

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГОЛОЦЕНОВОМ РАЗРЕЗЕ САПРОПЕЛЯ ОЗЕРА ОЧКИ (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Г.А. Леонова¹, В.А. Бобров¹, М.А. Климин², Т.А. Копотева², С.К. Кривоногов¹

*1– Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. Коптюга, 3,
Россия;*

2– Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул. Ким-Ю-Чена 65, Россия;

Рассмотрен вещественный состав органогенной компоненты голоценового разреза сапропеля оз. Очки, сложенный автохтонным и аллохтонным веществом. Показано, что на протяжении всего голоцена автохтонным источником органического вещества сапропеля являлся планктон. На основе нейтронно-активационного анализа установлен тип распределения редкоземельных элементов (лантаноиды) в сапропеле, схожий с таковым в древних глинистых сланцах (NASC, PAAS).

сапропель, лантаноиды, зольность, коэффициенты обогащения

RARE-EARTH ELEMENTS IN THE HOLOCENE SECTION OF THE OCHKI LAKE SAPROPEL (SOUTHERN PRIBAIKALIE)

G.A. Leonova, V.A. Bobrov, M.A. Klimin, T.A. Kopoteva, S.K. Krivonogov

The article considers the material composition of organogenic component of the Holocene section sapropel in Ochki Lake. It consists of autochthonous and allochthonous matter. It is shown that plankton has been an autochthonous source of the sapropel organic matter throughout the Holocene. Neutron activation analysis has established the type of the rare-earth elements (lanthanides) distribution in sapropel similar to those in ancient clay slates (NASC, PAAS).

sapropel, lanthanides, ash content, enrichment factors (EF)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в органогенных осадках озер сибирского региона мало изучены. В более ранних наших публикациях [4, 5] РЗЭ использовались для оценки терригенной и биогенной зольности верхних горизонтов сапропелей и сапропелеобразующего материала (планктон, макрофиты), а также долевых вкладов микроэлементов ($Me_{\text{био}}$ и $Me_{\text{тер}}$) в донные осадки. Основная цель данной работы – исследование распределения РЗЭ по всей глубине голоценового разреза сапропеля оз. Очки.

Озеро расположено на юго-восточном побережье оз. Байкал в правобережной части р. Выдриной (рис. 1) в понижении рельефа ледниковой моренной возвышенности у подножия хр. Хамар-Дабан. По составу главных ионов вода оз. Очки отнесена к сульфатному классу группе кальция [1], ультрапресная (3,5 мг/л), рН 5,5. Она близка к составу атмосферных осадков байкальского региона, так как формируется в основном за счет дождевых и талых вод с низкой минерализацией (2,5–8,0 мг/л) и невысоким рН [7]. Поскольку озеро находится в зоне сочленения тектонических нарушений, возможно поступление в него холодных азотных и метановых подземных вод [2]. В соседнем понижении рельефа расположено верховое болото Выдринское, «минеральное питание» которого осуществлялось атмосферным аэрозолем.

В 2008 г. в центральной части оз. Очки вибрационным методом поршневым пробоотборником пробурена скважина глубиной 3,4 м (координаты 51°29'56" с. ш., 104°52'78" в. д.). Органо-минеральные осадки озера мощностью 3,2 м представлены слоистой толщей из органики с незначительной примесью тонкого песка и алеврита и прослоек слабо разложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов. Возраст горизонта 306 см по данным радиоуглеродного метода определен Л. А. Орловой в 10760±160 лет.



Рис. 1. Местоположение оз. Очки и точек отбора снеговых проб [3]. (С-1 и С-2 – район Южной Котловины, С-7 – район дельты р. Селенга).

Основным источником автохтонного органического вещества (ОВ) в современном биоценозе оз. Очки является планктон. В летнее время при максимальном прогреве воды (27 °С) основу биомассы составляет зоопланктон (доминирующий вид *Holopedium gibberum* Zaddach – 81 %). Осенью при снижении температуры воды до 11 °С резкое увеличение биомассы дают колониальные золотистые водоросли *Dinobryon cylindricum* O. E. Imhof. Кроме того, в озеро привносится аллохтонное ОВ – остатки зеленых и сфагновых мхов. Биостратификация керна сапропеля (рис. 2) показывает процентное соотношение остатков планктона (автохтонный источник ОВ), зеленых и сфагновых мхов (аллохтонный источник ОВ).

Долевое (%) распределение содержаний остатков фито- и зоопланктона до горизонта 190 см равномерное и варьирует в пределах 50–90 %, ниже по керну в горизонте 190–200 см отмечен их минимум (30 %) и снова увеличение до 40–60 % вплоть до горизонта 305 см. Распределение остатков зеленых мхов до горизонта 165 см равномерное и варьирует в пределах 10–30 %, но в интервале керна 165–180 см резко падает до 5 %; до горизонта 230 см остатки зеленых мхов сменяются сфагновыми (40–30 %), ниже до горизонта 300–305 см вновь появляются остатки зеленых мхов (40–15 %). В целом, данные биологического анализа показывают, что автохтонным источником ОВ в оз. Очки на протяжении 10760±160 лет был планктон.

Изменение долевого участия компонентов ОВ практически не сказывается на величине зольности: до горизонта 240 см она составляет 20–25 % (рис. 2), в интервале 260–310 см повышается до 45 %, а ниже резко увеличивается до 80–100 % исключительно за счет минеральной составляющей. Методом ИНАА и ААС в 50 образцах отдельных горизонтов сапропеля определены содержания 30 химических элементов, в том числе 10 лантаноидов.

Результаты представлены средними содержаниями элементов по группам, в которых зольность отдельных образцов выдерживалась в пределах среднего с коэффициентом вариации 10 % (табл. 1).

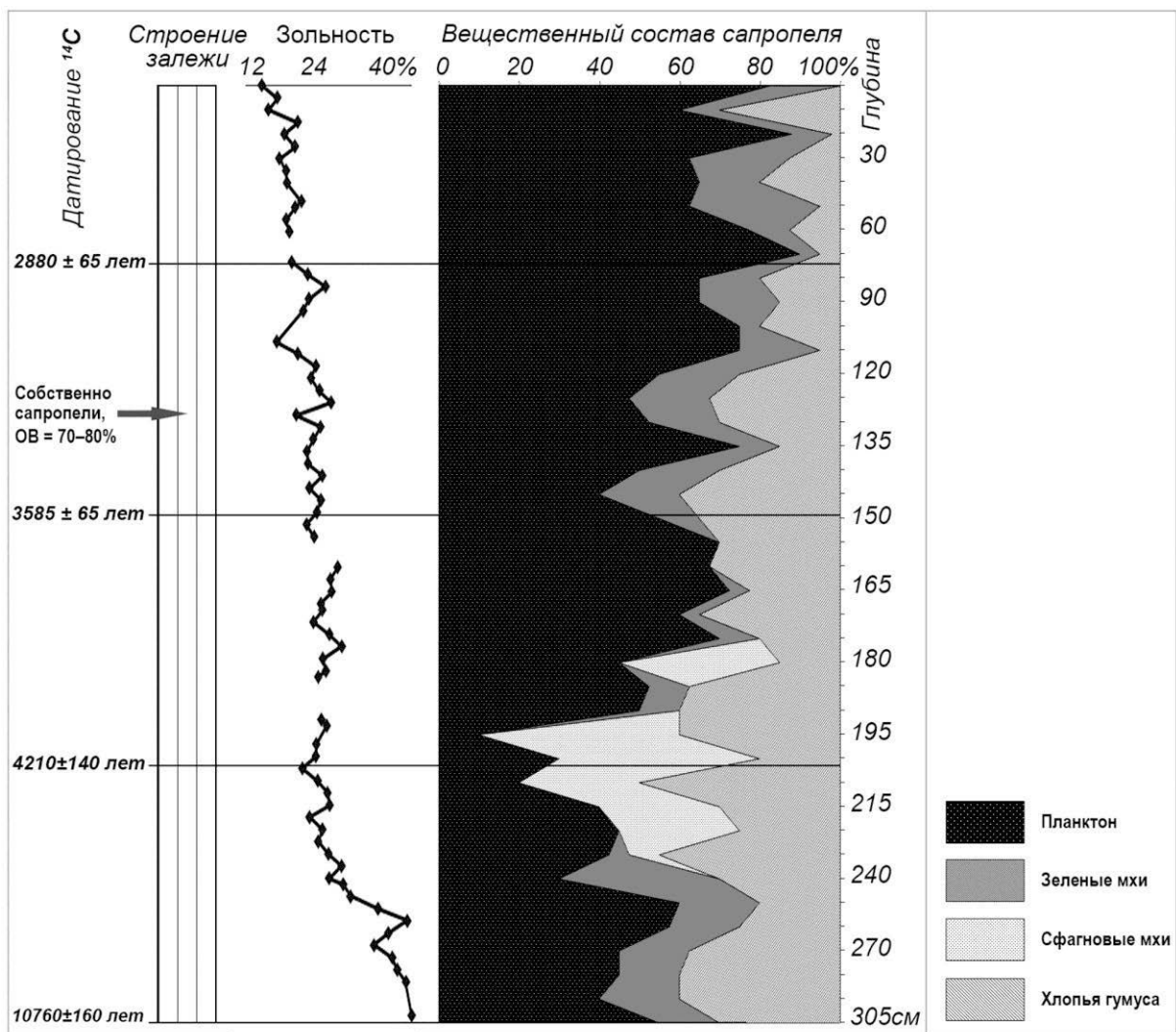


Рис. 2. Биостратификация керн сапропеля оз. Очки.

На отклонениях от среднего содержания химического элемента в группах сказывались ошибки (разброс) в значениях зольности, но в целом для ряда Al–Ni коэффициент вариации выдерживается на уровне 15–25 %. Коэффициент вариации для элементов Ag, Cd, Sb, Hg достигает 100 % и более за счет неравномерного распределения между отдельными горизонтами керн. Принято считать, что источником высоких (аномальных) содержаний в озерных осадках этих элементов являются лесные пожары [10], а сами элементы – маркерами атмосферного привноса вещества при формировании отдельных горизонтов сапропеля во времени. Нормирование по алюминию средних содержаний дает возможность получить коэффициенты обогащения (EF) по отношению к глинистому сланцу [9] по формуле [11]:

$$EF = (x_i/x_{Al})_{обр} / ,$$

где $(x_i/x_{Al})_{обр}$ – содержание i-го химического элемента и алюминия в объекте исследования; $(x_i/x_{Al})_{гл. сл}$ – содержание химического элемента и алюминия в глинистом сланце.

Таблица 1. Средние содержания породообразующих (%) и микроэлементов (мг/кг сухого вещества) в выделенных интервалах (группах) в разрезе сапропеля оз. Очки

Интервал, см	8–96	104–260	264–300	308–340	Глинистый сланец [9]
Группы	ср1	ср2	ср3	ср4	
Кол-во образцов	6	25	10	6	
Зольность, %	21,5	24,2	35,7	76	100
Al, %	1,63	1,94	3,19	5,70	8,00
Na, %	0,11	0,16	0,40	1,46	0,96
Mg, %	0,14	0,57	0,42	0,81	1,50
K, %	0,22	0,30	0,64	1,58	2,66
Ca, %	0,21	0,31	0,42	0,77	1,60
V	28,5	36,5	52,7	91,1	130
Ti	0,11	0,10	0,20	0,39	0,46
Mn	79	134	180	401	850
Fe%	0,47	0,66	1,33	2,39	4,72
Cr	34,0	34,6	44,1	86,4	90
Co	3,1	4,1	6,7	9,7	19
Ni	18,0	22,7	34,3	40,2	68
Cu	40,5	38,4	49,1	33,0	45
Zn	182	122	157	131	93
Ag	1,3	0,4	0,3	0,2	0,07
Cd	0,24	0,66	0,35	0,35	0,30
Sb	3,3	2,3	1,2	1,5	1,5
Hg	0,031	0,039	0,037	0,033	0,01
Pb	3,9	3,4	2,6	2,8	20
As	1,9	1,6	2,4	1,7	13

Для щелочных (K) и щелочноземельных (Mg, Ca) элементов EF не превышают 1,0, для V, Ti и Co практически равны 1,0. Для Cr и Ni несколько выше 1,0, но не более, чем в 2 раза. Значительно выше EF для Cu и Zn, систематически возрастают к верхней группе до 4,4 для Cu и 9,6 для Zn. Высокие значения EF (до 10 для Hg, Sb, Cd и 90 для Ag), тем не менее, отличаются большим разбросом между рядами (рис. 3).

РЗЭ (лантаноиды) дают более надежную информацию об источнике минерального вещества. Нормализованные по хондриту значения, сопоставленные с хондритовым содержанием иттербия в каждом образце, позволяют устанавливать тип нормированного спектра лантаноидов для различных образцов независимо от абсолютных значений в них лантаноидов. Результаты ИНАА представлены средними содержаниями по группам, в которых зольность отдельных образцов выдерживалась в пределах среднего с коэффициентом вариации 10 % (табл. 2, рис. 4). Тип нормированного по хондриту спектра принято оценивать отношением La_h/Yb_h и значением европиевого минимума Eu/Eu^* . По этим параметрам спектры группы ср2, ср3, ср4 очень близки между собой и однотипны со спектрами палеозойских глинистых сланцев Европы (ES) и Северной Америки (NASC), а также постархейским глинистым сланцам Австралии (PAAS) [6]. Расхождение спектров между нашими данными и признанными стандартами С.Р. Тейлора и С. М. Мак-Леннана [6]

вполне можно сгладить за счет точности определения методом ИНАА отдельных лантаноидов не выше 10–15 %. При такой точности решающей становится емкость выборки, иными словами, количество анализируемых образцов в ней. С этих позиций группа ср. 2 наиболее представительна.

Таблица 2. Средние нормированные на хондрит [8] значения лантаноидов в группах

Интервал, см	Возраст, тыс. лет	Группы	Кол-во обр.	Зольн., %	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Yb	Lu	$\frac{Eu}{Eu^*}$
06–96	0,1–3,0	ср.1	6	21,5	9,7	7,2	3,9	3,1	1,8	2,5	1,9	1,9	1,0	1,0	0,64
102–260	3,0–7,7	ср.2	25	24,2	8,6	6,5	3,5	2,6	1,6	2,2	1,9	1,4	1,0	0,9	0,68
262–300	7,7–10,8	ср.3	10	35,7	8,1	6,3	3,3	2,3	1,6	2,0	1,7	1,2	1,0	0,9	0,74
308–332	10,8–12,0	ср.4	6	76	7,9	6,0	3,5	2,3	1,5	2,0	1,5	1,2	1,0	1,0	0,71
336–344	12,5	глина	3	98	4,9	4,0	2,4	1,6	0,9	1,2	0,9	0,9	1,0	0,9	0,66

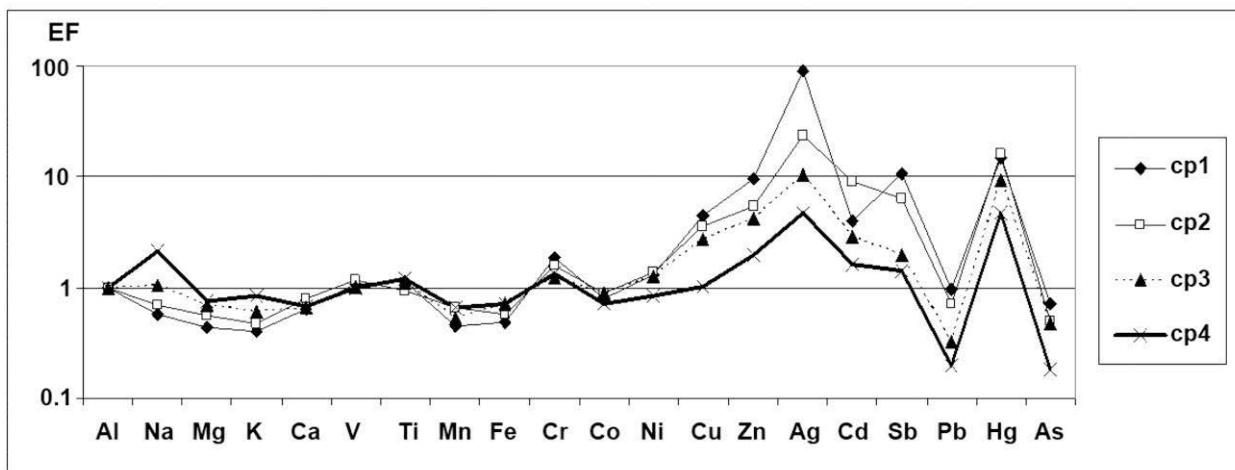


Рис. 3. Коэффициенты обогащения (EF) для средних значений элементов в группах сапропелевых слоев оз. Очки.

Таким образом, спектр распределения лантаноидов можно считать постоянным для минеральной компоненты голоценового разреза оз. Очки, характерного также и для эолового материала современного аэрозоля (рис. 5).

Выпадение эолового материала на земную поверхность осуществляется вымыванием дождем и снегом. В зимний период спектр лантаноидов может быть более стабильным (см. рис. 5), вклад в минеральную часть сапропеля может превысить прямой атмосферный привнос за счет поступления снеговых вод с берегового обрамления озера. Именно этот фактор стал определяющим в накоплении минерального вещества в 3,2-метровом слое сапропеля. По подсчету, накопление минерального вещества в слое сапропеля 323 см, датированном 11140 лет, составило $10,9 \text{ г/см}^2$, а накопление ОВ – $18,2 \text{ г/см}^2$. Для сравнения: накопление минерального вещества в торфянике Выдринского верхового болота, датированном 11260 лет (0–446 см), за счет «прямого» атмосферного питания составил $3,1 \text{ г/см}^2$ минерального вещества, а накопление ОВ – 48 г/см^2 .

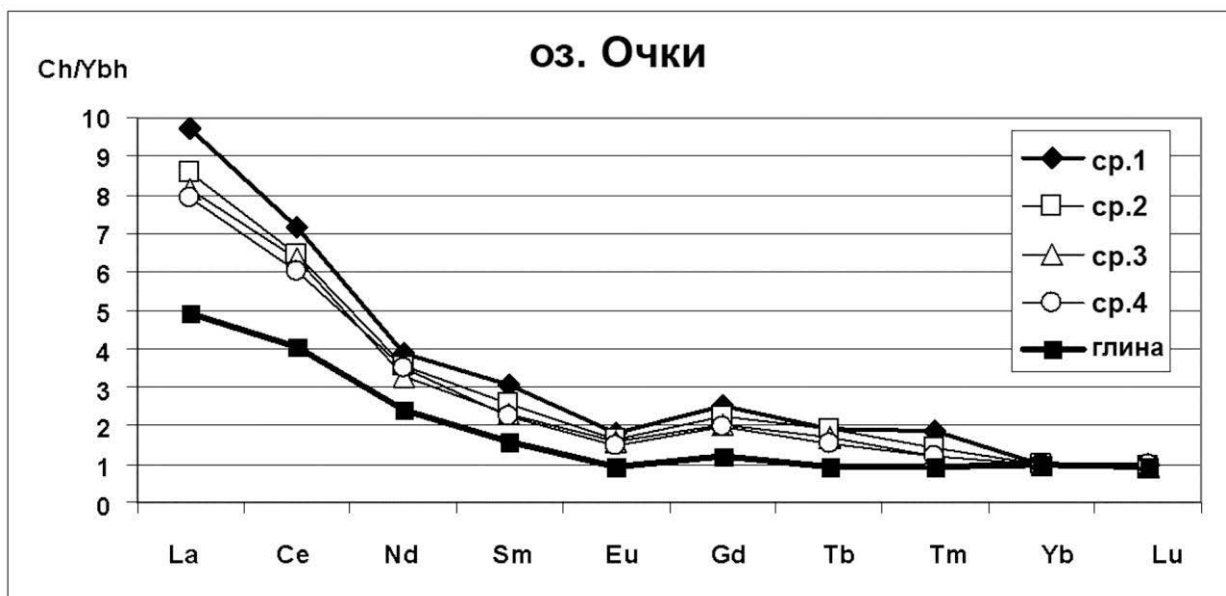


Рис. 4. Относительное распределение нормализованных по хондриту [8] и иттербию средних содержаний лантаноидов по группам слоев сапропеля оз. Очки.

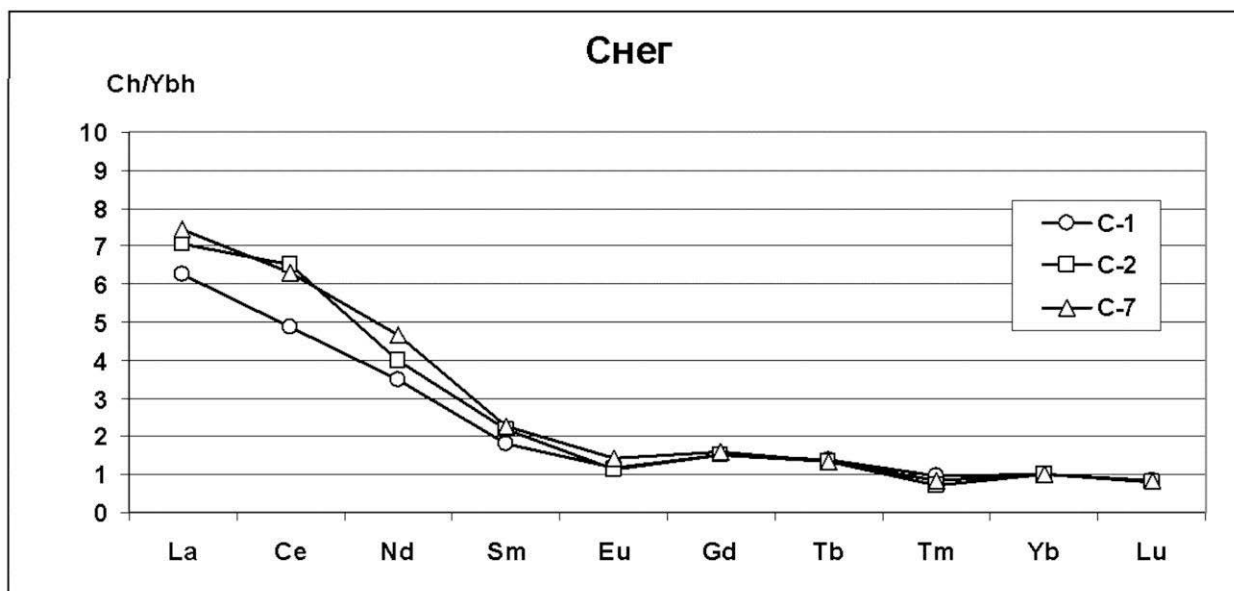


Рис. 5. Относительное распределение нормализованных по хондриту [8] и иттербию средних содержаний лантаноидов в снеговых пробах юго-восточной акватории Байкала [3].

Итак, за весь голоценовый период во всей толще сапропеля накопилось 11 г/см^2 минерального и 18 г/см^2 органического вещества. Непосредственно атмосферный вклад минерального вещества в составе сапропеля оз. Очки принимается нами равным $2,4 \text{ г/см}^2$, что соответствует кумулятивному накоплению минерального вещества в 4,3-метровом керне торфяника верхового Выдринского болота.

«Тейлоровский спектр» лантаноидов глинистых сланцев и РЗЭ сапропеля оз. Очки однотипны, более того, выдерживаются в разрезе в течение всего голоцена и не подвергаются фракционированию в процессе захоронения в органо-минеральном осадке оз. Очки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О.А. Химический анализ вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1954. 202 с.
2. Атлас Байкала / Под ред. Г.И. Галазия. М.: Роскартография, 1993. 160 с.
3. Бобров В.А., Ходжер Т.В., Градина Л.З. и др. Редкоземельные элементы в эоловой и речной взвеси в регионе озера Байкал // Геология и геофизика, 2001. Т. 42. № 1–2. С. 267–277.
4. Леонова Г.А., Бобров В.А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Академическое изд-во «Гео», 2012. 314 с.
5. Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В. и др. Биогенный вклад микроэлементов в органическое вещество современных озерных сапропелей (на примере оз. Кирек) // Литология и полезные ископаемые, 2011. № 2. С. 115–131.
6. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
7. Ходжер Т.В. Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. д-ра геогр. наук. М., 2005. 44 с.
8. Bounton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies // Rare earth element geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. P. 63–114.
9. Li Yuan-hui. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochimistry et Cosmochemistry Acta, 1991. V. 55. P. 3223–3240.
10. Shcherbov B.L., Lazareva E.V. Migration factors of radionuclides and heavy metals during forest fires in Siberia // Advance in Environmental Research, 2010. V. 4. P. 99–120.
11. Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers Ya. D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // Earth and Planetary Science Letter, 1996. V. 145. P. 1–7.