53	2.8	1.2	3.8	6.0	21	1.0	126	69	13
53–63	22	2.4	7.2	10	83	5.0	954	190	11
63–73	2.5	1.3	16	10	10	1.0	89	69	5.6
73–83	9.1	1.1	23	8.9	39	2.3	378	54	18
83–93	5.2	1.4	23	6.0	12	1.3	121	69	36
93–103	2.6	1.8	31	6.0	38	2.6	83	69	5.6
103–113	3.5	1.7	27	6.0	16	1.7	80	69	5.6
113–123	4.6	3.6	23	6.0	19	4.7	77	69	5.6
123–133	2.3	1.4	25	6.0	17	3.0	72	69	5.6
133–143	5.5	2.6	18	6.0	10	1.3	151	69	5.6
143–153	3.1	1.8	20	6.0	7.6	2.0	76	69	5.6
153–167	3.8	4.7	29	6.0	23	3.3	93	69	5.6

Химический микрокомпонентный состав поверхностных вод и поровых вод сапропеля

Содержания микроэлементов в поверхностной воде оз. Духовое следующие, мг/л: Al 0.05, Fe 0.29, Mn 0.054, Pb 0.0018, Cd 0.00003, Zn 0.003, Cu 0.002, Ni 0.0008, Co 0.0002. По сравнению с

кларками гидросферы [36], поверхностные воды оз. Духовое обогащены по Fe ($K_k = 7.3$), Mn (5.4) и Pb (1.8), обеднены по Al (0.31), Cd (0.15), Zn (0.15), Cu (0.29), Ni (0.32) и Co (0.67).

Поровые воды обогащены практически всеми исследованными элементами (табл. 3) по сравнению с поверхностными водами за исклю-

ТАБЛИЦА 4

Коэффициент водной миграции элементов K_x по А. И. Перельману [37]

Горизонты, см	Ca	Mg	Na	K	Al	Fe	Mn	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Co
0–13	24	17	21	3.0	0.16	0.046	4	7.1	102	58	2.2	8.2	0.7
13–23	22	17	13	3.3	0.15	0.078	4	4.3	41	29	0.9	2.0	0.3
23–33	20	16	17	2.7	0.15	0.070	5	41	50	83	1.7	2.8	0.5
33–43	19	15	15	2.4	0.06	0.181	4	14	41	11	0.6	1.4	0.4
43–53	22	15	15	2.4	0.02	0.032	2	11	44	13	0.2	1.5	0.4
53–63	22	17	19	2.8	0.14	0.052	4	7.9	132	86	1.2	5.3	0.6
63–73	21	14	13	2.4	0.02	0.034	10	4.6	48	9.4	0.2	0.7	1.0
73–83	19	14	11	2.7	0.05	0.025	11	12	29	28	0.4	2.4	1.0
83–93	22	15	14	2.4	0.04	0.031	12	28	45	12	0.3	0.8	0.4
93–103	23	14	16	2.8	0.02	0.043	15	4.3	39	7.4	0.7	2.7	0.4
103–113	25	16	18	3.2	0.03	0.049	15	5.7	50	8.6	0.5	1.3	0.4
113–123	26	17	19	3.8	0.04	0.117	13	6.0	51	9.1	1.7	1.6	0.6
123–133	31	17	17	4.2	0.02	0.054	16	6.8	56	9.0	1.1	1.6	0.8
133–143	27	17	19	3.8	0.05	0.099	10	6.6	53	17	0.4	0.8	0.7
143–153	28	18	17	4.3	0.03	0.076	15	7.3	57	11	1.0	0.8	0.8
153–167	25	14	9	3.5	0.02	0.114	11	5.8	33	6.7	1.2	1.4	0.5

чением Cu в некоторых горизонтах (43–53 и 63–73 см), где $K_i = 1$. Самые высокие коэффициенты обогащения наблюдаются для Zn и Cd. Интересно, что для Al, Ni, Cu, Zn и Cd самые высокие значения K_i выявлены в поверхностных горизонтах сапропеля. Для Zn и Cd увеличение K_i фиксируется и в промежуточных горизонтах. Коэффициенты обогащения для Mn возрастают вниз по разрезу. Для железа $K_i = 1-7$, а для Pb максимум K_i наблюдается в приповерхностном слое (23–33 см) и затем этот параметр уменьшается вниз по разрезу.

По коэффициенту водной миграции элементов (табл. 4) можно судить об ее интенсивности и концентрации отдельных элемен-

тов. Например, для кальция $K_x = 19-31$, на основании чего Ca можно отнести к очень сильным мигрантам в данной системе. К очень сильным и сильным мигрантам в данной системе относятся также магний (14–18), натрий (9–21) и калий (2.4–4.3).

Содержание Al (рис. 6) в поровых водах верхних 30 см и в горизонте 53–63 см сапропеля оз. Духовое составляет 1.1–1.5 мг/л, далее по разрезу оно снижается до 0.1 мг/л. Судя по коэффициенту водной миграции, в этих горизонтах сапропеля Al является средним мигрантом. В остальных горизонтах он ведет себя как очень слабый мигрант (см. табл. 4). Содержание Al в твердой фазе осад-

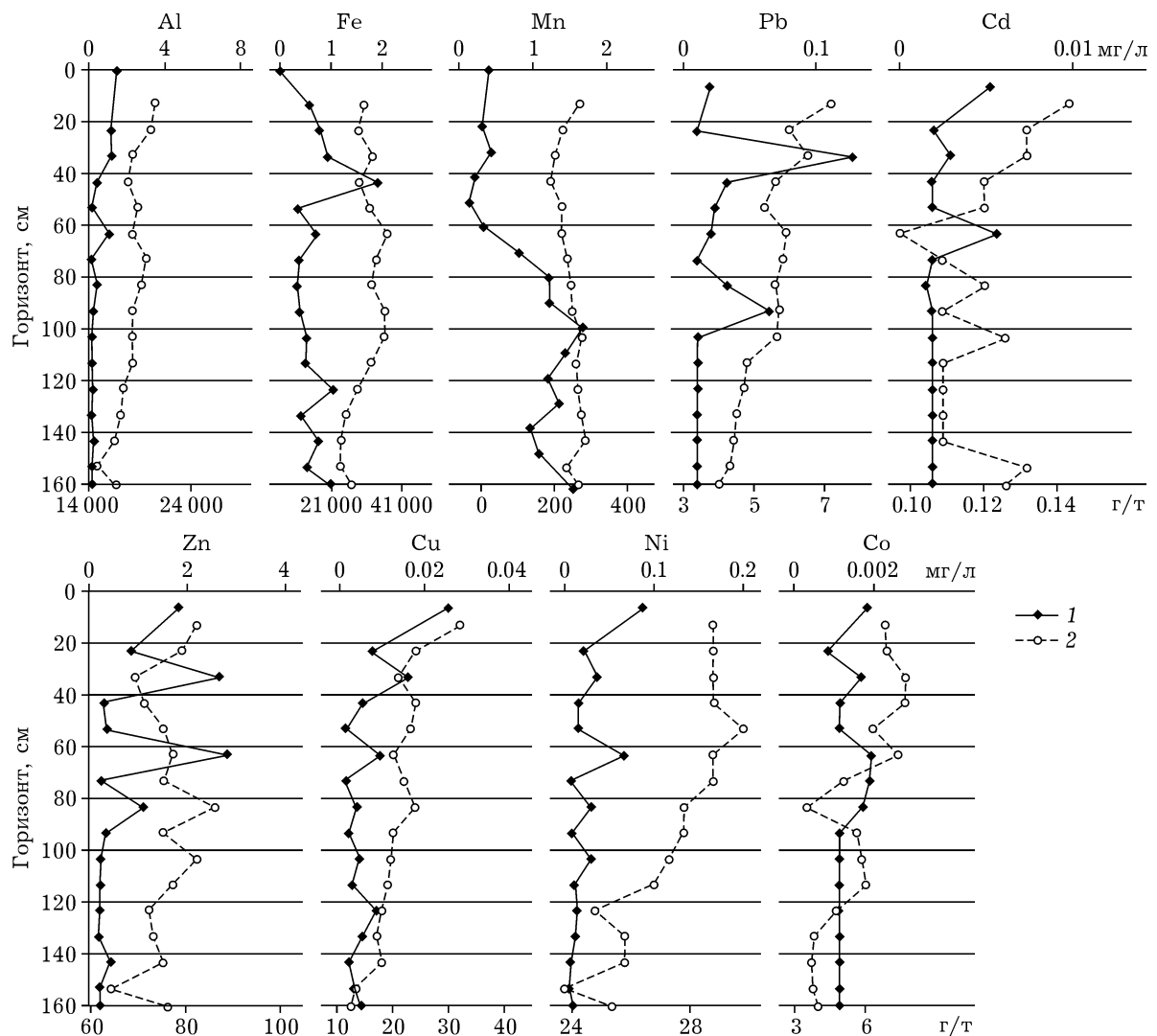


Рис. 6. Вертикальное распределение Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni и Co в поровых водах (1) и сапропеле (2) по разрезу осадков оз. Духовое.

ка снижается с глубиной, что, возможно, обусловлено уменьшением терригенной компоненты вниз по разрезу сапропеля.

Распределение Fe в поровых водах сапропеля неоднородное. Можно выделить следующие пики его концентраций, мг/л: 1.9 (глубина 33–43 см); 1.1 (113–123 см); 1.4 (153–167 см) (см. рис. 6). Наблюдается обратная корреляция между содержанием Fe в поровой воде и его валовым содержанием в веществе сапропеля в горизонте 33–43 см. Коэффициенты водной миграции Fe довольно низкие (см. табл. 4). Таким образом, Fe является инертным элементом в сапропелях оз. Духовое за исключением некоторых горизонтов (пики по содержанию в поровой воде), где оно проявляет подвижность.

Повышение содержания железа в верхних горизонтах керна и наличие пиков можно связать с увеличением в поровых водах доли растворимой формы Fe(II). Как известно, в осадках с высоким содержанием $C_{орг}$ железо из твердой фазы осадков может переходить в поровый раствор за счет образования органических комплексных соединений или неорганических бикарбонатов Fe(II) [28]. Уменьшение концентрации железа в поровых водах, по-видимому, обусловлено его расходом на образование окисленных гидроксидных фаз железа, а в нижних горизонтах – на образование восстановленных фаз, таких как сульфиды железа (пирит) и вивианит. Присутствие аутигенных минералов пирита и вивианита выявлено с использованием сканирующего электронного микроскопа [41]. В целом, содержание Fe в твердой фазе осадка хорошо выдержано по всей колонке (среднее 2.8 %), однако слегка уменьшается в нижней части осадка (до 2.2 %).

Содержание Mn в поровых водах сапропеля оз. Духовое заметно растет по колонке керна с 60 см и изменяется в пределах 0.45–1.54 мг/л. Марганец в поровом растворе присутствует в восстановленной двухвалентной форме Mn(II). Резкое увеличение его содержания с горизонта 60 см и вниз по разрезу может указывать на более восстановительные условия в этих слоях керна, в которых нерастворимые формы Mn(IV) переходят в легко растворимые Mn(II) и поступают в поровый раствор. Повышенные относительно железа

содержания марганца в растворе ((0.72 ± 0.4) и (0.93 ± 0.4) мг/л соответственно), а также заметное увеличение содержания Mn в средних участках керна можно объяснить большей склонностью гидратов Mn(IV) к восстановлению и большей растворимостью соответствующих производных двухвалентного марганца Mn(II) – гидроксидов, сульфидов, карбонатов [41]. Судя по коэффициентам водной миграции, Mn – сильный мигрант в верхних и особенно средних горизонтах сапропеля (см. табл. 4). Увеличение миграционной способности марганца вниз по разрезу сапропелей может быть обусловлено разложением органического вещества сапропелей, активностью бактериального сообщества, а также изменением кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий среды. Содержание Mn в веществе сапропеля хорошо выдержано по всей колонке и изменяется в пределах 186–291 г/т.

Для концентраций Pb в поровой воде сапропеля характерны два пика – 0.13 мг/л на глубине 23–33 см и 0.065 мг/л в интервале 83–93 см (см. рис. 6). Валовые содержания Pb в веществе сапропеля постепенно уменьшаются вниз по разрезу. В верхних горизонтах (0–13 см) его содержания максимальны (7.2 г/т), что указывает на загрязненность атмосферы. Свинец является подвижным элементом в сапропеле (см. табл. 4).

Для Zn, Cu, Cd, Ni и Co наблюдается увеличение концентраций в поровых водах верхних участков сапропеля оз. Духовое (см. рис. 6). Цинк и кадмий – очень сильные мигранты в поверхностных и приповерхностных горизонтах сапропелей. Далее их миграционная способность постепенно уменьшается вниз по разрезу (см. табл. 4). Коэффициенты водной миграции Cu изменяются в пределах от 0.2 до 2.2 в сапропеле, в поверхностном слое (0–13 см) Cu может легко выноситься ($K_x = 2.2$). Та же картина наблюдается и для Ni: в верхних горизонтах (0–33 см) он подвижен, $K_x = 2.0–8.2$. Кобальт малоподвижен в поровых водах по всей колонке, $K_x = 0.3–1.0$. Содержания Zn, Cu, Cd, Ni и Co в твердом веществе сапропеля максимальные в верхних горизонтах керна и в целом имеют тенденцию снижаться с глубиной (см. рис. 6).

ТАБЛИЦА 5

Долевое распределение химических форм элементов в поверхностных и поровых водах, %

Химические формы	Поверхностная вода	Поровая вода, горизонты, см					
		0-13	23-33	53-63	93-103	113-123	153-167
pH	7.13	5.58	6.5	6.85	6.91	6.19	6.02
E_h, мВ	307	302	260	241	275	313	276
Na							
Na ⁺	99.83	99.32	99.23	99.34	99.3	99.39	99.26
NaHCO ₃ ⁰	0.05	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04
NaSO ₄ ⁻	0.13	0.61	0.71	0.6	0.64	0.56	0.7
K							
K ⁺	99.82	99.19	99.06	99.2	99.16	99.26	99.08
KSO ₄ ⁻	0.18	0.81	0.94	0.8	0.84	0.74	0.92
Ca							
Ca ²⁺	95.14	85.16	83.4	85.35	84.58	86.07	83.97
CaCO ₃ ⁰	0.07	Н. о.	0.01	0.03	0.03	Н. о.	Н. о.
CaHCO ₃ ⁺	0.94	0.99	0.82	0.84	0.86	0.69	0.64
CaSO ₄ ⁰	3.85	13.84	15.76	13.77	14.52	13.24	15.38
Mg							
Mg ²⁺	94.57	84.15	82.28	84.36	83.54	85.1	82.85
MgCO ₃ ⁰	0.04	Н. о.	Н. о.	0.02	0.02	Н. о.	Н. о.
MgHCO ₃ ⁺	0.85	0.96	0.8	0.82	0.84	0.67	0.62
MgSO ₄ ⁰	4.53	14.88	16.91	14.8	15.59	14.22	16.52
Cl							
Cl ⁻	100	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99	99.99
C_{неорг}							
CO ₃ ²⁻	0.06	Н. о.	0.01	0.03	0.04	Н. о.	Н. о.
HCO ₃ ⁻	86.02	14.82	58.49	75.11	77.57	41.04	32.3
H ₂ CO ₃ ⁰	13.53	84.86	40.27	23.16	20.87	58.21	66.92
C_{орг}							
Фульваты ²⁻	99.67	93.24	97.86	98.89	99.39	98.11	97.97
Гуматы ²⁻	99.67	93.24	97.86	98.89	99.39	98.11	97.97
S							
SO ₄ ²⁻	94.90	82.92	84.55	84.21	84.48	84.7	81.15
HSO ₄ ⁻		0.01	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Al							
Al ³⁺	Н. о.	14.75	0.2	0.01	Н. о.	1.36	3.44
AlOH ²⁺	0.02	24.06	2.7	0.36	0.24	9.44	15.18
Al(OH) ₂ ⁺	1.82	33.67	31.46	9.4	7.36	55.33	57.92
Al(OH) ₃ ⁰	3.51	1.16	9.03	6.06	5.46	7.85	5.48
Al(OH) ₄ ⁻	94.65	0.87	56.21	84.16	86.92	23.72	11.35
AlSO ₄ ⁺	Н. о.	24.52	0.38	0.02	0.01	2.22	6.35
Al(SO ₄) ₂ ⁻	Н. о.	0.96	0.02	Н. о.	Н. о.	0.08	0.28
Fe							
Fe ²⁺	Н. о.	80.86	78.64	76.52	59.62	80.26	81.73
FeCl ⁺	Н. о.	0.04	0.03	0.05	Н. о.	Н. о.	Н. о.
FeCO ₃ ⁰	Н. о.	0.03	0.19	0.41	0.38	0.08	0.05
FeHCO ₃ ⁺	Н. о.	7.91	6.54	6.37	5.13	5.43	5.24
FeOH ⁺	Н. о.	Н. о.	0.04	0.09	0.08	0.02	0.01
FeSO ₄ ⁰	Н. о.	11.05	12.49	10.38	8.62	10.40	12.58
Fe(OH) ₂ ⁺	37.20	0.13	1.61	3.74	14.82	3.3	0.34
Fe(OH) ₃ ⁰	61.97	Н. о.	0.47	2.47	11.26	0.48	0.03
Fe(OH) ₄ ⁻	0.82	-	-	0.01	0.08	-	-

ТАБЛИЦА 5 (Продолжение)

Химические формы	Поверхностная вода	Поровая вода, горизонты, см					
		0–13	23–33	53–63	93–103	113–123	153–167
Mn							
Mn ²⁺	87.56	81.56	80.56	81.36	80.49	83.83	82.45
MnCl ⁺	0.07	0.13	0.08	0.14	0.03	0.03	0.03
MnCl ₂ ⁰	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
MnCO ₃ ⁰	3.21	0.09	0.64	1.45	1.71	0.27	0.17
MnHCO ₃ ⁺	5.98	7.11	5.98	6.04	6.18	5.06	4.71
MnOH ⁺	0.03	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
MnSO ₄ ⁰	3.16	11.1	12.74	11.0	11.58	10.82	12.64
Pb							
Pb ²⁺	10.01	39.63	24.92	16.23	14.38	36.83	39.85
PbCl ⁻	0.07	0.55	0.21	0.25	0.05	0.1	0.12
PbCl ₂ ⁰	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
PbCO ₃ ⁰	80.30	9.72	43.26	63.3	66.67	25.7	17.59
Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	0.14	Н. о.	0.02	0.08	0.1	Н. о.	Н. о.
PbHCO ₃ ⁺	6.09	30.81	16.47	10.74	9.83	19.8	20.31
PbNO ₃ ⁺	Н. о.	0.09	0.09	0.04	Н. о.	0.02	0.02
PbOH ⁺	2.23	0.22	1.13	1.66	1.7	0.84	0.59
Pb(OH) ₂ ⁰	0.01	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
PbSO ₄ ⁰	1.13	18.79	13.73	7.64	7.21	16.56	21.28
Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	Н. о.	0.19	0.16	0.07	0.07	0.15	0.25
Cd							
Cd ²⁺	89.42	75.46	Н. о.	75.48	76.32	Н. о.	Н. о.
CdCl ⁺	1.57	2.78	Н. о.	3.09	0.75	Н. о.	Н. о.
CdCl ₂ ⁰	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
CdCl ₃ ⁻	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
CdCO ₃ ⁰	0.03	Н. о.	Н. о.	0.01	0.02	Н. о.	Н. о.
CdHCO ₃ ⁺	2.17	2.34	Н. о.	1.99	2.08	Н. о.	Н. о.
CdOH ⁺	0.09	Н. о.	Н. о.	0.02	0.03	Н. о.	Н. о.
CdSO ₄ ⁰	5.21	17.79	Н. о.	17.67	19.03	Н. о.	Н. о.
Cd(SO ₄) ₂ ²⁻	0.02	0.39	Н. о.	0.37	0.42	Н. о.	Н. о.
CdNO ₃ ⁺	Н. о.	0.04	Н. о.	0.04	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Cd-фульваты ⁰	1.12	0.9	Н. о.	0.98	1.01	Н. о.	Н. о.
Cd-гуматы ⁰	0.36	0.29	Н. о.	0.32	0.33	Н. о.	Н. о.
Zn							
Zn ²⁺	79.82	75.74	73.95	74.22	72.89	78.3	76.64
ZnCl ⁺	0.04	0.06	0.04	0.07	0.02	0.01	0.01
ZnCl ₂ ⁰	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
ZnCO ₃ ⁰	7.35	0.21	1.47	3.32	3.88	0.63	0.39
Zn(CO ₃) ₂ ²⁻	0.11	Н. о.	Н. о.	0.04	0.05	Н. о.	Н. о.
ZnHCO ₃ ⁺	7.70	9.33	7.75	7.72	7.9	6.67	6.19
ZnOH ⁺	1.03	0.02	0.13	0.29	0.33	0.07	0.04
Zn(OH) ₂ ⁰	0.15	Н. о.	Н. о.	0.03	0.04	Н. о.	Н. о.
ZnSO ₄ ⁰	3.78	14.4	16.34	14.01	14.65	14.11	16.41
Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	Н. о.	0.23	0.31	0.22	0.24	0.2	0.31
Cu							
Cu ⁺	Н. о.	0.02	0.12	0.22	0.05	0.01	0.07
CuCl ₂ ⁻	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.02	Н. о.	Н. о.	Н. о.
CuCl ₃ ²⁻	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Cu ²⁺	6.50	10.31	9.34	8.18	7.78	9.28	10.19
CuCl ⁺	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
CuCO ₃ ⁰	16.11	0.78	5.01	9.86	11.15	2.00	1.39
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	0.01	–	–	–	–	–	–

ТАБЛИЦА 5 (Окончание)

Химические формы	Поверхностная вода	Поровая вода, горизонты, см					
		0–13	23–33	53–63	93–103	113–123	153–167
CuHCO_3^+	2.50	5.06	3.9	3.41	3.36	3.15	3.28
CuOH^+	0.74	0.03	0.22	0.43	0.47	0.11	0.08
Cu(OH)_2^0	19.84	0.02	1.3	5.74	7.25	0.32	0.15
CuSO_4^0	0.27	1.71	1.81	1.35	1.37	1.46	1.91
Сu-фульваты ⁰	40.78	61.93	59.09	53.41	51.74	63.14	62.59
Сu-гуматы ⁰	13.25	20.13	19.21	17.36	16.82	20.52	20.34
Ni							
Ni^{2+}	21.86	71.52	49.03	34.04	30.62	64.91	68.76
NiCl^+	0.01	0.07	0.03	0.04	Н. о.	0.01	0.02
NiCl_2^0	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
NiCO_3^0	74.83	7.49	36.31	56.64	60.57	19.32	12.95
$\text{Ni(CO}_3)_2^{2-}$	0.09	Н. о.	0.01	0.05	0.06	Н. о.	Н. о.
NiHCO_3^+	2.31	9.66	5.61	3.91	3.64	6.07	6.09
NiOH^+	0.04	Н. о.	0.01	0.02	0.02	Н. о.	Н. о.
NiSO_4^0	0.86	11.26	8.97	5.32	5.10	9.68	12.19

Примечание. Н. о. – не обнаружено.

Химические формы элементов в поверхностной воде и поровых водах сапропеля

Изучено распределение химических форм элементов в поверхностной воде оз. Духовое и поровых водах сапропеля, определены индексы насыщения твердых фаз (табл. 5, 6).

Натрий и калий (щелочные металлы) превалируют в поверхностной и поровой водах в виде акваионов (Na^+ и K^+) и в небольшом количестве (менее 4 %) содержатся в сульфатных комплексах (MeSO_4^-).

Кальций и магний (щелочно-земельные металлы) преобладают в акваионной форме (Ca^{2+} и Mg^{2+}) в поверхностной и поровой водах. Содержание сульфатных комплексов кальция и магния (MeSO_4^0) в поровых водах сапропеля значительно выше по сравнению с поверхностной водой. Доля гидрокарбонатных комплексов Ca и Mg не превышает 2 %, но их содержание уменьшается от поверхностной к поровой воде. Нейтральные карбонатные комплексы Ca и Mg (MeCO_3^0) присутствуют в средней части (23–103 см) сапропелевого разреза в следовых количествах.

Алюминий в поверхностной воде находится преимущественно в гидроксидной форме Al(OH)_4^- . В верхнем горизонте сапропелей поровые воды обогащены акваионной формой (Al^{3+}), гидроксидными (AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+) и сульфатными (AlSO_4^+) комплексами, которые в сумме со-

ставляют почти 99 %. Ниже по разрезу преобладают гидроксидные формы (AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^-) с небольшой вариацией.

Железо в поверхностной воде присутствует главным образом в гидроксидных комплексах Fe(III): Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_3^0 , Fe(OH)_4^- . В поровых водах сапропелей оз. Духовое наблюдается большое разнообразие его форм. Кроме того, происходит перегруппировка долевого распределения форм по сравнению с поверхностными водами. Преобладает акваионная форма Fe(II) (до 82 %), в меньших количествах содержатся гидрокарбонатные (FeHCO_3^+) и сульфатные (FeSO_4^0 (в.)) комплексы.

Марганец в поверхностных водах находится преимущественно в акваионной форме (Mn^{2+}), менее 13 % приходится на гидрокарбонатные (MnHCO_3^+), карбонатные (MnCO_3^0) и сульфатные (MnSO_4^0 (в.)) комплексы. В поровых водах доминируют акваионные формы марганца, но возрастает доля гидрокарбонатных и сульфатных форм за счет снижения доли акваионов и карбонатных комплексов. Вниз по разрезу растет содержание сульфатных комплексов.

Свинец превалирует в поверхностных водах в карбонатном комплексе (PbCO_3^0), а сумма акваионов, гидрокарбонатных, гидроксидных и сульфатных комплексов не достигает

ТАБЛИЦА 6

Индексы насыщения (ИН) минеральных фаз в поверхностных и поровых водах

Минеральные фазы	Поверхностная вода	Поровая вода, горизонты, см					
		0–13	23–33	53–63	93–103	113–123	153–167
Al(OH) ₃ (в.)	-1.1	0.12	0.93	0.70	-0.27	0.14	-0.1
Алузит (KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)	-2.7	7.9	7.7	5.1	2.8	6.1	6.3
Ангидрит (CaSO ₄)	-3.0	-1.5	-1.5	-1.6	-1.5	-1.6	-1.4
Арагонит (CaCO ₃)	-1.7	-2.3	-1.5	-1.2	-1.1	-1.9	-2.0
Базальюмит (Al ₄ (SO ₄)(OH) ₁₀ · 5(H ₂ O))	-1.7	8.2	9.7	8.0	4.1	7.1	6.5
Бемит (γ-AlO(OH))	1.2	2.3	3.1	2.9	1.9	2.3	2.1
Кальцит (CaCO ₃)	-1.5	-2.2	-1.4	-1.0	-0.95	-1.8	-1.8
Церуссит (PbCO ₃)	-2.3	-1.6	-1.5	-1.2	-2.1	-2.0	-2.2
Диаспор (α-AlO(OH))	2.9	4.1	4.9	4.6	3.7	4.1	3.8
Fe ₃ (OH) ₈	-6.0	-7.3	-0.73	1.0	2.0	-1.2	-3.5
Ферригидрит ((Fe ³⁺) ₂ O ₃ · 0.5H ₂ O)	2.2	-1.4	0.88	1.5	2.0	0.94	-0.11
Гиббсит (Al(OH) ₃)	1.6	2.9	3.7	3.4	2.5	2.9	2.6
Гетит (FeO(OH))	8.1	4.5	6.8	7.4	7.9	6.8	5.8
Гипс (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	-2.8	-1.3	-1.3	-1.3	-1.3	-1.4	-1.1
Джурбанит (AlSO ₄ (OH) · 5H ₂ O)	-4.9	0.42	-0.54	-1.5	-2.6	-0.81	-0.62
Маггемит (γ-Fe ₂ O ₃)	7.7	0.67	5.2	6.4	7.4	5.3	3.2
Сидерит (FeCO ₃)	-9.5	-2.1	-1.0	-0.80	-0.95	-1.4	-1.4
ZnCO ₃ · H ₂ O	-3.5	-2.2	-1.3	-0.88	-1.9	-2.7	-2.8

Примечание. ИН = 0 – равновесная система; ИН > 0 – раствор пересыщен по определенному минералу; ИН < 0 – раствор недонасыщен по определенному минералу; -1 < ИН < 1 – твердые фазы, способные контролировать концентрацию определенных элементов в растворе.

и 20 %. В поровых водах сапропеля происходит перегруппировка форм Pb: свинец в основном присутствует в акваионной форме, в карбонатных, гидрокарбонатных и в меньшей степени сульфатных комплексах.

Кадмий в поверхностной воде находится преимущественно в акваионной форме с подчиненной ролью карбонатных, сульфатных и фульватных комплексов. В поровых водах сапропеля сохраняется преимущество акваионов Cd, но возрастает роль сульфатных комплексов.

Цинк, как и кадмий, превалирует в поверхностной воде в виде акваиона, небольшую долю составляют карбонатные, гидрокарбонатные и сульфатные комплексы (суммарно менее 19 %). В поровых водах сапропеля существенно возрастает доля сульфатных комплексов Zn.

Медь в поверхностной воде в основном присутствует в виде фульватных, гуматных, нейтральных гидроксидных и карбонатных комплексов (в сумме почти 90 %). До 9 % приходится на

акваионы Cu и гидрокарбонатные комплексы. В поровых водах сапропеля существенно возрастает роль фульватных и гуматных комплексов.

Никель в поверхностной воде содержится, как правило, в виде нейтральных карбонатных комплексов и акваионов. В поровых водах сапропелей резко снижается доля нейтральных карбонатных комплексов, но растет доля акваионов Ni, сульфатных и гидрокарбонатных комплексов.

Индексы насыщения гиббсита, бемита, диаспора, ферригидрита, гетита и маггемита выше нуля, следовательно, эти минералы могут формироваться в поверхностных водах. В поровых водах сапропелей сохраняется насыщение растворов по гиббситу, гетиту, бемиту, маггемиту и диаспору во всем исследуемом разрезе, по ферригидриту – в средней части сапропеля. Кроме того, по всему разрезу наблюдается пересыщение по алузиту и базальюмину и по Al(OH)₃(в.) – в верхних горизонтах сапропеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования химического состава поверхностных и поровых вод органического интервала керна сапропеля (0–167 см) оз. Духовое свидетельствуют о трансформации гидрокарбонатных кальций-натрий-магниевых озерных вод в гидрокарбонатно-сульфатные кальций-магниевые поровые воды сапропеля, причем с глубиной изменяется соотношение между ионами. По глубине разреза возрастает минерализация поровых вод, т. е. осуществляется переход от ультрапресных поверхностных вод к пресным поровым водам органического сапропеля. Высокие содержания сульфат-иона в поровой воде сапропеля по сравнению с поверхностной водой, скорее всего, обусловлены интенсивной минерализацией захороненного органоминерального вещества (разложение органического вещества, растворение минералов), а также возможной подпиткой грунтовых сульфатных вод, которые могут присутствовать в данном районе.

Поровые воды обогащены практически всеми изученными ионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- и Cl^-) и элементами (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni и Co) по сравнению с поверхностными водами. Исключения составляют HCO_3^- , Cl^- , Fe, Pb и Cu в некоторых горизонтах, где $K_x \leq 1$. Наиболее высокие коэффициенты обогащения наблюдаются для SO_4^{2-} и Ca^{2+} , Zn, Cd, Ni, Cu, Co, Al и Pb в поверхностных и приповерхностных горизонтах сапропеля. Подобное различие в составе поверхностной и поровой вод, скорее всего, связано с повышенной минерализацией органического вещества сапропелей, преобразованием и разложением органоминеральной матрицы сапропеля, высвобождением элементов в поровые воды, растворением нестабильных минералов (карбонатов, сульфатов и т.п.) и обменными процессами при взаимодействии вода – сапропель.

Значительные содержания Pb, Cd и Ni в верхних слоях сапропелевых отложений оз. Духовое, скорее всего, свидетельствуют о загрязненности атмосферы антропогенными источниками. К локальным техногенным источникам загрязнения атмосферы Южного Прибайкалья относятся Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат [42, 43], населен-

ные пункты (села Усть-Баргузин и Максими-ха) и автотранспорт. Увеличение содержания биогфильных элементов Cu, Zn и Co в поровых водах верхних горизонтов сапропеля коррелирует с высоким содержанием органики. Возможно, здесь происходит частичная минерализация сапропеля и/или выщелачивание элементов из органической части осадка.

В исследованном сапропелевом разрезе выделяются следующие основные ряды подвижности элементов:

горизонт 0–23 см: Fe < Al, Co < Cu, K, Mn, Pb, Ni < Mg, Na, Ca < Zn, Cd;

горизонт 23–33 см: Fe < Al, Co < Cu, K, Mn, Ni < Mg, Na, Ca < Pb, Zn, Cd;

горизонт 33–167 см: Al < Fe, Co, Cu < K, Ni, Pb < Mn, Mg, Na, Ca, Zn < Cd;

Видно, что по разрезу сапропеля оз. Духовое существенно изменяется подвижность некоторых элементов. Например, подвижность свинца резко увеличивается в его приповерхностных горизонтах (23–33 см). Цинк легко подвижен по всему разрезу сапропеля, а подвижность Mn возрастает вниз по разрезу.

Обобщая результаты по расчету химических форм нахождения элементов в поверхностных и поровых водах, можно сделать следующие выводы.

1. В поверхностной воде Na, K, Ca, Mg, Mn, Cd и Zn преобладают в акваионных формах, Al и Fe – в виде гидроксидных комплексов, Pb и Ni – карбонатных, Cu – фульватных, гидроксидных и карбонатных комплексов.

2. В поровых водах наблюдается снижение доли акваионных форм Na, K, Ca, Mg, Mn, Cd и Zn вниз по разрезу и увеличение доли сульфатных комплексов; происходит перегруппировка долевого распределения форм в поровых водах сапропеля по сравнению с поверхностными водами. Так, Fe превалирует в акваионной форме Fe(II), существенно растет доля сульфатных комплексов в поровых водах сапропеля. Для Al повышается доля акваионов и сульфатных комплексов, а доля гидроксидных комплексов снижается. В поровых водах сапропеля резко увеличивается содержание фульватных и гуматных комплексов Cu. В поровых водах сапропеля Pb и Ni превалируют в акваионных формах, сульфатных и гидрокарбонатных комплексах.

Анализ индексов насыщения твердых фаз для поверхностной и поровой воды показал,

что некоторые твердые фазы способны контролировать концентрацию определенных элементов в растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-05-00655 и 11-05-12038-офи-м-2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кордэ Н. В. Биостратификация и типология русских сапропелей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 219 с.
- 2 Потонье Г. Сапропелиты // Нефтяное и сланцевое хозяйство: Пер. с нем. / Под ред. К. П. Калицкого, Н. Ф. Погребова. Петроград: Изд-во Народного Комиссариата путей сообщения, 1920. 209 с.
- 3 Лукашев К. И., Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А., Генералова В. А. Геохимия озерно-болотного литогенеза / Под ред. К. И. Лукашева. Минск: Наука и техника, 1971. 280 с.
- 4 Волков И. И., Фомина Л. С. // Литология и полезные ископаемые. 1971. № 6. С. 3–15.
- 5 Passier H. F., Middelburg J. J., de Lange G. J., Bottcher M. E. // *Marine Geol.* 1999. Vol. 153. P. 199–219.
- 6 Knicker H., Hatcher P. G. // *Organ. Geochem.* 2001. Vol. 32. P. 733–744.
- 7 Emeis K. and Weissert H. // *Sedimentol.* 2009. Vol. 56. P. 247–266.
- 8 Безрукова Е. В., Тарасов П. Е., Кулагина Н. В., Абзаева А. А., Летунова П. П., Кострова С. С. // *Геология и геофизика.* 2011. Т. 52, № 2. С. 586–595.
- 9 Леонова Г. А., Бобров В. А., Лазарева Е. В., Богуш А. А., Кривоногов С. К. // *Литология и полезные ископаемые.* 2011. № 2. С. 115–131.
- 10 Меленевский В. Н., Леонова Г. А., Коньшев А. С. // *Геология и геофизика.* 2011. Т. 52, № 6. С. 751–762.
- 11 Moller T., Schulz H., Hamann Y., Dellwig O., Kucera M. // *Marine Geol.* 2012. Vol. 291–294. P. 34–48.
- 12 Krivonogov S. K., Yamamuro M., Takahara H., Kazansky A. Y., Klimin M. A., Bobrov V. A., Safonova I. Y., Phedorin M. A., Bortnikova S. B. // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2012. Vol. 331–332. P. 194–206.
- 13 Bogush A. A., Leonova G. A., Krivonogov S. K., Bobrov V. A., Tikhova V. D., Kondratyeva L. M., Kuzmina A. E., Maltsev A. E. // *Proc. Earth and Planetary Sci. Elsevier.* 2013. No. 7. P. 81–84.
- 14 Леонова Г. А., Бобров В. А., Богуш А. А., Мальцев А. Е. // *Наука в России.* 2014. № 1. С. 28–35.
- 15 Лиштван И. И., Лопатко М. З. Использование сапропеля в народном хозяйстве. Минск: Наука и техника, 1976. С. 5–13.
- 16 Плаксин Г. В., Кривонос О. И. // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. L1, № 4. С. 140–147.
- 17 Топачевский И. В. // *Геология и полезные ископаемые Мирового океана.* 2011. № 11. С. 66–72.
- 18 Пат. 2336253 РФ, 2008.
- 19 Пат. 2414430 РФ, 2011.
- 20 Пат. 2414961 РФ, 2011.
- 21 Пат. 2428195 РФ, 2011.
- 22 Гранина Л. З., Каллендер Е., Ломоносов И. С., Мац В. Д., Голобокова Л. П. // *Геология и геофизика.* 2001. Т. 42, № 1–2. С. 362–367.
- 23 Погодаева Т. В., Земская Т. И., Голобокова Л. П., Хлыстов О. М., Минами Х., Сакагами Х. // *Геология и геофизика.* 2007. Т. 48, № 11. С. 1144–1160.
- 24 Мизандронцев И. Б. // *Динамика байкальской впадины.* Новосибирск: Наука, 1975. С. 203–230.
- 25 Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 227 с.
- 26 Пушкина З. В., Степанец М. И., Черкасова Е. В. // *Литология и полезные ископаемые.* 1977. № 3. С. 3–16.
- 27 Бруевич С. В. Проблемы химии моря. М.: Наука, 1978. 335 с.
- 28 Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (транс-океанский профиль). М.: Наука, 1980. 288 с.
- 29 Гурский Ю. Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук Москва, 2004. 332 с.
- 30 Брезгунов В. С., Ферронский В. И. // *Водн. ресурсы.* 2010. Т. 37, № 6. С. 700–708.
- 31 Гранина Л. З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск: Гео, 2008. 156 с.
- 32 Погодаева Т. В. Поровые воды донных отложений оз. Байкал в районах накопления и разгрузки углеводородов: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Иркутск, 2008. 24 с.
- 33 Леонова Г. А., Богуш А. А., Кривоногов С. К., Тихова В. Д., Кондратьева Л. М., Росляков Н. А., Мальцев А. Е., Бобров В. А. // *Материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. "Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде".* 4–8 октября, 2012 г. Семипалатинск, 2012. Т. 1. С. 46–54.
- 34 Krivonogov S. K., Takahara H., Yamamuro M., Preis Yu. I., Khazina I. V., Khazin L. B., Safonova I. Yu., Ignatova N. V. // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2012. Vol. 331–332. P. 177–193.
- 35 Govindaraju K. // *Geostand. Newsletter.* 1994. No. 18. P. 1–158.
- 36 Ярошевский А. А. // *Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых* / Под ред. А. П. Соловова. М.: Недра, 1990. С. 7–14.
- 37 Перельман А. И. Геохимия. М.: Наука, 1979. 380 с.
- 38 Ball J. W., Nordstrom D. K. *User's Manual for WATERQ4F, Withrevised Thermodynamic Date Base and Rest Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters.* California: MenloPark, 1991. 189 p.
- 39 Li Yuan-Hui // *Geochim Cosmochim. Acta.* 1991. Vol. 55. P. 3223–3240.
- 40 Романкевич Е. А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
- 41 Богуш А. А., Леонова Г. А., Бобров В. А., Кузьмина А. Е., Кривоногов С. К., Аношин Г. Н., Тихова В. Д. // *Материалы XIX Междунар. науч. конф. по морской геологии.* М.: Геос, 2011. Т. IV. С. 19–22.
- 42 Оболкин В. А., Кобелева Н. А., Ходжер Т. В., Колмогоров Ю. П. // *Оптика атмосферы и океана.* 2004. Т. 17, № 5–6. С. 414–417.
- 43 Воронин В. И. Биоиндикация крупномасштабных техногенных повреждений лесов Восточной Сибири: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Красноярск, 2005. 46 с.