

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМ. В.С. СОБОЛЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**Мальцев Антон Евгеньевич**

**ГЕОХИМИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ РАЗРЕЗОВ САПРОПЕЛЕЙ МАЛЫХ ОЗЕР  
ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ И ВОСТОЧНОГО ПРИБАЙКАЛЬЯ**

25.00.09 — геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель  
д.г.-м.н., Г.А. Леонова

Новосибирск — 2017

## Содержание

Введение	4
Глава 1. Современное состояние геохимической изученности сапропелевых отложений малых озер России и Сибирского региона	
1.1. Определение понятия «сапропель», характерные свойства и скорости накопления озерных сапропелей	11
1.2. Изучение сапропелей и их классификация. Краткие исторические сведения	16
1.3. Современное состояние геохимической изученности голоценовых разрезов сапропелевых отложений малых озер	23
1.4. Современное состояние изученности геохимии раннего диагенеза озерных сапропелевых отложений	27
Глава 2. Методы исследования	
2.1. Отбор и подготовка проб воды, донных отложений и биообъектов	30
2.2. Аналитические методы	32
Глава 3. Объекты исследования	
3.1. Основные характеристики озер и их местоположение. Природно-геологические особенности водосборных бассейнов исследуемых озер	43
3.2. Химический состав воды и зональные особенности гидрохимического состояния исследуемых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья	51
Глава 4. Биогеохимические особенности органического вещества сапропелей макрофитного и планктонного генезиса	
4.1. Продукционные типы озерных экосистем и современные источники поставки органического вещества в сапропелевые отложения исследуемых озер	64
4.2. Сапропели макрофитного и планктонного генезиса	70
4.3. Типы и литостратиграфия голоценовых разрезов сапропелей	75
4.4. Геохимические особенности распределения органического вещества и основных биогенных элементов по разрезам сапропелей	83
4.5. Основные закономерности превращения органического вещества сапропелей в раннем диагенезе	90
Выводы	98

Глава 5. Геохимические особенности зольной части сапропелей макрофитного и планктонного генезиса

5.1. Средний химический и минеральный состав зольной части сапропелей	101
5.2. Геохимия карбонатных сапропелей юга Западной Сибири и механизмы хемогенного осаждения карбонатов	111
5.3. Особенности обогащения химическими элементами сапропелей разного генезиса — макрофитного и планктонного	124
5.4. Геохимическая специфика макрофитогенных и планктоногенных сапропелей	127
5.5. Формы нахождения элементов в карбонатных и бескарбонатных сапропелях	135
Выводы	142

Глава 6. Аутигенное минералообразование в раннем диагенезе озерных сапропелей

6.1. Особенности распределения и формы нахождения Fe в сапропелях	144
6.2. Особенности бактериальной сульфатредукции в сапропелях малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья	149
6.3. Различия в геохимии Mn в карбонатных и бескарбонатных сапропелях. Образование родохрозита	157
6.4. Геохимия Ba в раннем диагенезе озерных отложений и образование барита	162
Выводы	165

Заключение	167
Список сокращений и условных обозначений	171
Список литературы	172
Приложения	193

## Введение

**Актуальность работы.** Комплексные геохимические исследования непрерывных кернов донных осадков, полученных в результате бурения дна озер до подстилающих пород, позволяют выделить однородные интервалы и границы изменения условий седиментации за весь период голоцена, ассоциации химических элементов и основные закономерности их дифференциации в толще осадков на стадии раннего диагенеза. Наиболее перспективными объектами для подобных исследований во всем мире признаны малые озера, отложения которых накапливались в течение голоцена. В исследуемых регионах умеренного климата и увлажнения (юг Западной Сибири и Восточное Прибайкалье) были выбраны озера с органогенным типом осадконакопления. Для таких озер характерны высокие скорости накопления осадков, органогенные отложения (сапропели) хорошо отражают биогеохимические процессы, содержат много палеонтологического материала для целей биостратификации и хорошо датируются радиоуглеродным методом.

Накопление сапропелевых отложений является характерной чертой малых озер умеренных широт [Курзо и др., 2012; Топачевский, 2011 и др.], в том числе юга Западной Сибири, где физико-географические условия благоприятны для сапропелеобразования [Курортные ресурсы..., 1982]. Гористый рельеф Прибайкалья обуславливает преимущественное минеральное осадконакопление в озерах, а условия для накопления органических осадков существуют, в частности, в озерах конечноморенных возвышенностей, образованных плейстоценовыми ледниками на юго-восточном побережье Байкала [Кривоногов, 2010].

Существует не так много обобщающих работ по исследованию полных голоценовых разрезов донных осадков малых озер, и в частности, работа А.В. Масленниковой с соавторами, посвященная палеоэкологии и геохимии озерной седиментации голоцена Урала [Масленникова и др., 2014]. Известны работы В.Н. Меленевского с соавторами по трансформации органического вещества в стратифицированных голоценовых разрезах сапропелевых отложений малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья [Меленевский и др., 2011, 2015]. Большое количество работ посвящено палеореконструкциям по донным отложениям малых озер Южной Сибири [Безрукова и др., 2008, 2011; Shichi et al., 2009; Tarasov et al., 2009; Krivonogov et al., 2012 а, б; Kostrova et al., 2012; Fedotov et al., 2012; Muller et al., 2014 и др.]. Однако, большинство работ по геохимии донных осадков малых озер выполнены по неполным разрезам (кернах длиной до 100 см) [Даувальтер, 1998, 2012; Страховенко, 2011, 2014, 2016; Титова, Кокрятская, 2014; Манасыпов, 2013; Восель, 2015; Восель и др., 2015; Manasyrov et al., 2015 и др.]. Такие исследования дают представление о минеральном и элементном составе



осадков, геохимии отдельных элементов и формах их нахождения, загрязнении озерных отложений тяжелыми металлами и техногенными радионуклидами, но не позволяют в полной мере судить об условиях осадконакопления за весь исторический период, источниках и генезисе органического вещества (ОВ), процессах его преобразования в диагенезе.

Актуальность диссертационной работы определяется необходимостью детального изучения геохимии и особенностей диагенетического преобразования богатых органикой сапропелевых отложений малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья. Значимость и необходимость работы обусловлена недостаточной изученностью источников поставки автохтонного и аллохтонного органического вещества в озерные осадки, биостратификации полных разрезов сапропелевых отложений, дающей представление о генезисе захороненного (фоссилизированного) ОВ, интенсивности микробной деструкции и трансформации ОВ, метаморфизации поровых вод на стадии раннего диагенеза. Это ставит проблему геохимических и биогеохимических исследований озерных сапропелей в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и практическом аспектах.

**Объектом исследования** являются малые озера юга Западной Сибири (Минзелинское, Большие Тороки, Иткуль) и Восточного Прибайкалья (Духовое, Котокель, Очки).

**Предметом исследования** являются керны донных отложений с ненарушенной стратификацией, полученные в результате бурения дна озер до подстилающих пород: Иткуль (1,6 м), Большие Тороки (1,8 м), Минзелинское (5 м), Очки (4,5 м), Духовое (7 м), Котокель (14,5 м), озерные и поровые воды, продуценты органического вещества.

**Цель работы** — установить закономерности постседиментационного преобразования органического и минерального вещества сапропелевых отложений малых озер в раннем диагенезе на основе комплексного геохимического исследования полных голоценовых разрезов с ненарушенной стратификацией.

**Задачи исследования:**

1. Определить источники поступления и генезис захороненного органического вещества.
2. Изучить трансформацию органической компоненты осадка при участии микроорганизмов.
3. Исследовать элементный и минеральный состав сапропелей.
4. Изучить особенности трансформации химического состава поровых вод в результате процессов микробной сульфатредукции.
5. Установить особенности формирования аутигенных минералов и выявить формы нахождения Fe и S.

**Научная новизна.** Научной новизной данной работы является ряд факторов:

1. Впервые для типовых малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья детально изучена геохимия полных голоценовых разрезов сапропелей с ненарушенной стратификацией.

2. Впервые установлены источники поступления и генезис современного и захороненного органического вещества сапропелей по данным биологического анализа (биостратификация).
3. Установлено, что в типовых макрофитных озерах (по классификации Покровской А.А.) юга Западной Сибири формируются карбонатные минерально-органические сапропели, а в типовых фитопланктонных озерах Прибайкалья — бескарбонатные органо-минеральные и органические сапропели.
4. Впервые в малых сапропелевых озерах исследуемых регионов детально изучены процессы раннего диагенеза: трансформация органического вещества, механизмы бактериальной сульфатредукции, метаморфизация состава поровых вод и образование аутигенных минералов.

**Практическая значимость.** Полученные результаты исследований могут стать фундаментом для дальнейшего геохимического изучения и освоения сапропелевых месторождений, позволят определить возможные направления рационального использования сапропелей в народном хозяйстве. Выявленное обогащение сапропелей исследованных озер микроэлементами дает основание рекомендовать их для применения их в сельском хозяйстве.

**Защищаемые положения:**

1. На протяжении голоцена в исследованных озерах юга Западной Сибири формируются сапропели макрофитного генезиса (источник органического вещества — высшая водная растительность), а в озерах Восточного Прибайкалья формируются богатые N сапропели планктонного генезиса (источник органического вещества — фито- и зоопланктон). Органическое вещество сапропелей подвержено глубоким процессам трансформации (при непосредственном участии микроорганизмов) уже в самых верхних интервалах осадка и существенно отличается по химическому составу от органического вещества продуцентов. Преобразуясь, органическое вещество сапропелей теряет лобильные, легкогидролизующие компоненты представленные  $(C, P, N)_{орг}$ , которые накапливаются в жидкой фазе осадка, существенно меняя химический состав поровых вод.

2. Геохимической особенностью органо-минеральных сапропелей юга Западной Сибири является высокое содержание Ca в составе аутигенных карбонатов (представленных низко- и высокомагнезиальным кальцитом) и арагонита, что определяет геохимическое поведение ряда элементов, таких как Sr, Mg и Mn. Геохимической особенностью органических сапропелей Восточного Прибайкалья является низкое содержание Ca, на фоне высоких значений биогенного (аморфного) Si в составе створок диатомовых водорослей.

3. Для сапропелей исследованных озер характерна развитая стадия восстановительного диагенеза, в ходе которого происходит значительная перестройка минерального комплекса

осадка, трансформация химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов, прежде всего пирита. Интенсивность бактериальной сульфатредукции в сапропелях озер юга Западной Сибири существенно выше, чем в озерах Восточного Прибайкалья, что обусловлено рядом факторов: количеством сульфат-иона в поровых водах, численностью сульфатредуцирующих бактерий и степенью доступности органического вещества.

**Фактический материал и методы исследования.** В основу диссертационной работы положены материалы, полученные автором лично при проведении экспедиционных работ в составе отрядов ИГМ СО РАН на территории юга Западной Сибири и совместно с сотрудниками ИГХ СО РАН в Восточном Прибайкалье. Автор принимал непосредственное участие в бурении скважин в озерах Минзелинское, Большие Тороки, Иткуль и Котокель в экспедициях 2011–2013 г.г. под руководством д.г.-м.н. С.К. Кривоногова, разгрузке кернов и герметичной их упаковке, определении Eh и pH озерной воды и донных осадков в керне. В лабораторных условиях автором проведено описание вещественного состава и литостратиграфии одиннадцати кернов, подготовка образцов донных осадков к химическим анализам, определение в них влажности, плотности и карбонатов. Количество изученных проб: донных осадков — 200, биологических объектов — 56, озерных вод — 25, поровых вод — 70. Содержание карбонатов определено в 186 образцах донных осадков, минеральный состав — в 25, элементный состав органического вещества (C, H, N, S) — в 83.

Количественное определение содержания химических элементов в озерных и поровых водах, донных осадках и биообъектах было выполнено комплексом современных высокочувствительных методов анализа. Базовым аналитическим методом являлась атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) (лаборатория геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН, аналитики — В.Н. Ильина, к.х.н. Ж.О. Бадмаева, Н.В. Андросова). Отдельные образцы донных осадков проанализированы методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС) в АЦ ИГМ СО РАН (аналитики — к.х.н. И.В. Николаева, к.х.н. С.В. Палесский, С.Ф. Нечепуренко), рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения ускорителя ВЭПП-3 (РФА-СИ) в Институте ядерной физики СО РАН (аналитик — к.г.-м.н. В.А. Бобров, И.С. Кириченко). Минеральный состав осадков исследован рентгеноструктурным анализом на рентгеновском дифрактометре «ARL X'TRA». (лаборатория геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата ИГМ СО РАН, аналитик — Л.В. Мирошниченко). Часть проб биологических объектов и донных осадков изучались на сканирующем электронном микроскопе (TESCAN MIRA 3 LMU) с энергодисперсионной приставкой для микроанализа. Гидрохимический анализ озерных и поровых вод (титриметрический, турбиметрический, фотометрический методы) выполнен в

Лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «ВЕРХНЕОБЬРЕГИОНВОДХОЗ» (аналитики — Т.М. Булычева, Г.Н. Кривопалова) и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием в Лимнологическом институте СО РАН (аналитики — И.В. Томберг, Н.П. Сезько, И.Н. Доля). Возраст сапропелевых толщ продатирован радиоуглеродным методом ( $C^{14}$ ) и методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС  $^{14}C$ ) в лаборатории «Геохронология кайнозоя» ЦКП СО РАН (аналитики к.г.-м.н. Орлова Л.А., к.х.н. Пархомчук Е.В., Петрожицкий А.В.). Элементный анализ органического вещества (C, H, N, S) в кернах выполнен в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН (аналитик — к.х.н. В.Д. Тихова). Микробиологические исследования (определение численности и послойное распределение различных физиологических групп аэробных и анаэробных микроорганизмов в кернах донных осадков) проведены в Институте водных и экологических проблем ДВО РАН д.б.н. Л.М.Кондратьевой и в Лимнологическом институте СО РАН к.б.н. М.Ю. Суловой.

Все аналитические исследования проведены в аккредитованных лабораториях, с применением аттестованных методик и стандартных образцов сравнения. Внутренний контроль качества измерений показал удовлетворительную сходимость результатов.

**Достоверность защищаемых положений** обеспечена статистически значимым количеством проб донных осадков, современной методикой их отбора и пробоподготовки, применением комплекса высокочувствительных аналитических методов, использованием современного программного обеспечения, глубиной проработки полученного материала и литературы по теме исследований, а также апробацией результатов исследований на российских и зарубежных конференциях.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на 14 Международных и Всероссийских конференциях, школах-семинарах: XIX, XX, XXI Международных научных конференциях (Школах) по морской геологии «Геология морей и океанов» (Москва, 2011, 2013, 2015), Всероссийском совещании, посвященном 95-летию со дня рождения академика Л. В. Таусона «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2012), Международной конференции «The 6th International Siberian Early Career GeoScientists Conference» (Новосибирск, 2012), II Всероссийской молодежной научной конференции «Геология Забайкалья» (Улан-Удэ, 2012), Всероссийской научно-практической конференции «Биологические системы: устойчивость, принципы и механизмы функционирования» (Нижний Тагил, 2012), Международной молодежной школе-семинар «Геохимия живого вещества» (Томск, 2013), Goldschmidt 2013 (Florence, Italy, 2013), VII Всероссийском литологическом совещании «Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории» (Новосибирск, 2013), VIII

Всероссийском литологическом совещании «Эволюция осадочных процессов в истории Земли» (Москва, 2015), Российском совещании с международным участием «Геохимия литогенеза» (Сыктывкар, 2014), Всероссийской научной конференции «Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах» (Новосибирск, 2014), Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидроэкологии Евразии» (Томск, 2015), IX и X Международных биогеохимических школах (Барнаул, 2015; Москва, 2017), Всероссийской конференции «Водные экосистемы Сибири и перспективы их использования» (Томск, 2015), Минералогическом семинаре с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Сыктывкар, 2016), VI Всероссийском симпозиуме «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (Барнаул, 2017), Международной конференции «Западно-Сибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее» (Ханты-Мансийск, 2017 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 2017).

Основное содержание и научные положения по диссертации изложены в статьях и тезисах докладов, в том числе 7 статей (из них 5 под первым авторством) опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

**Объем и структура работы.** Диссертация объемом 199 страниц состоит из введения, обзора литературы (1 глава), методов исследования (2 глава), объектов исследования (3 глава), результатов и их обсуждения (главы 4, 5, 6), заключения, списка литературы и приложения. Работа имеет 72 рисунка и 32 таблицы. Список литературы содержит 304 источника, из которых 55 на иностранных языках.

**Личный вклад.** Диссертационная работа является самостоятельно выполненным научным исследованием. Автор лично участвовал в экспедиционных работах по бурению скважин в малых озерах юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья в 2011–2013 гг. и получении кернов озерных отложений. Автор самостоятельно провел пробоподготовку полевого материала, комплекс работ по определению влажности, зольности, плотности, количественного содержания карбонатов в кернах осадков, отжиму поровых вод. Автором лично проведена статистическая обработка данных, дана интерпретация полученных результатов и сформулированы защищаемые положения.

Диссертационная работа выполнялась в рамках реализации проекта РФФИ «Диagenез озерно-болотных отложений подгорно-равнинной полосы южно-байкальского побережья и лесостепной зоны Западной Сибири» (проект №11-05-00655) и Междисциплинарного

интеграционного проекта СО РАН «Условия формирования, закономерности размещения и рациональное природопользование сапропелей Сибири» (проект № 125).

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю д.г.-м.н. Г.А. Леоновой за методическую помощь и ценные советы на всем протяжении выполнения работы и заведующему лабораторией д.г.-м.н. С.М. Жмодику, в которой были выполнены исследования. Особая благодарность — д.г.-м.н. С.К. Кривоногову за обучение методам вибрационного бурения озерных отложений. Большую поддержку в методическом плане и аналитических работах оказали автору к.г.-м.н. В.А. Бобров (РФА-СИ) и к.ф.-м.н. В.Н. Меленевский (метод пиролиза). Искренняя благодарность к.г.-м.н. Е.В. Лазаревой за сотрудничество в исследовании вещественного состава образцов озерных сапропелей на электронном микроскопе, к.г.-м.н. А.А. Богуш — за изучении форм нахождения химических элементов в озерных и поровых водах и механизмов аутигенного минералообразования, Л.В. Мирошниченко — за исследование минерального состава донных отложений, д.б.н. Л.М. Кондратьевой — за микробиологические исследования, к.б.н. Т.А. Копотевой — за комплексный биологический анализ. На заключительных этапах работы весьма полезными были советы и обсуждение полученных результатов д.г.-м.н. Г.Н. Аношина, д.г.-м.н. Э.П. Солотчиной, д.г.-м.н. С.К. Коривоногова, к.г.-м.н. И.Н. Маликовой, к.г.-м.н. Ю.И. Восель, к.г.-м.н. В.А. Бычинского. Автор выражает искреннюю признательность всем коллегам аналитикам за помощь в выполнении работы — к.х.н. Ж.О. Бадмаевой, В.Н. Ильиной, Н.В. Андросовой, к.г.-м.н. М.С. Мельгунову, к.х.н. В.Д. Тиховой, к.т.н. Кармановой, Т.М. Булычевой.

## Глава 1. Современное состояние геохимической изученности сапропелевых отложений малых озер России и Сибирского региона

### 1.1. Определение понятия «сапропель», характерные свойства и скорости накопления озерных сапропелей

Сапропель (от греч. *sapros* — гнилой, *pelos* — ил, «гниющий ил») — вещество преимущественно биологического происхождения. Исходным сапропелеобразующим материалом служат остатки водных организмов — планктона, бентоса, водорослей, макрофитов (*автохтонное* органическое вещество), а также поступающие с водосбора гумусовые вещества, пыльца, споры и остатки наземных растений (*аллохтонное* органическое вещество) и неорганические минеральные примеси (глина, песок). Преобразование их в сапропель происходит под воздействием биохимических, микробиологических, механических и физико-химических процессов. Благоприятные места для образования сапропеля — стоячие или застаивающиеся водоемы: озера, пруды, старицы медленно текущих рек, спокойные участки морского побережья [Потонье, 1920].

Сапропели, по определению Н.В. Кордэ, — это современные или субфоссильные, тонкоструктурные, коллоидальные отложения континентальных водоемов. Они содержат значительное количество органического вещества и оформленных остатков микроскопических водных организмов, некоторое количество неорганических компонентов биогенного происхождения и минеральных примесей приносного характера. [Кордэ, 1960].

Генетически близки сапропелям торфа, но сапропели отличаются от них более тонкой структурой. Кроме того, в отличие от торфов — биогенных гумусовых образований — первичными источниками органического вещества которых являются углеводы растений-торфообразователей, в сапропелях первичными источниками органического вещества являются жиры и белковые вещества сапропелеобразующих организмов (планктона и водорослей), что и обуславливает различие химического состава торфов и сапропелей [Кордэ, 1960]. Существуют также биогенные отложения, переходные между торфами и сапропелями — торфянистые сапропели, характерные для неглубокой зарастающей макрофитами литорали озер, и содержащие значительное количество остатков не вполне разложившейся высшей водной растительности [Potonie, 1904]. По содержанию органической и неорганической составляющих сапропели относятся к органоминеральной и органической группам донных осадков. Сапропели Н.В. Кордэ противопоставляет высокозольным озерным отложениям (глины, пески, мергели),

принимая в качестве условной границы для этого разграничения 15% содержания органического вещества [Кордэ, 1960].

Внешне сапропель выглядит как желеобразная однородная масса, консистенция которой в верхних слоях приближается к сметанообразной, а в нижних слоях становится более плотной. Отложения не имеют запаха, за исключением отдельных разновидностей с запахом сероводорода. Окраска сапропеля зависит от органического вещества и минеральных примесей. Коричневая, бурая, буро-охристая окраска обусловлена гуминовыми веществами или окисным железом; зеленая, темно-оливковая — присутствием хлорофилла и кремнекислоты; розовая — присутствием каротина; серая, темно-серая — присутствием карбонатов; голубая — примесью закисного фосфорнокислого железа или марганца [Справочник..., 1994].

Сапропель состоит из илового раствора, скелета и коллоидного комплекса. В иловый раствор входит вода и растворенные в ней вещества — минеральные соли, низкомолекулярные органические соединения, витамины и ферменты. Скелет сапропеля представляет собой неразложившиеся остатки растительного и животного происхождения, а коллоидный комплекс — сложные органические вещества, которые придают сапропелю желеобразную консистенцию [Топачевский, 2011].

Свойства сапропелей определяются тремя главными составляющими: вода, зольная часть (карбонаты, фосфаты, кремнезем, соединения железа и др.) и органические вещества сложного и неоднородного состава. Естественная влажность сапропелевых отложений составляет 84–96% (в среднем — 88,4%). Чем больше органического вещества в сапропеле, тем выше его влажность. Большая удельная поверхность сапропелей способствует развитию процессов химического взаимодействия воды с твердой фазой, что приводит к ее насыщению многими растворимыми органическими и минеральными компонентами. Поэтому химический состав водной фазы озерных отложений (иловый раствор) отличается более высокой общей минерализацией по сравнению с соответствующей озерной водой, повышенным содержанием отдельных макро- и микроэлементов [Топачевский, 2011].

Органическое вещество в сапропелях представлено битумоидами, углеводным комплексом (гемицеллюлозы и целлюлозы), гуминовыми веществами (гуминовыми кислотами, фульвокислотами), негидролизующим остатком. Содержание органического вещества в сапропелях составляет 15–95% массы сухого вещества. Разнообразие первичных источников поступления органического вещества обусловило появление осадков с различным составом органического вещества. Гуминовые кислоты являются основной группой биологически активных веществ в сапропелях, их содержание в сапропелевых осадках изменяется в больших пределах — от 4–9 до 50–60% от органического вещества. Также в составе органического вещества найдены каротины, хлорофилл, ксантофиллы, стеринны, органические кислоты,



спирты, гормоноподобные вещества, ферменты, витамины группы В (В1, В2, В6, В12), С, Е, Р и другие соединения. Количество азота в сапропелях различных типов составляет 2,7–6,0% от содержания органического вещества, 25–50% азота входит в состав аминокислот сапропелей. Содержание гемицеллюлоз — 5–8% [Топачевский, 2011].

Значительное образование сапропелей происходило в прошлые геологические эпохи. Исследование сапропелевых отложений, сформировавшихся в голоцене, показывает, что образование наиболее древних осадков в озерах (озерные глины и глинистые сапропели) датируется *субарктическим и арктическим временем*. Скорость осадконакопления колеблется от 0,1 мм/год в малых непроточных озерах до 4,3 мм/год в больших проточных озерах. Отлагались преимущественно днатомово-кремнеземистые и глинистые сапропели. В теплый, но сухой *бореальный период*, уровень воды в озерах понизился, сток уменьшился, также уменьшилась скорость накопления осадков и в озерах начала развиваться органическая жизнь и стали формироваться водорослевые органические сапропели. В теплый и влажный *атлантический период* ежегодный прирост осадков увеличился почти во всех озерах до 0,3–5,5 мм/год. В озерах, где усилился подток карбонатных вод, отлагались известковистые сапропели, в слабопроточных водоемах — водорослевые органические, в проточных озерах — глинистые сапропели. В следующий за этим засушливый *суббореальный период* уровень многих озер снизился, началось отложение цианофицичных (цианобактериальных) сапропелей в непроточных озерах и глинисто-известковистых — в проточных озерах. Некоторые мелкие водоемы заторфовывались. Скорость образования осадков снизилась (0,4–1,5 мм/год). В более влажный *субатлантический период* скорость отложения осадков вновь возросла (максимальная до 4 мм/год) и формировались органические водорослевые и торфянисто-водорослевые сапропели, а известковистые сапропели в этот период не формировались. В сильнопроточных водоемах продолжали образовываться водорослево-глинистые сапропели. Усиленно развивались торфяники, похоронившие под толщей торфа многочисленные мелкие озера. Установлено, что средний долготелный годичный прирост ила в этот период составлял в небольших озерах без притоков — 1,0 мм, в небольших озерах с притоками — 3,5 мм, в больших озерах с многочисленными притоками — 6,6 мм [Штин, 2005].

Датирование озерных отложений Сибирского региона радиоуглеродным методом (по  $^{14}\text{C}$ ), выполненное к.г.-м.н. Л.А. Орловой (ИГМ СО РАН), показало, что сапропели сформировались за длительный временной период голоцена (~12000 лет), который являлся в целом эпохой повышенного увлажнения [Krivonogov et al., 2012a; Бобров и др., 2012; Леонова, Бобров, 2012; Кривоногов и др., 2013]. Современные скорости накопления сапропелевых отложений озер Сибирского региона в XX в. оценены на основе датирования возраста верхних слоев сапропеля по изотопам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  и изменяются в пределах 2,0–4,0 мм/год [Бобров и др., 2012]. Эти

результаты сопоставимы со скоростями осадконакопления в последние 130 лет в озерах Южного Урала (1,5–4,8 мм/год), полученными также с помощью изотопов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{210}\text{Pb}$  [Удачин и др., 2009]. В этом же диапазоне изменяются скорости седиментации сапропелевых отложений Волынской области (Украина) — от 1 до 6,6 мм/год [Агроклиматический..., 1959].

Осадконакопление в озерах является направленным процессом от формирования высокозольных отложений на первых стадиях развития молодых озер к средnezольным отложениям в зрелой стадии и малоzольным — в стадии старения и умирания озер. Органическое вещество в сапропелевых осадках на протяжении того или иного исторического отрезка времени накапливается с разной интенсивностью в силу различного проявления экзо- и эндогенных факторов. Однако практически для каждого озера характерна общая тенденция — увеличение органической компоненты в вертикальном разрезе отложений к верхним современным слоям. Главной причиной этого является изменение трофности водоемов, которые могут пройти все стадии развития: от олиготрофной, через мезотрофную и эвтрофную, до дистрофной [Жуховицкая и др., 1998].

Современные озера находятся на различных трофических стадиях своей эволюции, что связано с условиями их развития, морфометрией озерных котловин и водосборных бассейнов, характером проточности и, в целом, с динамическим равновесием озерной геосистемы. Сдвиги в равновесии геосистемы вызываются, главным образом, общеклиматическими изменениями. Они приводят к изменению местных процессов денудации и сноса минеральных веществ в водоемы, изменяют внутриводоемные процессы продуцирования органического вещества, что находит отражение в скорости накопления донных отложений и соотношении в них органической и минеральной составляющих. Комплексные исследования длинных колонок донных отложений с ненарушенной стратификацией (керны бурения) и анализ изменения содержания органического вещества по глубине разреза показывают, что неоднородные климатические условия на протяжении послеледникового времени обуславливают варьирование состава и свойств формирующегося сапропеля. В определенных климатических условиях проточные озера, являясь открытыми динамическими системами, аккумулируют на дне значительное количество продуктов денудации, обогащенных минеральными веществами, поступающими с большой площади водосбора. По мере снижения проточности озер по климатическим причинам или в результате заиления возникают специфические биогеохимические барьеры в виде заросших литоральных зон и заторфованных берегов озер, что резко снижает привнос кластогенного материала с прилегающего водосбора и создает условия для более интенсивного накопления органического вещества в донных отложениях [Жуховицкая и др., 1998].

Сопоставление особенностей развития органической жизни в современных озерах с составом формирующихся осадков позволяет констатировать обусловленность группового состава органического вещества малозольного сапропеля характером и составом образующих сапропель остатков водорослей, растений и животных [Курзо, 1989]. С использованием биологического анализа (послойное определение в разрезе сапропеля сохранившихся остатков биообъектов) определяется состав главных групп организмов, доминировавших на протяжении того или иного отрезка времени, и прогнозируется содержание основных компонентов органического вещества. Это дает возможность, не прибегая к длительным химическим исследованиям, характеризовать палеоэкологическую обстановку в водоемах-органонакопителях, разделять органический сапропель на однородные по вещественному составу классы, т.е. классифицировать, давать им генетическую характеристику и называть области использования [Курзо и др., 2012].

Сапропелевые отложения издавна привлекали внимание исследователей, как с практической, так и с теоретической точек зрения. В прикладной области сапропели интересны как ценное органическое и органоминеральное сырье для различных отраслей экономики [Лопотко, 1972; Лиштван, 1976; Кирейчева и Хохлова, 1998; Алексейко и др., 2003; Штин, 2005; Плаксин, Кривонос, 2007; Топачевский и др., 2011, Кривонос, Плаксин, 2015]. Теоретический интерес к сапропелевым отложениям обусловлен предположением ряда ученых, что они дали в геологическом прошлом материал для образования углеродистых осадочных пород — черных и горючих сланцев, палеозойских матовых углей, битуминозных глинистых сланцев [Залесский, 1916, 1917, 1928; Vine and Tourtelot, 1970; Поплавко и др., 1978; Юдович, Кетрис, 1988]. Большинство ученых, поддерживающих гипотезу органического происхождения нефти, также полагают, что основным исходным веществом для ее образования служил сапропелевый планктоногенный материал палеобассейнов [Конторович, 1967; Занин и др., 2008].

Изучение сапропелевых отложений дает возможность ответить на многие фундаментальные вопросы истории четвертичного периода, а особенно самого близкого к нам отрезка времени — голоцена [Кордэ, 1960]. При решении же практических вопросов, детальное исследование физических, химических, микробиологических свойств, а также типизация и классификация сапропелей позволяет дать рекомендации по их рациональному использованию в различных отраслях экономики на региональном уровне [Козлов, 1935].

## 1.2. Изучение сапропелей и их классификация.

### Краткие исторические сведения

Начало использования человеком речных и озерных илов (сапропелей) лежит в глубокой древности. Именно в долинах больших рек — Нила, Тигра и Евфрата, отличающихся мощными разливами, возникли первые земледельческие цивилизации, которые использовали речные и озерные илы в своей сельскохозяйственной деятельности, считая их самым полезным удобрением [Морэ, 2007].

Первые литературные сведения об иловых отложениях водоемов европейской территории встречаются в работах исследователей в XIX в. согласно сводке [Штин, 2005]. Впервые в 1862 г. для обозначения озерных отложений по характеру их происхождения шведский ученый Г. Пост (Post H.) ввел два термина — «гиттия» и «дью» [Post, 1862]. Под гиттией (от швед. *gyttja* — ил) он понимал автохтонные озерные отложения, образовавшиеся из отмерших остатков микроскопических животных и растений в результате гниения или ферментации. Термином дью (*dy*) ученый обозначил коллоидное гумусовое вещество (аллохтонные илы), образующееся под водой при ограниченном доступе воздуха. Эта классификация носила только описательный характер, так как не учитывала физико-химические процессы формирования сапропелей и деятельность микроорганизмов, участвующих в процессах разложения органического вещества.

В 1898 г. получили распространение взгляды немецкого болотоведа К.А. Вебера, согласно которым озерные отложения или «мудды», как он их называл, являются разновидностями торфа. Они образуются под водой за счет остатков высшей растительности (макрофитов), переработанных донными животными, и смешиваются с намытыми с берега глинистыми и торфянистыми частицами, а также с углекислой известью, выпавшей из воды [Вебер, 1902]. Ученый считал высшую растительность основным материалом, идущим на формирование озерных илов даже глубинной зоны, несмотря на то, что многие исследователи в то время уже рассматривали вопрос о важной роли планктона в образовании донных осадков.

В 1901 г. немецкий ученый Р. Лаутерборн, объединив два термина Г. Поста («гиттия» и «дью»), ввел новое понятие — «сапропель», под которым он понимал отложения с запахом сероводорода, образующиеся в мелководных озерах с восстановительными условиями [Lauterborn, 1901].

В современном понимании термин «сапропель» впервые использовал Г. Потонье, вторично введя этот термин в научную литературу в 1904 году в рамках своей теории биохимического разложения растений и образования горючих ископаемых [Potonie, 1904; Потонье, 1920]. Классифицируя озерные отложения, Г. Потонье выделил следующие группы:

«сапропели» — вязкие тонкодисперсные осадки с содержанием органического вещества 25–90% и сильно минерализованные органические отложения — «сапропелиты». Сапропелиты по содержанию минеральных компонентов подразделяются им на диатомовые, известковые, железистые сапропелиты и сапропелитовый песок. Сапропелиты входили в состав более широкого понятия — «каустобиолиты» (καυστός (каустос) — горючий; βίος (биос) — жизнь; λίθος (литос) — камень), которое также ввел Г. Потонье в 1908 г. для обозначения горючих ископаемых. Ученый предложил выделять два основных фациально-генетических типа органического вещества — сапропелевое и гумусовое, понимая под этими типами органическое вещество соответственно низших и высших растений. Он видел в сапропелях первичный материал для образования нефти, оставляя открытым вопрос о процессах их формирования [Горная..., 1984].

Принимая точку зрения Г. Потонье о том, что важной особенностью сапропелей является их битуминозность, исследователи стали искать в водоемах источники битумов и обратили внимание на организмы — носители жира (хириномиды, олигохеты, планктонные ракообразные и др.). Стал интенсивно изучаться вопрос о роли донных животных в преобразовании органического вещества сапропелей [Кордэ, 1960]. Физиологические работы такого рода подкреплялись химическими исследованиями, посвященными составу организмов сапропелеобразователей, а также, ставшими популярными в это время, микробиологическими работами [Кузнецов, 1952].

В основе всех последующих классификаций донных отложений лежит принцип разделения их по происхождению и преобладанию того или иного компонента. Например, шведский ученый Дж. Лундквист для определения типа донных отложений использовал метод структурного микроанализа. С помощью микроскопа он оценивал относительную площадь покрытия различными компонентами — остатками организмов, кристаллами химических веществ, обломками минералов. На основании этого Дж. Лундквист делал заключение о принадлежности отложений к определенным типам, таким как: А — богатым минеральными примесями (глинистая гиттия, песчаная гиттия); В — богатым известью (озерный мел, известковая гиттия, ракушковая гиттия); С — богатым железом (диатомовая охра); D — богатым торфяными частицами; E — богатым органическими остатками [Lundqvist, 1927].

Начало научного исследования сапропелей в России относится к концу XIX и началу XX в., однако самые первые данные об озерных сапропелях отрывочны и не систематичны. Так, Л.А. Иванов при исследовании в 1897–1899 г.г. современных и древних илов Бологовского озера использовал буровую установку [Иванов, 1901]. В.Н. Сукачев при исследовании болот окрестностей Бородинской биологической станции неоднократно обнаруживал под торфами гиттии, т.е. озерные илы [Сукачев, 1906]. М.Д. Залесский доказал, что в открытом в 1915 г. в

Тверской губернии сапропелевом месторождении изобилуют остатки синезеленых водорослей, характерных для некоторых видов горючих сланцев, например кукерсита [Залесский, 1916, 1917]. Это открытие М.Д. Залесского стало толчком, возбуждившим у химиков и энергетиков интерес к сапропелям, как новому виду энергетического и технического сырья.

Начало серьезных научных исследований сапропелей в России было положено в 1916 г., когда академическая Комиссия по изучению естественных производительных сил России (КЕПС) приступила к экспедиционному и камеральному изучению образцов сапропелита озера Балхаш, битумов и сапропелей других озер [Отчет..., 1916]. В 1919 г. по инициативе академиков Н.С. Курнакова и В.И. Вернадского был создан Сапропелевый комитет при КЕПС. За годы его работы (1919–1931 гг.) был выполнен большой объем научно-исследовательских и прикладных работ по применению сапропеля в сельском хозяйстве, ветеринарии, различных отраслях промышленности, медицинской практике и бальнеологии. В 1931 г. в Ленинграде была организована Сапропелевая лаборатория, положившая вместе с Биогеохимическим отделом Академии наук СССР начало Сапропелевому институту, изучавшему условия генезиса и возможности химико-технологического использования сапропелей. На базе этого института в 1934 г. был организован Московский институт горючих ископаемых АН СССР. Перед институтом была поставлена задача комплексного изучения горючих ископаемых (нефть, уголь, сланцы, сапропель) с точки зрения их генезиса, классификации, условий формирования, местонахождения, а также физических, химических и технологических свойств. Была создана сапропелевая промышленность в СССР в составе государственных объединений — Битумсланец ВСНХ РСФСР (1923–1929 гг.), Союзсланцы (1929–1934 гг.) [Кордэ, 1960].

В этот период русскими биологами, почвоведом и геологами были разработаны различные направления исследования сапропелей.

Л.А. Иванов стал основоположником *физиолого-генетического направления* в русском сапропелеведении. Он акцентировал внимание на существенную роль организмов в процессе формирования осадков и на то, что отмирающие растения и животные попадают на дно в условия неполного перегнивания, благодаря чему формируют постоянно накапливающуюся массу органического вещества [Иванов, 1901].

Основоположником *историко-экологического направления* в изучении отложений русских водоемов является В. Н. Сукачев. Исследуя болота и озера, он использовал биологические данные для выводов, касающихся истории водоемов. Он первый объяснил особенности стратификации болот климатическими факторами [Сукачев, 1906]. На основе методологического подхода этого направления русские лимнологи успешно решали задачу выявления этапов развития озер (фаз усыхания и повышения уровня воды) по данным

биологического анализа (остаткам диатомовых водорослей, высших растений, их пыльцы) в кернах донных отложений [Россолимо, 1930; Соловьев, Белоголова, 1934].

Работы Л.А. Иванова и В.Н. Сукачева ясно показали разницу между озерными и болотными отложениями. В стратиграфических схемах В.Н. Сукачев отграничивает торф от гиттий (озерных илов), и для последних, как и Л.А. Иванов, указывает состав остатков водных организмов.

А.Я. Мусатова сформировала *биостатистическое направление* в изучении донных отложений, суть которого — выяснение вопроса о сохранности форменных остатков организмов в илах [Мусатова, 1939].

В послевоенное время открытие и разработка богатых месторождений нефти, а затем и газа, и производство на их основе широкого спектра продукции приостановило развитие промышленности химической переработки сапропелей. Это, в свою очередь, привело к сокращению научно-исследовательских работ в этой области. В период с 1950 по 1990 г. исследования сапропелей продолжались в основном в Белоруссии [Топачевский, 2011].

Начиная с 2000 г. значительное повышение цен на удобрения для сельского хозяйства и все более жесткие экологические требования к качеству сельскохозяйственной продукции, вызвали необходимость поиска природного ресурса, который бы стал альтернативой химическим удобрениям. Признание таким альтернативным сырьем озерных сапропелей вызвало рост интереса к его использованию, а также прикладные и научные разработки по сапропелевой тематике в странах с большими запасами сапропелевого сырья — России, Белоруссии, Латвии и др.

Многообразие современных классификаций и типологических характеристик сапропелей объясняется сложностью строения этих органогенных отложений и разнообразием принципов и подходов, которые легли в их основу (происхождение сапропелевых отложений; содержание, компонентный состав и генезис органического вещества; зольность и компонентный состав неорганического вещества сапропелей и др.).

Н.М. Страхов предложил классификацию донных отложений по содержанию в них органического вещества. Ученый разделил осадки на пять групп: пески алевролитовые и глинистые илы (менее 10% ОВ), слабосапропелевые алевролитовые и глинистые илы (10–30% ОВ), глинистые сапропелевые илы (30–50%), сапропелево-глинистые илы (50–70%); сапропели (свыше 70% ОВ) [Страхов, 1953].

Н.В. Кордэ относит к сапропелям донные осадки пресноводных водоемов с содержанием ОВ более 15%, причем делит их на две группы: собственно сапропели, содержащие более 50% ОВ и на обедненные органическим веществом сапропели с 15–50% последнего [Кордэ, 1956, 1960].

Озерные отложения классифицируют также по компонентному составу их органической части (групповой состав ОВ). М.М. Соловьев разделил сапропели озер Белоруссии на олиго-, мезо- и полигумозные по содержанию в них битумов [Соловьев, 1935]. Б.В. Курзо с соавторами классифицирует малозольные сапропели озер Беларуси по групповому составу ОВ (битумы, легкогидролизуемые вещества, гуминовые вещества, трудногидролизуемые вещества, негидролизуемые вещества) на низкогумусные, торфянистые, высокогумусные [Курзо и др., 2012].

Н.В. Кордэ предложила генетическую классификацию современных и древних сапропелевых отложений. В её основу положен палеолимнический подход, а основными показателями, помогающими вскрыть особенности летописи прошлого, «записанные» в разрезах сапропелевых толщ, являются биологические данные (сохранившиеся остатки организмов). Именно на принципе совместного использования биологических и некоторых химических данных были установлены биологические типы озерных отложений — диатомовые, цианофицийные, хризомонадовые, торфянистые, зоогеновые и др. [Кордэ, 1960].

Генетическая классификация Н.В. Кордэ используется в современных классификациях с дополнениями и детализацией [Штин, 2005], представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1 Генетическая классификация сапропелей [Штин, 2005]

Тип	Содержание ОВ, %	Вид	Разновидности
Органические грубодетритовые	До 60	Торфянистый	Цианофицийно-торфянистый, водорослево-торфянистый
		Гумусированный	Торфянисто-гумусированный
Органические тонкодетритовые	Свыше 70 (малозольные)	Цианофицийный	Протококково-цианофицийный, зоогеново-цианофицийный
		Протококковый	Цианофицийно-протококковый, хризомонадово-протококковый
		Хризомонадовый	Торфянисто-водорослевый
Органогенные (минерально- органические)	50–70 (среднезольные)	Диатомовый	Протококково-диатомовый, торфянисто-диатомовый, хризомонадово-водорослевый
		Зоогеновый	Диатомово-зоогеновый
		Смешанно- водорослевый	Глинисто-водорослевый, известковисто-водорослевый
Органоминеральные	30–50 (повышеннозольные)	Кремнеземистый	Диатомово-кремнеземистый
		Известковистый	Торфянисто-известковистый, водорослево-известковистый, глинисто-известковистый
		Железистый	Глинисто-железистый
Минерализованные	10–30 (высокозольные)	Глинистый	Водорослево-глинистый, протококково-глинистый, диатомово- глинистый, известковисто- глинистый,
		Песчанистый	Протококково-песчанистый



Известно, что органическое вещество сапропелей отличается сравнительно однородным составом, в то время как минеральная часть — разнообразным составом компонентов и суммарным содержанием (зольностью) от 5 до 85%. Классификации сапропелей, как правило, создаются с учетом содержания органического вещества и состава минеральных компонентов.

Наиболее детально разработанная и чаще других применяемая классификационная схема А.П. Пидопличко предусматривает выделение семи типов сапропелей — глинистые, известковистые, кремнеземистые, смешанные, тонкодетритовые (органические), грубодетритовые, торфосапропели [Пидопличко, 1975].

*Глинистые сапропели* характеризуются высокой зольностью, залегают обычно в нижних слоях озерных отложений, пластичные, серовато-голубоватого цвета.

*Известковистые (кальциевые) сапропели* характеризуются зольностью выше 30% (50–65% CaO от зольности), во влажном состоянии серовато-оливкового цвета, при высыхании превращается в малосвязанную беловато-серую массу. Эти сапропели приурочены к выходам грунтовых вод, в значительной степени обогащенных кальцием.

*Кремнеземистые сапропели* относятся к высокозольным отложениям — выше 30% (более 30% SiO<sub>2</sub> и менее 10% CaO от зольности). Этот вид сапропеля образуется в условиях замкнутых котловин конечно-моренного ландшафта, как правило залегают на глинистом сапропеле, а над ним лежит слой органического сапропеля. Кремнеземистый сапропель серовато-оливковый, оливковый, нередко имеет прослойки, плотный.

*Смешанные сапропели* характеризуются высоким содержанием золы (около 70–80%). К ним относят сапропели со значительным количеством кальция и кремнезема, кремнезема и глины, глинистых частиц и кальция, наконец, всех трех компонентов одновременно при наличии органических включений. Смешанные сапропели образуются при участии планктонных организмов и большого количества примесей кальция, кремнезема и глинистых частиц. Окраска сапропелей разнообразная: сероватая, темно-оливковая, голубовато-оливковая, коричневатая-серая.

*Тонкодетритовые (органические) сапропели* характеризуются зольностью выше 30%, окрашены в оливковый цвет, при наличии примеси гумуса появляется коричневатая-оливковый оттенок. Образуется в озерах с малым поступлением минеральных веществ.

*Грубодетритовые сапропели* накапливаются в озерах, где, помимо планктонных организмов изобилуют высшие водные растения, остатки которых в значительном количестве сохраняются в сапропеле. Грубодетритовые сапропели малозольные, имеют темно-оливковую окраску, визуально заметные остатки растений. Залегают они обычно на толще сапропелей других видов.

*Торфосапропели* образуются на контакте торфяной залежи с озером или при зарастании эвтрофного водоема в мелководной зоне. Они представляют собой промежуточное образование между сапропелем и торфом; характеризуется буроватым, коричневатым или темно-коричневым цветом. Различимы остатки высших растений (тростника, осок, хвоща, вахты и др.). Характерны невысокие зольность (8–10%) и степень разложения (около 25–30%). Торфосапропели залегают небольшим пластом между торфяной залежью и сапропелем.

К.И. Лукашев с соавторами [Лукашев и др., 1971] по величине зольности и содержанию в золе оксидов кальция и кремния разделяют сапропели на:

- кремнеземистые, зольность выше 30% , содержание  $\text{SiO}_2$  в золе более 50%;
- карбонатные, зольность выше 30%, содержание  $\text{CaO}$  в золе более 30%;
- смешанные, зольность выше 30%, содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$  примерно равное 10%;
- органические (малозольные) сапропели, зольность менее 30%.

С.М. Штин по условиям залегания выделяет открытые и погребенные сапропелевые отложения. Открытые отложения залегают в современных водоемах, в которых процесс накопления сапропелей протекает и в настоящее время. Ежегодно на поверхность сапропелевых отложений поступает новая порция органического и минерального материала, за счет чего происходит увеличение мощности залежи. Верхний слой сапропеля находится в текучем состоянии в стадии суспензии. Погребенные сапропелевые отложения залегают в основном под торфяной залежью, редко — под минеральными наносами, для которых стадия седиментогенеза уже закончилась и начинается стадия диагенеза. Переход от открытых сапропелевых отложений к погребенным совершается постепенно, по мере обмеления и зарастания озер [Штин, 2005].

Промышленно-генетическая классификация сапропелей белорусских ученых М.З. Лопотко и Г.А. Евдокимовой основана на анализе семи количественных показателей химической структуры отложений, каждый выделенный тип сапропеля рассматривается как сырье для конкретных направлений их использования [Лопотко и Евдокимова, 1986]. Эта классификация является наиболее сложной. По соотношению органической и минеральной части авторы делят сапропели на малозольные ( $A_c < 30\%$ ) и высокзольные ( $A_c 31\text{--}85\%$ ). *Малозольные сапропели* по соотношению содержания гуминовых и легкогидролизуемых веществ (ГВ и ЛГ), делят на четыре класса, отражающих генезис органического вещества. Первый класс содержит значительное количество аллохтонного гумусового материала. К остальным трем классам относят сапропели, в которых ГВ образовывались из материала автохтонного характера. Поступление гумусового материала с водосборной территории обеспечивает большее количество гуминовых кислот (ГК) с наименьшим содержанием в них водорода и азота (класс  $O_1$ ). В проточных водоемах в результате интенсивного окисления и

деструкции нестойких соединений накапливается больше устойчивых ГК с фрагментами ароматических структур (класс O<sub>2</sub>). В сапропелях, сформировавшихся в условиях более высокой продуктивности ОВ, отмечается умеренное количество ГК (класс O<sub>3</sub>). При интенсивном накоплении осадков происходит быстрая смена аэробных условий на анаэробные, вследствие чего, образуется значительное количество ГК (класс O<sub>4</sub>). *Высокозольные сапропели* на основе химического состава минеральной части делятся на три типа: карбонатные, кремнеземистые и смешанные [Лопотко и Евдокимова, 1986].

Все рассмотренные классификации выделяют в отдельный тип «известковистые» или «карбонатные» сапропели, однако при этом не учитывается полигенность в происхождении карбонатного материала. С учетом последнего, на основе современных представлений о происхождении карбонатных озерных отложений, в сапропелях известковистого типа можно выделить две группы: терригенно-карбонатные и биогенно-карбонатные сапропели. В свою очередь, биогенно-карбонатные отложения можно разделить на: карбонатно-харовые, карбонатно-макрофитные и карбонатно-ракушковые.

Существующие классификации дополняются региональными биогеохимическими разновидностями озерных сапропелей, например, для Сибирского региона выделяются планктоногенные и макрофитогенные сапропели [Leonova et al., 2013; Леонова и др., 2014a], что оправдывается необходимостью создания дробной классификации с привязкой к отдельным регионам России.

### **1.3. Современное состояние геохимической изученности голоценовых разрезов сапропелевых отложений малых озер**

Комплексные исследования голоценовых разрезов озерных органогенных отложений (диатомовый, спорово-пыльцовый, минералогический и геохимический анализы, высокоточное датирование возраста отложений, анализ стабильных изотопов углерода и кислорода) позволяют реконструировать обстановки озерного седиментогенеза голоцена, выделять ассоциации химических элементов и выявлять основные закономерности их дифференциации в толще донных отложений.

Существует не так много обобщающих работ подобной направленности, и в частности, книга А.В. Масленниковой с соавторами, посвященная палеоэкологии и геохимии озерной седиментации голоцена Урала. Результаты диатомового, минерального и геохимического анализов донных отложений позволили определить комплексы признаков, характерные для различных стадий развития малых озер. Впервые выполнен анализ стабильных изотопов

углерода и кислорода карбонатных донных отложений Южного Урала и определена связь величин изотопных отношений и условий озерного седиментогенеза. С использованием изотопно-геохимических маркеров  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  установлены временные границы начала регионального горнопромышленного техногенеза. Представлены данные первых для Урала исследований химического состава фрамбоидального пирита донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией [Масленникова и др., 2014].

Следует отметить работу В.Д. Страховенко по геохимии донных отложений малых озер юга Западной Сибири, Алтайского края, Прибайкалья и Забайкалья, Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа [Страховенко, 2011]. На основе большого объема аналитических данных выявлены геохимические особенности различных минеральных типов осадков, и на базе этого установлен региональный геохимический фон для 23 элементов. Впервые количественно оценены масштабы современного загрязнения искусственными радионуклидами донных отложений озер и показана неоднородность распределения остаточных запасов искусственных радионуклидов, как по площади, так и во временном интервале, которая отмечается не только в отложениях озер из различных регионов Сибири, но и в пределах акватории отдельно взятого озера. Однако в работе исследуются неполные разрезы озерных отложений (длиной до 100 см), не позволяющие в полной мере судить об условиях осадконакопления за весь период голоцена.

Заслуживает внимание работа Ю.С. Восель по геохимии урана в современных карбонатных отложениях малых озер Западного Прибайкалья [Восель, 2015; Восель и др., 2015]. В озерных осадках доминируют подвижные (ионообменные и связанные с гидроксидами Fe и Mn, карбонатами и органическим веществом) формы урана. Изотопные отношения растворенных форм U соответствуют изотопным отношениям озерных вод, что свидетельствует об их аутигенном происхождении. Получены убедительные экспериментальные данные об образовании в ходе диагенетических процессов в разрезах озерных отложений (керны  $\leq 100$  см) минеральных фаз U (IV): коффинит ( $\text{USiO}_4$ ), оксидные минералы группы уранинита ( $\text{UO}_{2+x}$ ) и др.

Впервые для сибирского региона в полных голоценовых разрезах сапропелей оз. Белое (170 см, юг Западной Сибири) и оз. Очки (320 см, Южное Прибайкалье) В.Н. Меленевским исследован широкий комплекс индивидуальных органических соединений, относящихся к разным классам углеводов (УВ). По комплексу УВ-биомаркеров доказано гетерогенное происхождение углеводов сапропелевых отложений этих озер [Меленевский и др., 2011, 2015]. Нечетные длинноцепочечные n-алканы ( $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{29}$ ) в отложениях оз. Белое маркируют органическое вещество автохтонного генезиса (макрофиты). Основными источниками

органического вещества в оз. Очки является фито- и зоопланктон, о чем свидетельствуют особенности молекулярной структуры органического вещества по данным Пир-ХМС — фитопланктона (продукты разложения полисахаридов) и зоопланктона (компоненты белково-протеинового комплекса).

Геохимические исследования разрезов органогенных донных отложений (керны  $\leq 30$  см) и поровых вод термокарстовых озер Субарктики Западной Сибири выполнены Р.М. Манасыповым. Донные отложения характеризуются повышенным содержанием органического углерода и мелкодисперсностью, что обуславливает их высокую сорбционную ёмкость и высокие показатели корреляции концентраций химических элементов, связанных с органическим углеродом. Поровые воды донных отложений имеют слабокислую среду, в них наблюдается накопление хлоридов, сульфатов и растворенного углерода относительно озерных вод, наибольшие коэффициенты подвижности имеют цинк, медь и бор [Манасыпов, 2013; Manasyrov et al., 2015].

В малых пресноводных низкоминерализованных озерах юга Архангельской области, не подверженных прямому антропогенному влиянию, К.В. Титовой исследован сопряженный с анаэробной минерализацией органического вещества процесс сульфатредукции на основе данных по содержанию соединений восстановленной серы в озерной и иловой воде и донных отложениях. Для донных осадков большинства озер (керны  $\leq 60$  см) доминирующей формой среди  $\sum S_{H_2S}$  выступает органическая сера (биогенного и диагенетического генезиса). Лимитирующими факторами для протекания сульфатредукции в донных отложениях выступают, прежде всего, количества сульфатов в иловых водах и их запасы в твердой фазе осадков, а также качественный состав поступающего на дно в ходе седиментации органического вещества [Титова, 2015]. Этим же автором исследованы реакционноспособные формы железа в озерной, иловой воде и донных осадках озер водосборного бассейна Белого моря [Титова, Кокрятская, 2013а].

Краткий обзор отечественных литературных источников по геохимии голоценовых разрезов донных отложений малых озер показывает, что их не так много. Зачастую исследуется геохимия неполных разрезов донных отложений, вероятно, из-за более простого метода их отбора цилиндрическим пробоотборником (диаметром 110 мм и длиной 100 см) с лепестковым затвором и цилиндрическим пробоотборником с вакуумным затвором конструкции НПО «Тайфун» (диаметром 82 см и длиной 50 см). Для получения полных голоценовых разрезов донных отложений с ненарушенной стратификацией необходимо бурение скважин в малых озерах, позволяющее вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы. В ИГМ СО РАН имеется опыт подобного бурения по стандартной методике, но с помощью самостоятельно созданного в ИГМ СО РАН оборудования, неоднократно опробованного на

малых озерах [Krivonogov et al., 2012 a,b; Кривоногов и др., 2013; Мальцев и др., 2014 а,б, 2015 б,в]. Оборудование и технология рассчитаны на бурение в водоемах с глубинами до 10–15 м и проникновение в отложения на 15–20 м.

В Прибайкалье имеется небольшое количество озер по сравнению с Западно-Сибирской равниной, где согласно данным [Плаксин, Кривонос, 2007] их насчитывается более трех миллионов, и большая часть озер расположена в гумидной зоне избыточного увлажнения и высокой биологической продуктивности. Гористый рельеф Прибайкалья обуславливает преимущественное минеральное осадконакопление в озерах, поэтому сапропелевые озера встречаются не часто. Условия для накопления органических осадков существуют, в частности, в озерах конечноморенных возвышенностей, образованных плейстоценовыми ледниками. Крупные морены со многими озерами расположены на Танхойской равнине южного побережья Байкала в долинах рек Снежная и Выдринная [Кривоногов, 2010].

В отличие от чрезвычайно малой изученности геохимии полных голоценовых разрезов отложений малых озер сибирского региона, в большей степени изучены голоценовые разрезы озерных отложений с целью палеоклиматических реконструкций (изменения климата и окружающей среды позднеледниковья-голоцена). Наиболее детальные исследования по реконструкции природно-климатических изменений в Прибайкалье проведены по данным палинологического и диатомового анализов донных отложений оз. Котокель [Безрукова и др., 2008, 2011; Shichi et al., 2009; Tarasov et al., 2009; Kostrova et al., 2012; Fedotov et al., 2012; Muller et al., 2014]. Геохимические и биогеохимические исследования полных голоценовых разрезов сапропелевых отложений малых озер юга Западной Сибири отражены в публикациях [Бобров и др., 2012, Леонова и др., 2011а, 2015в; Maltsev et al, 2013; Мальцев и др.. 2014а,б, 2015а,б], Прибайкалья — в публикациях [Бобров и др., 2009, 2010; Леонова и др., 2011 б, 2012а, 2014а,б,в; 2015а,б; Vogush et al., 2013; Мальцев и др., 2014в, 2015в; Бобров, 2015; Меленевский и др., 2015].

Публикации зарубежных исследователей в большей степени посвящены геохимии морских сапропелей [Passier et al., 1999; Morford et al., 2005; Emeis and Weissert, 2009; Gallego-Torres et al., 2010; Morford et al., 2005; Moller et al., 2012]. В меньшей степени — палеоклиматическим реконструкциям и геохимии сапропелей континентальных озер [Uomori et al., 1998; Knicker and Hatcher, 2001; Stankevica et al., 2012; Baksiene and Ciunys, 2012; Kozlovska et al., 2012]. Японскими учеными, в частности, проведены исследования сапропелей некоторых озер Белоруссии и торфов Индонезии и Канады. Сделано заключение, что гуминовые кислоты, извлеченные из сапропелей, содержат больше ароматических соединений в своей структуре, чем торфа. Сапропели содержат большое количество К, Р и N и являются наиболее перспективными для использования в качестве удобрения для истощенных земель. Авторы

данной статьи планируют исследовать и сапропелевые озера Японии, изучить возможность использования сапропелей этих озер в качестве удобрения [Uomori et. al., 1998].

В работе [Knicker and Hatcher, 2001] исследованы гуминовые вещества разных слоев богатого органическим водорослевым веществом сапропеля из озера Мангровое (Mangrove). Изучение методом магнитного резонанса (ЯМР) химической структуры гуминовых веществ позволило разграничить этапы их диагенетической трансформации на отдельные гуминовые фракции. Полученные результаты указывают на то, что пептидоподобные вещества очень устойчивы как к щелочному, так и к кислотному гидролизу. Предполагается, что химическая, а также биологическая устойчивость пептидоподобного материала, связана с тем, что, будучи гидрофобными по своей природе, биомакромолекулы водорослей могут эффективно противостоять воздействию гидрофильных ферментов и водных растворов экстракции.

Следует упомянуть исследования латвийских ученых по геохимии голоценовых разрезов (~ 400 см) сапропелей трех Латгальских озер. Были установлены естественная влажность, зольность и количество карбонатов, а также элементный состав по профилям органических донных отложений [Stankevica et. al., 2012].

Длительные экспериментальные исследования (~ 24 года) латвийских ученых показали, что карбонатные сапропели могут улучшить химические свойства почвы, в частности, снизить её кислотность и увеличить количество обменных оснований, а также повысить содержание органического углерода и общего азота [Baksiene and Ciunys, 2012].

Литовские ученые исследовали накопление тяжелых металлов в различных слоях сапропеля озера Талькша (Talkša). Установлено, что верхние горизонты загрязнены Cr (257,5 мг/кг), концентрации металлов в слоях, находящихся ниже по разрезу, находятся в пределах ПДК и их можно рассматривать в качестве ценных микроэлементов [Kozlovska et al., 2012].

Таким образом, исходя из анализа имеющейся литературы, можно сделать заключение о недостаточной изученности геохимии органогенных донных отложений (сапропелей) малых озер Сибири и России в целом. Это ставит проблему геохимических и биогеохимических исследований озерных сапропелей в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и в практическом аспектах.

#### **1.4. Современное состояние изученности геохимии раннего диагенеза озерных сапропелевых отложений**

Сущность диагенетических превращений органического и минерального вещества, попадающего на дно водоемов, впервые была сформулирована Н.М. Страховым в 1953 г. В

своей основополагающей статье [Страхов, 1953б] ученый констатирует, что основное и почти исключительное внимание исследователей привлекал седиментогенез, или стадия образования осадка, в то время как преобразование осадка в ходе диагенеза почти не рассматривалось. Интенсивные исследования диагенетических процессов современных осадков морей и океанов, проведенные в 70–90 гг. XX в. и полученные при этом результаты позволили существенно дополнить представления о сложном комплексе физических, химических и микробиологических процессов, составляющих сущность диагенеза. Благодаря этим работам установлено два типа диагенеза — восстановительный (развит в осадках внутренних и окраинных морей и периферии океана), в котором направление и интенсивность диагенетических преобразований осадка и иловых вод определяются количеством и составом органического вещества. В окислительном типе диагенеза, свойственном только пелагическим глубоководным осадкам океанов, диагенетические процессы имеют в основном физико-химическую природу [Геохимия диагенеза..., 1980].

В отличие от морей и океанов в континентальных водоемах процессы раннего диагенеза осадков практически не изучены за исключением глубоководных озер Онежского и Ладожского [Белкина, 2003] и Байкала [Гранина, 2008]. Существуют определенные причины, объясняющие этот пробел в знаниях, и, в первую очередь, то, что и собственно седиментогенез в континентальных водоемах, а также роль в нем органического вещества не исследованы совсем или изучены фрагментарно, в том числе и в малых озерах с органическим типом осадконакопления. Это в полной мере касается и региона Сибири. Несмотря на то, что закономерности раннего диагенеза осадков оз. Байкал исследованы детально [Намсараев, Земская, 2000; Погодаева и др., 2007; Гранина, 2008], полученные данные в целом не применимы к большинству континентальных водоемов. Это объясняется тем, что особенностью глубоководного озера Байкал является развитая стадия окислительного диагенеза, сходная с таковой в океанах [Гранина, 2008], а для богатых органикой осадков малых озер характерен восстановительный диагенез [Логвиненко, 1980; Юдович, Кетрис, 2011; Холодов, 2006].

Раннедиагенетические изменения донных осадков контролируются окислительно-восстановительными процессами, которые проявляются: 1) в изменении и превращении форм нахождения элементов в твердой фракции; 2) в изменении состава поровых (иловых) вод; 3) в перераспределении элементов по вертикальным профилям осадка; 4) в обменных процессах на границе раздела вода-дно. Все перечисленные изменения минеральной составляющей осадков происходят за счет энергии процессов бактериального разложения органического вещества. Деструкция органического вещества в поверхностном кислородонасыщенном слое осадка протекает с образованием  $\text{CO}_2$ , фосфатных и нитратных ионов. В толще донных осадков, где кислорода нет, процессы минерализации органического вещества протекают в анаэробных



условиях, важнейшими из которых являются: денитрификация, разложение аминокислот, восстановление марганца и железа, сульфатредукция и метанообразование [Розанова и др., 1976; Геохимия диагенеза..., 1980; Леин и др., 1994]. Чувствительными индикаторами окислительно-восстановительных процессов раннего диагенеза осадков являются Fe и Mn, образующие аутигенные (диагенетические) минералы, такие, как пирит, родохрозит и другие [Геохимия диагенеза..., 1980]. Еще одним чувствительным индикатором окислительно-восстановительных процессов, интенсивности сульфатредукции и аутигенного минералообразования является сера [Волков, 1984].

Таким образом, недостаточная изученность геохимии раннего диагенеза осадков континентальных водоемов в целом, и малых озер Сибири в частности, ставит эту проблему в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и практическом аспектах. По этой причине соискатель в 2011 г. включился в изучение процессов геохимии пресноводного диагенеза озерных сапропелей в рамках выполнения проекта РФФИ (№ 11-05-00655 «Диагенез озерно-болотных отложений подгорно-равнинной полосы южно-байкальского побережья и лесостепной зоны Западной Сибири») и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН «Условия формирования, закономерности размещения и рационального природопользования сапропелей Сибири» (2012–2014 г.г.). Взяв за основу методологические подходы к изучению геохимии диагенеза осадков океанов и морей [Геохимия диагенеза..., 1980; Демина и др., 2017; Меленевский и др., 2017], автор применил ее к малым озерам Сибири, выявив черты сходства и отличия пресноводного диагенеза органических осадков озер, расположенных в разных природно-климатических зонах сибирского региона.

## Глава 2. Методы исследования

### 2.1. Отбор и подготовка проб воды, донных отложений и биообъектов

Во время экспедиционных работ на малых озерах Сибирского региона проводили отбор проб поверхностной и придонной воды, донных отложений, неконсолидированного осадка (интегрированная взвесь в придонном слое воды), биологических объектов согласно «Руководству по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений» [1983].

*Вода.* Пробы воды отбирали в поверхностном (0,5 м) и придонном горизонтах батометром с борта резиновой лодки или понтона согласно «Руководству по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений» [1983]. Сразу после отбора в пробах воды проводили измерение pH, Eh, температуры при помощи pH-анализатора «Анион 4151», определяли растворенный кислород. Воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) отбирали в пластиковые 1,5-литровые бутылки и не консервировали. Воду на микроэлементы отбирали в полиэтиленовые контейнеры и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты марки о.с.ч. (особо чистая) из расчета 4 мл кислоты на 1 л раствора [Руководство..., 1983].

*Донные отложения.* Бурение озерных отложений проводили стандартными методами, но с помощью самостоятельно созданного в ИГМ СО РАН оборудования, неоднократно опробованного на многих озерах. Бурильная установка компактная, разборная, перевозится на автомобиле, состоит из надувного понтона водоизмещением около 5 тонн, вышки с грузоподъемными механизмами, бура с набором штанг, общей длиной 30 м. Применяемая вибрационная технология бурения позволяет вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы на 15–20 м [Krivonogov et al., 2012 а,б]. Получаемые керны озерных осадков диаметром 7,5 см непрерывные и имеют ненарушенную структуру, что дает возможность изучать стратификацию вскрытой толщи донных отложений. После бурения керн разгружали из пробоотборника, измеряли pH и Eh озерных отложений при помощи pH-анализатора «Анион 4151», предварительно описывали и фотографировали, упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы целиком, и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию для дальнейшего изучения.

*Неконсолидированный осадок* (взвесь в придонном слое воды) отбирали с помощью батометра, сгущали отстойным методом и высушивали до воздушно-сухого состояния.

*Биообъекты* (планктон, макрофиты) собирали с целью выявления основных видов-сапротелеобразователей (продуцентов органического вещества) формирующих органические озерные осадки (сапротели) в современных озерных биоценозах.

1. Планктон в озерах собирали малыми планктонными сетями с фильтрующим конусом из капронового сита с разным размером ячеек. Это позволяло получать пробы как микроскопических организмов фитопланктона (сито №77), так и пробы более крупных по размеру организмов зоопланктона (сито №64). Планктонные сети заглублялись на оптимальную глубину, гарантирующую от взмучивания донного осадка [Руководство..., 1983]. Отобранные пробы фитопланктона концентрировали отстойным методом, пробы зоопланктона — обезвоживали между слоями фильтровальной бумаги, затем сырые пробы взвешивали и далее высушивали до воздушно-сухого состояния в защищенном от света проветриваемом помещении. Высушенные пробы также взвешивали для получения пересчетных коэффициентов для представления результатов анализа на сырую или сухую массу. Часть планктонной пробы помещали в бутылочки и фиксировали формалином для определения видового состава планктонных организмов и долевого соотношения доминирующих видов в пробах.

2. Водные растения разных жизненных форм (околоводные гигрофиты, погруженные укорененные гидрофиты и др.) собирали вручную преимущественно в заливах, а с глубины поднимали со дна специальными баграми. Растения тщательно промывали от частичек грунта забортной водой, особенно корни, и высушивали.

Отбор, транспортировка, хранение и предварительная подготовка проб являются начальными и важнейшими этапами микроэлементного анализа природных объектов, поскольку именно на этих этапах могут возникать большие погрешности, делающие бессмысленной завершающую аналитическую процедуру измерения концентраций микроэлементов. Основное требование к методам отбора и подготовки проб к анализу состоит в том, чтобы суммарная погрешность конечного результата, обусловленная влиянием мешающих факторов на этих этапах, не превышала погрешности всего анализа. К числу погрешностей отбора и пробоподготовки относятся загрязнение микроэлементами или их потери в процессе хранения и концентрирования [Ветров, Кузнецова, 1997]. При выполнении всех этапов подготовки проб к аналитическим исследованиям автор руководствовался необходимыми методическими указаниями.

*Водные пробы.* Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие сорбции на стенках сосудов, по возможности, сокращали время транспортировки и хранения водных проб. Это время составляло 1–5 суток в зависимости от удаленности места отбора от лаборатории. В лабораторных условиях при выпаривании проб воды принимали все меры против загрязнения препарата микроэлементами. Операции выполняли в чистом помещении, кварцевые чаши

прикрывали стеклами. Фильтры с взвешенным веществом высушивали и взвешивали, определяли вес взвешенного материала, затем с фильтров смывали взвесь и переводили в раствор, который анализировали [Методические указания..., 1977].

*Донные отложения.* В лабораторных условиях керны донных осадков препарировали на фрагменты (2, 5, 10 см), высушивали до воздушно-сухого состояния, затем истирали в агатовых ступках. Перед выполнением анализа, пробы донных отложений прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение двух часов. В случае определения Hg процедура прокаливания исключалась [Методические основы..., 1973; Методические указания..., 1979].

*Поровые воды* отжимали из 10-см слоев керна донных осадков по стандартной методике [Шишкина, 1972] в прессформе диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса малого образца «КЗФ 4602». Сразу же после отжима поровых вод в них измеряли рН и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) на иономере «Анион 4151».

*Биологические материалы* (макрофиты, планктон), высушенные до воздушно-сухого состояния, гомогенизировали (истирали в агатовой ступке), затем подвергали сухому озолению в кварцевых чашах в муфельной печи путем ступенчатого нагревания до 450 °С в течение 2–4 час согласно методике [Карякин, Грибовская, 1979]. Зольный остаток образцов взвешивали и хранили в эксикаторе до анализа. Содержание микроэлементов определяли в золе биообъектов, затем при необходимости пересчитывали на сухое или сырое вещество по пересчетным коэффициентам. В случае определения ртути процедура озоления образцов исключалась.

## 2.2. Аналитические методы

Большая часть аналитических работ была проведена квалифицированными химиками-аналитиками по аттестованным методикам в Аналитическом центре ИГМ СО РАН, который аккредитован на техническую компетентность и независимость и зарегистрирован в Государственном реестре под номером РОСС RU.0001.510590. В Аналитическом центре ИГМ СО РАН действует система контроля качества результатов количественного химического анализа (КХА) — использование калибровок, оценка правильности анализов с помощью отечественных и международных государственных стандартных образцов (ГСО), а также участие в интеркалибрациях, что гарантирует отсутствие систематической погрешности результатов КХА. Правильность анализа микроэлементов в объектах исследования оценивается при сопоставлении результатов определения содержания того или иного элемента в ГСО данным методом с его паспортным значением. Корректность полученных в АЦ ИГМ СО РАН результатов подтверждена хорошей сходимостью аналитических данных, полученных

разными методами анализа и внутрилабораторным контролем качества измерений с использованием ГСО.

Одним из наиболее важных параметров любой аналитической методики является предел обнаружения, т.е. минимальная концентрация элемента, которая может быть определена с доверительной вероятностью 95% с учетом нормального распределения погрешностей измерений. Для снижения пределов обнаружения использовали предварительное концентрирование (выпаривание воды и озоление биообъектов) с последующим анализом концентратов.

*Гидрохимический анализ* (определение содержания ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ) в воде (табл. 2.1) проводили комплексом общепринятых методов [Методика., 2004; Методика., 2005; Массовая., 2006] в Лаборатории контроля качества природных и сточных вод Федерального государственного учреждения «ВЕРХНЕОБЬРЕГИОНВОДХОЗ» (аналитики Т.М. Булычева, Г.Н. Кривопалова).

Таблица 2.1. Методы определения основного ионного состава природных вод (ГОСТ 27384–2002)

Показатель	Метод анализа	Значение нормы погрешности (б)	Диапазон определяемых значений показателя	Характеристика погрешности (б)
pH	Потенциометрический	0,2 ед, pH	1– 14 ед, pH	5,7 %
Сухой остаток	Гравиметрический	Не нормир,	10–100 > 100	5 10
$Ca^{2+}$	Титриметрический с трилоном Б	20 %	1,0–2,0 2,0–10,0 10,0–100,0	0,24С 0,15С 0,08С
$HCO_3^-$	Титриметрический (обратное титрование)	10 %	10,0–500,0	2 + 0,03С
$SO_4^{2-}$	Турбиметрический	25 %	2,0–50,0	0,1 + 0,17С
$Cl^-$	Титриметрический с солью серебра	20 %	10,0–250,0	1,4 + 0,03С
$NO_3^-$	Фотометрический с салициловой кислотой	25 %	0,1–3,0 3,0–10,0	0,18С 0,12С
$NO_2^-$	Фотометрический с реактивом Грисса	40 %	0,2–0,05 0,05–0,09	0,25С 0,14С
$NH_4^+$	Фотометрический с реактивом Несслера	35 %	0,05–1,0 1,0–4,0	0,39С 0,21С
$PO_4^{3-}$	Фотометрический	40 %	0,05–0,5 0,5–1,0	15 % 10 %

Методом *атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)* определяли валовые концентрации металлов Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe и As в твердом веществе и водных пробах по общепринятым методикам [Симонова, 1986] в АЦ ИГМ СО РАН. Для определения Zn, Fe, Mn применяли метод пламенной атомизации (ПА), в котором используется низкотемпературная плазма. Замеры проводили на атомно-абсорбционном спектрометре SP-9 с дейтериевой коррекцией фона фирмы Puc-Unikat в пламенном варианте воздух–ацетилен. Для определения As, Cd, Cu, Pb использовали атомно-абсорбционный спектрометр фирмы Perkin-

Elmer с электротермической атомизацией (ЭТА) и зеемановской коррекцией фона HGA-600 (аналитики В.Н. Ильина, Н.В. Андросова). При определении Hg применяли методику «холодного пара» с амальгамацией на золотом сорбенте (аналитик к.х.н. Ж. О. Бадмаева). Основные характеристики ААС приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Параметры ААС определения содержаний элементов в биообъектах и донных отложениях

Элемент	Длина волны ( $\lambda$ ), щель, nm	Интервалы содержаний, мг/кг	Норма погрешнос ти анализа, мг/кг	Предел обнаружения, мг/кг	Тип атомизатора	Прибор, фирма
Hg	$\frac{253,6}{0,7}$	* 0,005–1,5 **0,02–0,09	$\frac{0,002-0,1}{0,01-0,02}$	$\frac{0,002}{0,01}$	«холодный пар»	3030 В MHS-20 P erkin-Elmer
Cd	$\frac{228,8}{0,7}$	* 0,013–0,43 **0,11–0,19	$\frac{0,003-0,09}{0,02-0,04}$	$\frac{0,001}{0,02}$	ЭТА ПА	$\frac{A}{B}$
Pb	$\frac{283,3}{0,7}$	* 1,3–9,6 **14–28	$\frac{0,5-3,8}{3-5}$	$\frac{0,1}{10}$	ЭТА ПА	$\frac{A}{B}$
Cu	$\frac{324,7}{0,7}$	* 1,8–84 **10–35	$\frac{0,4-8,4}{2-7}$	$\frac{1,0}{2,5}$	ПА	B
Co	$\frac{240,7}{0,2}$	* 0,3–3,5 **10–13,7	$\frac{0,1-1,4}{2-2,7}$	$\frac{0,05}{5,0}$	ЭТА ПА	$\frac{A}{B}$
Zn	$\frac{213,9}{0,7}$	* 4,8–137 **27–100	$\frac{1,9-7}{5-9,8}$	$\frac{0,1}{0,5}$	ПА	B
Cr	$\frac{357,9}{0,7}$	* 0,2–7,6 **21–103	$\frac{0,1-3}{4-10}$	$\frac{0,1}{1,0}$	ПА	B
Ni	$\frac{232,0}{0,2}$	* 0,6–7,9 **11–51,6	$\frac{0,2-3}{2-10}$	$\frac{0,1}{7,5}$	ЭТА ПА	$\frac{A}{B}$
Fe	$\frac{248,3}{0,2}$	*150–12300 ** —	$\frac{7,5-120}{—}$	$\frac{1,0}{5,0}$	ПА	B
Mn	$\frac{279,5}{0,2}$	*22–2960 **436–691	$\frac{8-148}{20-30}$	$\frac{2,0}{5,0}$	ПА	B

Примечание: ЭТА — электротермическая атомизация (А — спектрометр 3030 Z HGA-600 Perkin-Elmer); ПА — пламенная атомизация (В — спектрометр SP-9 Pye Unicam); \*в числителе — интервалы содержания элементов в биообъектах, \*\*в знаменателе — интервалы содержания элементов в донных отложениях.

Правильность анализа микроэлементов методом ААС в объектах исследования подтверждали использованием ГСО состава СБМТ-02 (стандартный образец состава злаковой травосмеси), в почвах и донных отложениях использовали ГСО состава ССК-1 (стандартный образец состава серозем карбонатный) [Арнаутов, 1990] и БИЛ-1 [Govindaraju, 1994].

*Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)* использовали для определения в воде, донных отложениях и биообъектах концентраций Al, В, Ва, Са, Mg, Sr, P, Na, K, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti. Замеры проводили на приборе ICP-OES spectrometer IRIS Advantage американской фирмы Thermo Jarrell, в аналитической программе которого предусмотрено измерение и учет фона, введение поправки на систематическую погрешность, обусловленную спектральными наложениями (аналитик С.Ф. Нечепуренко). Пределы обнаружения элементов методом ИСП АЭС приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Пределы обнаружения элементов методом ИСП АЭС для масс-спектрометра IRIS Advantage американской фирмы Thermo Jarrell

Элемент	Предел обнаружения, мкг/мл	Элемент	Предел обнаружения, мкг/мл
Al	0,1	K	0,05
As	0,05	Li	0,002
B	0,003	Mg	0,003
Ba	0,001	Mn	0,001
Ca	0,003	Mo	0,01
Co	0,002	Na	0,01
Cr	0,01	Ni	0,003
Cu	0,002	P	0,05
Fe	0,01	Pb	0,1
Ti	0,005	Zn	0,001
Sr	0,003	Sb	0,05

*Масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)* применяли для определения концентрации редкоземельных (РЗЭ) и высокозарядных (ВЗЭ — Zr, Nb, Hf, Ta) элементов в биологических образцах и пробах донных отложений. Однако, в отличие от неdestructивных методов анализа, основным требованием ИСП-МС метода является полное переведение в раствор анализируемых элементов. В связи с этим химическая пробоподготовка становится не только самой продолжительной, но и основной стадией, определяющей правильность всего анализа в целом (химическая пробоподготовка выполнена И.В. Николаевой, замеры на приборе — С.В. Палесским).

Использование высокочувствительного масс-спектрометра ELEMENT в сочетании с ультразвуковым распылителем U-5000AT+ (для введения растворов) позволяет снизить инструментальные пределы обнаружения РЗЭ и ВЗЭ и анализировать растворы с высокой степенью разбавления без потери данных [Николаева и др., 2008].

Пределы обнаружения РЗЭ и ВЗЭ в ГСО (государственных стандартных образцах) различного состава, оцененные по  $3\sigma$  вариации значений контрольного опыта ( $n = 20$ ) для анализируемых растворов и при пересчете на твердую пробу с учетом стандартной навески и используемого разбавления (табл. 2.4), свидетельствуют о незначительности привнесенных загрязнений при определении РЗЭ. Правильность методики подтверждена сравнением результатов, полученных для наиболее достоверно аттестованных ГСО, с принятыми значениями. Относительное стандартное отклонение анализа составляет в среднем 2–5% в зависимости от элементов и уровней их содержания.

Таблица 2.4. Сравнение пределов обнаружения РЗЭ и ВЗЭ ( $C_{\min 0.95}$ ) с уровнем их содержания в анализируемых ГСО по [Николаева и др., 2008]

Элемент	$C_{\min 0.95}$ инстр-й, нг/мл	$C_{\min 0.95}$ в растворе, нг/мл	$C_{\min 0.95}$ в тверд, обр-це мкг/г	Концентрации РЗЭ и ВЗЭ в ГСО, мкг/г
Zr	0,002	0,007	0,22	4–30
Nb	0,001	0,003	0,09	0,05–20
La	0,0009	0,002	0,06	0,35–200
Ce	0,001	0,002	0,06	0,8–200
Pr	0,0001	0,001	0,03	0,12–50
Nd	0,0005	0,001	0,03	0,6–50
Sm	0,0001	0,0003	0,01	0,2–20
Eu	0,0001	0,0001	0,003	0,08–5
Gd	0,0002	0,0006	0,02	0,3–100
Tb	0,00005	0,0002	0,01	0,06–1
Dy	0,0002	0,0003	0,01	0,4–10
Ho	0,00005	0,0001	0,003	0,09–5
Er	0,0001	0,0006	0,02	0,2–5
Tm	0,00005	0,0002	0,01	0,04–5
Yb	0,0001	0,0006	0,02	0,2–5
Lu	0,00005	0,0001	0,003	0,04–1
Hf	0,001	0,003	0,09	0,1–10
Ta	0,001	0,005	0,15	0,02–10

*Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения ускорителя ВЭПП-3 (РФА СИ)* проводился на станции элементного анализа Института ядерной физики СО РАН. Основным достоинством РФА СИ метода является возможность анализа микроэлементного состава биологических образцов в виде воздушно-сухого вещества без предварительного озоления, т.е. в неструктурном состоянии [Барышев, Колмогоров и др., 1986; Bobrov, et al, 2005]. Анализировали 15-ти миллиграммовые навески образцов (плотность 0,06 г/см<sup>2</sup>) на базе ускорителя ВЭППЗ ИЯФ, оснащенного спектрометрическим трактом с Si(Li)-детектором фирмы «Oxford» (разрешение 133 эВ на 5,9 кэВ) и программно-перестраиваемым монохроматором на основе кристалла кварца (1011), позволяющего проводить избирательное возбуждение в диапазоне энергий 14–65 кэВ, что, в свою очередь, обеспечивает выделение характеристических линий К- и L- серий химических элементов от Сl до U. Обработка полученных спектров проведена по алгоритму метода фундаментальных параметров, реализованному М.А. Федориным в работе [Phedorin et al., 2000]. Базовыми эталонами сравнения были приняты БИЛ-1 [Govindaraju, 1994] и СБМТ-02 [Арнаутов, 1990]. Чувствительность определения элементов на базе СИ — 0,1 г/т. Ошибка определения составляет 15–20%. Содержание брома для каждого образца биологических проб уточнено методом ИНАА в озоленных образцах и принималось в качестве внутреннего стандарта при РФА СИ (аналитики: к.г.-м.н. В.А. Бобров, Ю.П. Колмогоров).

Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом РФА-СИ аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 в ГНМЦ ФГУП «СНИИМ» (свидетельство об аттестации №3-06 от 13.07.2006). Аттестация осуществлена по



результатам метрологической экспертизы материалов методики выполнения измерений (МВИ) и экспериментального исследования МВИ. В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения ускорителя ВЭПП-3

Элем-т	Диапазон концентраций, масс. %	Относительная погрешность, %	Элем-т	Диапазон концентраций, масс. %	Относительная погрешность, %
P	1–10	10	Y	0,0001–0,001	30
S	1–10	10		0,001–0,01	15
K	0,1–10	10		0,01–0,1	5
Ca	0,1–10	10	Zr	0,0001–0,001	30
Ti	0,1–10	10		0,001–0,01	15
Mn	0,1–10	10		0,01–0,1	5
Fe	0,1–10	10	Nb	0,0001–0,001	30
V	0,001–0,01	30		0,001–0,01	15
	0,01–0,1	15	Mo	0,0001–0,001	30
Cr	0,001–0,01	30		0,001–0,01	15
	0,01–0,1	15	Ag	0,0001–0,001	30
Co	0,01–0,1	20	Cd	0,0001–0,001	30
Ni	0,001–0,01	30		0,001–0,01	15
	0,01–0,1	15	In	0,0001–0,001	30
Cu	0,0005–0,005	30	Sn	0,0001–0,001	30
	0,005–0,01	20		0,001–0,01	15
	0,01–0,1	10	Sb	0,0001–0,001	30
Zn	0,0005–0,005	30		0,001–0,01	15
	0,005–0,01	20	Te	0,0001–0,001	30
	0,01–0,1	10	I	0,0001–0,001	30
Ga	0,0001–0,001	30		0,001–0,01	15
Ge	0,0001–0,001	30	Ba	0,0005–0,005	30
As	0,0001–0,001	30		0,005–0,01	20
	0,001–0,01	20		0,01–0,1	10
Se	0,0001–0,001	30	La	0,0005–0,005	30
Br	0,0001–0,001	30		0,005–0,01	20
	0,001–0,01	20		0,01–0,1	10
Rb	0,0001–0,001	30	Ce	0,0005–0,005	30
	0,001–0,01	15		0,005–0,01	20
	0,01–0,1	5		0,01–0,1	10
Sr	0,0001–0,001	30	Pb	0,0005–0,005	30
	0,001–0,01	15	Th	0,0005–0,005	30
	0,01–0,1	5	U	0,0005–0,005	30

*Гамма-спектрометрический метод.* Радиоактивность верхних слоев керна сапропеля определена на низкофоновом гамма-спектрометре с колодезным коаксиальным детектором HPGe, объемом 200 см<sup>3</sup> с чувствительностью определения радионуклидов <sup>210</sup>Pb, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, <sup>137</sup>Cs, <sup>40</sup>K на уровне 0,05 Бк (аналитик М.С. Мельгунов).

*Радиоуглеродное датирование.* Возраст сапропелевых толщ, сформировавшихся в озерах в голоцене, продатирован радиоуглеродным методом (C<sup>14</sup>) и методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС<sup>14</sup>C) в радиоуглеродной лаборатории Центра коллективного пользования

(ЦКП) СО РАН «Геохронология кайнозоя» (аналитики Орлова Л.А., Е.В. Пархомчук, Петрожицкий А.В.). Определение остаточной активности углерода выполнено с использованием прибора QUANTULUS-1220 (Liquid Scintillation Counters).

*Оценочные скорости осадконакопления* получены расчетным путем на основе данных радиоуглеродного датирования возрастов отдельных слоев стратифицированных разрезов: в оз. Большие Тороки — по 4 радиоуглеродным датам, в оз. Минзелинское — по 6, в оз. Иткуль — по 7, в оз. Духовое — по 7, в оз. Очки — по 4 радиоуглеродным датам. В оз. Котокель расчеты проведены на основе радиоуглеродного датирования 4-метровой толщи донных осадков по данным [Безрукова и др., 2011].

Скорости современного осадконакопления в XX веке получены расчетным путем для трех озер — Минзелинское, Очки и Котокель на основе датирования возрастов верхних слоев сапропеля по  $^{210}\text{Pb}$ . Активность (Бк) слоев донных отложений оз. Минзелинское, объемом  $192\text{ см}^3$  и сечением  $38,4\text{ см}^2$ , рассчитана на основе удельных активностей  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  (Бк/кг) в отдельных пятисантиметровых слоях. Эти значения являются опорными для подсчета возраста слоев  $t_{(x)}$  осадка по выражению:

$$t_{(x)} = -\lambda^{-1} \times \ln (\Sigma A_n / \Sigma A_i)$$

где  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада  $^{210}\text{Pb}$ , равная  $\ln 2/T$ ;  $T$  — период полураспада  $^{210}\text{Pb}$  (22.6 года);  $\Sigma A_n$  — интегральная активность неравновесного (атмосферного)  $^{210}\text{Pb}$  в разрезе, подстилающем датированный слой;  $\Sigma A_i$  — интегральная активность неравновесного  $^{210}\text{Pb}$ , суммированная по всей колонке (активность подошвы нулевого слоя) [Мельгунов и др., 2003].

*Определение карбонатов.* Для определения содержания карбонатов согласно методике [Воробьева, 1998] сухую пробу заливали 10%  $\text{HCl}$ , оставляли на сутки, затем пробу фильтровали и фильтрат высушивали. Далее пробу заливали дистиллированной водой, фильтровали, высушивали и взвешивали. По разности масс пробы до и после заливки кислотой определяли содержание карбонатов в пробе.

*Определение органического углерода ( $C_{org}$ )* в пробах сапропеля проведено по методике Тюрина [Воробьева, 1998] в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (аналитик Л.Д. Черпахина).

*Определение изотопного состава углерода* в пробах сапропеля проведено их сжиганием при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и измерением на масс-спектрометре MAT 253 (FINNIGAN) в Институте геологии и минералогии СО РАН (аналитик д.г.-м.н. В.А. Пономарчук). В качестве стандарта использовался NBS-22, точность составляла 0,1%.

*Элементный анализ органического вещества* сапропеля выполнен согласно методике [Фадеева и др., 2008] на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН (аналитик к.х.н. В.Д. Тихова). Кислород определяли расчетным путем.

*Пиролитический метод в вариантах Рок-Эвал (RE-пиролиз) и хромато-масс-спектрометрии (Пир-ХМС)* применяли для исследования трансформации органического вещества (ОВ) озерных сапропелей на ранних этапах диагенеза и выявления генезиса фоссилизированного (захороненного) ОВ в ненарушенных колонках озерных осадков. Пиролиз проводился в Институте нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН на анализаторе SR Analyzer, Humble Instr.Ins (США) (аналитик В.Н. Меленевский). Суть метода заключается в ступенчатом нагреве исследуемой пробы в токе гелия по температурной программе (на первой ступени при изотерме  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3 мин), далее со скоростью  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик, который регистрирует в нем только углеводородную составляющую. Исследование молекулярного состава фоссилизированного ОВ проводилось пиролизом в варианте (Пир-ХМС) при температуре выше  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  с последующим хромато-масс-спектральным анализом образовавшихся продуктов (липидов, лабильных компонентов белково-углеводно-лигнинных веществ). Идентификация соединений проводилась с использованием библиотечных баз данных (NIST) масс-спектров и времен удерживания [Ralph and Hatfield, 1991] (аналитик к.ф.-м.н. В.Н. Меленевский).

*Сканирующий электронный микроскоп.* Изучение микроморфологии и вещественного состава образцов сапропеля и биологических объектов (планктон, макрофиты) проводили с применением электронного сканирующего микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU. Применяли различные режимы детектирования: режим вторичных электронов, позволяющий получить данные о морфологии рельефа; режим отраженных электронов или режим фазового контраста, который дает возможность получить картину распределения электронной плотности в исследуемой пробе; режим характеристического рентгеновского излучения, позволяющий провести рентгеноспектральный микроанализ и получить данные по элементному составу образца [Goldstein, 1981].

*Микробиологические исследования.* Определение численности и послойное распределение различных физиологических групп аэробных и анаэробных микроорганизмов по колонкам донных отложений озер Духовое, Котокель и Минзелинское проведено в Институте водных и экологических проблем ДВО РАН д.б.н. Л.М.Кондратьевой. Аналогичные исследования в колонке донных осадков оз. Большие Тороки выполнены в Лимнологическом институте СО РАН к.б.н. М.Ю. Сусловой. Использована стандартная методика и ее модифицированные версии посева проб суспензий донных осадков из колонок и подсчет колоний аэробных и

анаэробных бактерий [Кузнецов, Дубинина, 1989; Земская и др., 1997; Намсараев, Земская, 2000; Практикум..., 2005; Захарова, Парфенова, 2007].

*Биологический анализ* донных отложений оз. Очки и Минзелинское (последний количественный подсчет остатков водных организмов, наземной и болотной растительности в стратифицированных разрезах) проведен к.б.н. Т.А. Копотевой (ИВЭП ДВО РАН) по методу [Кордэ, 1960, 1968]. Данные биостратификации позволили глубже подойти к вопросу расшифровки уловий осадконакопления в геологическом прошлом, выявлению источников и генезиса захороненного органического вещества.

*Определение основных пороодообразующих оксидов* выполнено рентгенофлуоресцентным анализом в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН (аналитик Н.Г. Карманова) по общепринятой методике [Унифицированные..., 1979].

*Минеральный состав* сапропеля исследован рентгенофазовым анализом (метод порошковой дифрактометрии) на дифрактометре ДРОН-4, режим съемки 40кВ, 24 мА, медное излучение (Cu- $\alpha$ ) в лаборатории геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата ИГМ СО РАН (аналитик Л.В. Мирошниченко).

*Определение степени концентрирования химических элементов донными отложениями.* Органические, органоминеральные и минеральные донные осадки способны накапливать химические элементы в разной степени. Степень накопления элемента в осадках можно выразить отношением концентрации изучаемого  $i$ -го элемента к концентрации некоторого опорного элемента (Sc, Al, Cr, Ti) — «коэффициентом обогащения». Коэффициенты обогащения (Enrichment Factor — EF) рассчитывались по примеру, описанному В. Шотиком [Shotyk et al., 1966], путем нормирования всех химических элементов в донных осадках на опорный элемент Sc, характеризующийся низкой растворимостью (подвижностью) в пресных водах континентальных водоемов [Геохимия..., 1980]. Российские океанологи для этих целей широко используют Al [Лукашин, 1981; Биогеохимия..., 1983]. В настоящей работе опорными элементами выбраны Al и Sc. Для выявления геохимической специфики исследуемых объектов в качестве образца сравнения использованы выдержанные по химическому составу природные объекты, такие, например, как глинистые сланцы [Li, 1991]. Коэффициент EF для донных осадков озер исследуемых регионов Сибири рассчитывали по формуле [Shotyk et al., 1966]:

$$EF = (X_i/X_{Sc})_{\text{образец}} / (X_i/X_{Sc})_{\text{глин. сланец}}$$

где,  $X_i$  образец — содержание  $i$ -го химического элемента в объекте исследования;  $X_{Sc}$  — содержание скандия в объекте исследования;  $X_i$  глин. сланец — содержание химического элемента в глинистом сланце;  $X_{Sc}$  глин. сланец — содержание скандия в глинистом сланце.

*Формы нахождения элементов* в озерных и поровых водах рассчитывали с помощью программных комплексов WATERQ4F [Ball, Nordstrom, 1991] и «Селектор-С» [Karpov et al., 2002]. В программе WATERQ4F химические формы рассчитываются из соответствующих констант равновесия, состав возможной твердой фазы — через индексы насыщения. При расчетах в качестве исходной информации использовали известный валовый химический состав поверхностных вод и Eh-pH характеристики. Алгоритм программного комплекса «Селектор-С» основан на методе минимизации свободной энергии Гиббса гетерогенной системы. Теоретические основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс [Карпов, 1981].

*Методика селективного растворения (ступенчатое выщелачивание)* применялась для определения форм нахождения химических элементов в донных осадках исследуемых озер. Суть данной методики заключается в последовательной обработке вещества различными реагентами (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Методика ступенчатого выщелачивания

Фракции	Реагенты и условия	Разрушаемая фракция
1. Обменная фракция	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1:10)	Ионообменные формы
2. Карбонаты	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , $\text{HNO}_3$ до pH 5 (10 ч) (1:100)	Карбонатные формы
3. Оксиды и гидроксиды Fe и Mn	0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25% $\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:10)	Оксиды и гидроксиды Fe, Mn
4. Органические вещества	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ до pH 1,5 (1:10)	Органические вещества
5. Твердый остаток		—

Наиболее мобильные формы элементов выделяются с первыми фракциями, с каждой последующей стадией происходит разложение более устойчивых соединений. Формы нахождения Mn в осадках определяли с помощью методики селективного растворения [Klemm et al., 2000], адаптированной для карбонатных осадков. Полученные растворы после выщелачивания измерялись на содержания Ca, Mg, Mn, Fe методом атомной абсорбции (аналитики: вед. инж. Макарова И.В. и вед. инж. Иванова Л.Д.). Однако, известным фактом является то, что на карбонатной стадии частично растворяются оксиды и гидроксиды Mn [Федотов, Спиваков, 2008]. Поэтому в дополнение к данному подходу использовался независимый метод, позволяющий отделить Mn, входящий в состав карбонатов, от Mn в его оксидных фазах — метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

*Метод электронного парамагнитного резонанса.* Спектры ЭПР образцов записывали в ИХКГ СО РАН спектрометром фирмы «Bruker» с использованием двойного резонатора (аналитик к.ф.-м.н. Стась Д.В.). Спектры ЭПР образцов представляют собой типичный спектр

ионов  $Mn^{2+}$  в кальците. Наблюдаются шесть дублетов сверхтонкой структуры (СТС) с расстояниями между ними примерно 94 Гс и парами линий запрещенных переходов между дублетами. Количество ионов  $Mn^{2+}$  в кальцитах образцов определяли по интегральной интенсивности спектра, которая измерялась с помощью двойного интегрирования низкополевого дублета СТС и сравнивалась с интегральной интенсивностью стандартного образца. Концентрация ионов  $Mn^{2+}$  в этом образце была измерена атомной адсорбцией и составляла 80 г/т.

*Формы нахождения серы* ( $S_{общая}$ ,  $S(VI)_{сульфатная}$  и  $S(II)_{сульфидная}$ ) определяли следующим образом: для определения  $S_{общая}$  проводили разложение пробы сапропеля азотной кислотой под крышкой при нагревании, затем добавляли соляную кислоту. При таком разложении сульфидная сера переходит в сульфатную и определяется общее её количество ( $S_{общая}$ ). Из отдельной навески осадка удаляли сульфидную серу разбавленной соляной кислотой и фильтрованием нерастворимого остатка. В фильтрате остается только сульфатная сера, количество которой определяли. По разности  $S_{общая}$  и  $S_{сульфатная}$  находили  $S_{сульфидная}$  (аналитик Н.Н. Болдырева, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

Таким образом, рассмотрены методические особенности геохимического опробования органогенных отложений (сапропелей) малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья с целью изучения их геохимии комплексом высокочувствительных методов анализа. Новаторским подходом в представленной работе является примененный на первом этапе исследований вибрационный метод бурения, позволяющий вскрывать всю толщу озерных отложений и получать длинные керны с ненарушенной структурой, что дает возможность изучать лито- и биостратиграфию отложений за весь исторический период их формирования.

Детально охарактеризованы методы изучения микроморфологии и вещественного состава образцов сапропеля (органическое и минеральное вещество) — сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионной спектроскопией и рентгеноструктурный анализ.

Применен методический подход для выявления геохимической специфики микроэлементного состава органогенных донных отложений путем сравнения с кларками глинистых сланцев с предварительным нормированием на опорные элементы Al и Sc.

Столь сложный комплекс методов исследования необходим для того, чтобы уменьшить неоднозначность выводов, получаемых отдельными методами, и повысить достоверность интерпретаций.

## Глава 3. Объекты исследования

### 3.1. Основные характеристики озёр и их местоположение.

#### Природно-геологические особенности водосборных бассейнов исследуемых озёр

Для комплексного изучения геохимии полных голоценовых разрезов сапропелевых отложений были выбраны типовые для исследуемых регионов водоёмы. На юге Западной Сибири в междуречье рек Обь и Иртыш — озера Большие Тороки и Минзелинское с органо-минеральным типом осадков. С целью сравнительного анализа этих двух озёр исследовано оз. Иткуль с минеральным типом осадков. В Восточном Прибайкалье выбраны типовые озера с органическим типом осадков — Котокель (крупнейшее в Прибайкалье), Духовое и Очки, все они расположены в непосредственной близости от Байкала.

*Оз. Большие Тороки* ( $55^{\circ} 39'$  с.ш.,  $80^{\circ} 61'$  в.д.) находится в лесостепной ландшафтной зоне Новосибирской области (Каргатский район) в пределах Восточно-Барабинской низменной равнины (рис. 3.1). Это типичная озерно-аллювиальная равнина. Здесь нет выхода коренных пород, так как они погребены под слоем разновозрастных осадочных пород — от докембрийских до четвертичных. Четвертичная часть геологического разреза включает разнофациальные толщи. Нижние горизонты представлены кочковской свитой, сложенной очень плотными известковистыми глинами и суглинками и разнозернистыми песками озерного и субаэрального генезиса. В глинах встречаются прослои погребенных почв. Верхняя часть четвертичных толщ представлена федосовской свитой Барабы, сложенной озерно-аллювиальными суглинками и глинами [Краснов, 1984]. Наличие погребенных почв и глинистый состав отложений позволяет относить значительную часть четвертичного разреза к лёссово-почвенной серии отложений [Зыкина и др., 1981]. Лёссы накапливались в холодные этапы ледниковий, а почвы — в теплые межледниковые этапы. Субаэральные покровные лёссовидные отложения времени последнего оледенения распространены на Обь-Иртышском междуречье повсеместно, кроме первой речной террасы и поймы, и образуют слой мощностью в 5–6 м [Волков и др., 1969; Волков, 2003].

Территория района характеризуется невысоким залеганием грунтовых вод, часто минерализованных, которые в понижениях рельефа нередко вызывают заболачивание [Органо-минеральное сырьё., 1990; Кравцов, Донукалова, 1999]. Большую площадь на территории района занимают травяные низинные, тростниковые и осоковые болота, они расположены в долинах рек, приозерных и болотных котловинах. Широко распространены солонцово-

солончаковые и болотно-солончаковые луга, занимающие понижения, плоские равнины, долины рек и окраины болот [Воскресенский, 1962].

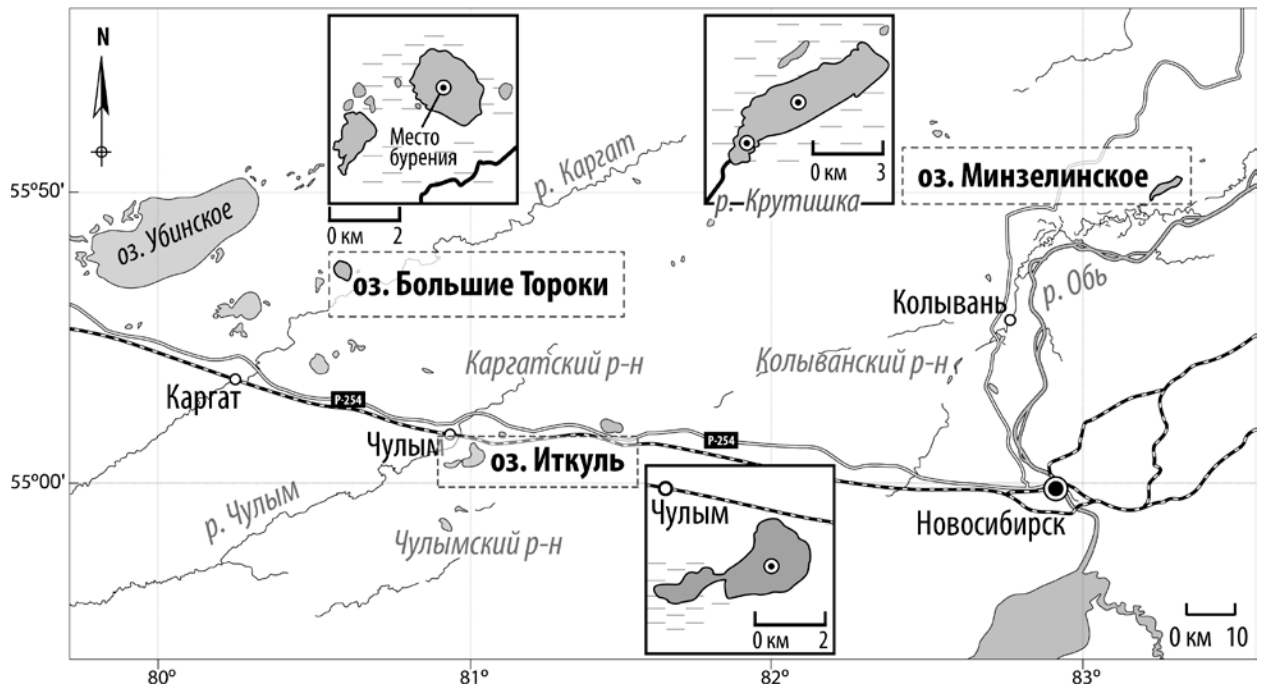


Рис. 3.1. Карта-схема расположения озер юга Западной Сибири (Большие Тороки, Иткуль, Минзелинское) и места бурения скважин

Почвы Каргатского района представлены луговыми, лугово-черноземными почвами, солонцами и солончаками. Лугово-черноземные почвы обогащены водорастворимыми солями макро- (Ca, Mg, K, Na, Cl, S) и микроэлементов (J, Br, F, B, Sr). Содержание карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ) в  $S_x$  горизонте этих почв достигает 13,6% [Сысо, 2007]. В профиле почв ясно выражены признаки осолодения и солонцеватости. Широко развиты солончаки и солонцы с высокими содержаниями натрия и карбонатными горизонтами [Кравцов, Донукалова, 1999; Ильин, Сысо, 2001]. В целом, основными геохимическими процессами, дифференцирующими почвенный покров в Новосибирской области, являются гидроморфизм и засоление [Добротворская, 2009; Ильин, Сысо, 2001].

Оз. Большие Тороки реликтового происхождения и представляет собой послеледниковый водоем, чаша его плоская, а склоны пологие. Длина озера 4,2 км, ширина — 2,9 км, глубина — 0,5 м, площадь акватории — 9,5 км<sup>2</sup>, площадь водосбора — 49,2 км<sup>2</sup>, запасы сапропеля в озере — 4403 тыс. т. [Органо-минеральное сырье..., 1990], мощность осадков — 1,8 м [Мальцев и др., 2014б]. Оз. Большие Тороки относится к водоемам с малым водосбором (удельный водосбор — 5,7). Озеро бессточное, питание осуществляется за счет весенних паводков и атмосферных осадков. Озеро расположено на площади торфяных месторождений [Органо-минеральное сырье..., 1990].



Для озера характерен массивно-зарослевый тип зарастания, растительность занимает до 75 % акватории. В прибрежной зоне доминируют полупогруженные растения — тростник, рогоз, различные виды осок. На акватории — погруженные макрофиты (уруть, рдесты, наяда) [Зарубина, 2013].

Климат территории водосбора озера континентальный, влажный, среднее количество осадков 393 мм. Средние температуры января:  $-19,8^{\circ}\text{C}$ , июля:  $+18,4^{\circ}\text{C}$ . На водосборе распространены осиново-березовые колки, в приозерной котловине — тростниковые болота [Кравцов, Донукалова, 1999].

Оз. *Иткуль* ( $55^{\circ} 03'$  с.ш.,  $81^{\circ} 02'$  в.д.) расположено в лесостепной ландшафтной зоне Новосибирской области (Чулымский район) в пределах Восточно-Барабинской низменной равнины (рис. 3.1). По территории района протекает сеть малых рек, наиболее крупная из них — р. Чулым. Озеро Иткуль расположено в 2,5 км от долины р. Чулым, однако, имеет междуречное положение и гидрологически с рекой не связано. Вместе с тем, оз. Иткуль находится на восточном краю области распространения гривного рельефа эолового происхождения — Причановской низменной равнины, в центре которой находится оз. Чаны. Эта область характеризуется распространением, так называемой, гривной толщи — слоя суглинков лёссовидного облика позднеледникового возраста, перекрывающих все элементы рельефа, кроме речных пойм. Эти отложения обнажаются по берегам оз. Иткуль и являются основным источником осадков озера. Берега оз. Иткуль имеют абразионный уступ, образованный в лёссовидных суглинках в результате деятельности волн. Основание уступа расположено примерно на 1 м выше современного уровня озера, что свидетельствует о прошлых трансгрессиях, небольших в абсолютном выражении, но значительных в относительных, поскольку глубина оз. Иткуль около 3 м [Волков и др., 1969].

Почвы Чулымского района (местоположение оз. Иткуль) представлены луговыми и лугово-черноземными почвами, черноземами обыкновенными, солонцами и солончаками с высокими содержаниями натрия и карбонатными горизонтами [Кравцов, Донукалова, 1999; Ильин, Сысо, 2001]. В долине реки Чулым развиты песчано-алевритовые глины. Эти породы известковистые и содержат 10–15 % кальцита. Тяжелая часть фракции (2–3%) представлена эпидотом, магнетитом, титаномагнетитом, гетитом, в единичных зернах встречаются циркон, гранат, рутил. Отмечается засоленность песчано-алевритовых глин [Органо-минеральное сырье..., 1990].

Оз. Иткуль реликтового происхождения и представляет собой послеледниковый водоем. Длина его 5,2 км (с заливом — 8,7 км), наибольшая ширина 3,7 км, средние глубины в центральной части озера ~1,5–1,8 м (максимальная — 3 м), площадь акватории — 15,1 км<sup>2</sup>, площадь водосбора — 124 км<sup>2</sup>, оценочные (забалансовые) запасы сапропеля в озере — 16774

тыс. т. Оз. Иткуль относится к озерам с малым водосбором (удельный водосбор — 8,2). Питание озера осуществляется за счет весенних паводков и атмосферных осадков [Органо-минеральное сырье., 1990].

Оз. Иткуль характеризуется бордюрным типом зарастания макрофитами. Бордюры формируются из пояса тростника, вдоль которого отдельными пятнами встречаются сообщества погруженных макрофитов, преимущественно рдестов. Заросли высшей водной растительности занимают не более 10% общей акватории водоема [Зарубина, 2013].

Климат территории водосбора континентальный, влажный, за год выпадает в среднем от 320 до 400 мм осадков (240–310 мм из них приходится на теплое время). Средние температуры января — от  $-19$  до  $-21$  °С, июльские температуры  $17$ – $19$  °С. На водосборе распространены лиственные леса, состоящие в основном из березы и осины [Кравцов, Донукалова, 1999].

Оз. Минзелинское ( $55^{\circ} 53'$  с.ш.,  $83^{\circ} 23'$  в.д.) расположено в подзоне южной подтайги северной лесостепной ландшафтной зоны Новосибирской области в северо-восточной части Колыванского района (рис. 3.1). Озеро занимает интразональное положение — находится в Обском пойменно-террасовом геоморфологическом районе на первой древней террасе левого берега р. Оби (терраса приподнята над поймой на 5–7 м). Эта терраса образована слоистыми песчаными и супесчаными отложениями [Органо-минеральное сырье., 1990].

Террасовый комплекс р. Оби, и, в частности, левый борт речной долины, где расположено оз. Минзелинское, включает две террасовые ступени (толмачевскую и кудряшовскую террасы). Толмачевская терраса высотой около 20 м образовывалась во вторую половину позднего плейстоцена 50–30 тыс. лет назад. Аллювий террасы перекрыт 10–15-метровым слоем лёссовидных суглинков времени сартанского оледенения, что является ее отличительной особенностью. Кудряшовская терраса имеет высоту около 10 м и не перекрыта лёссами, что ограничивает время ее образования позднеледниковым временем около 13–11 тыс. лет назад [Орлова, 1990]. Кудряшовская терраса имеет нетипичный для речных толщ разрез. Она лишена глинистых пойменных фаций, а нацело сложена песками, часто грубо косослоистыми. Такие особенности строения позволяют предполагать образование террасы в результате катастрофических стоков при спуске гигантских озерных водоемов Алтая [Волков, 2007].

Надпойменные террасы р. Оби представлены дерново-подзолистыми и серыми лесными почвами. Дерново-подзолистые почвы характеризуются обедненностью верхней части профиля окислами и относительным обогащением кремнеземом, кислой и сильнокислой реакцией (рН 3,3–5,5). В составе поглощенных катионов имеются Са, Mg, H и Al, почвы бедны N и P [Органо-минеральное сырье., 1990].

Оз. Минзелинское имеет вытянутую в северо-восточном направлении форму с несколько суженной частью посередине. Длина озера 12 км, наибольшая ширина 2,2 км, средняя глубина

0,35–0,65 м, максимальные глубины (2,0–3,5 м) отмечаются в северо-восточной части озера в Тарагатской ямке, площадь акватории изменяется от 13,8 до 19,8 км<sup>2</sup> при различных уровнях воды в озере (средняя — 15 км<sup>2</sup>), водосборная площадь — 31,9 км<sup>2</sup>, запасы сапропеля в озере около 8159 тыс. т., мощность осадков в среднем 4,5 м. Оз. Минзелинское относится к озерам с малым водосбором (удельный водосбор 1,6–2,3). Питание озера осуществляется за счет весенних паводков и атмосферных осадков. Притоков озеро не имеет, из него вытекает река Крутишка, которая впадает в р. Обь. На водосборе распространены кедровые, сосновые, березовые леса и обширные болота [Органо-минеральное сырье..., 1990].

Озеро имеет сплавинный тип зарастания, характерный для малых мелководных озер с заболоченными берегами, особенно много сплавин наблюдается вдоль северного берега озера. Широкий бордюры вдоль заболоченных берегов озера образуют тростник, рогоз, различные виды осок, которые служат основой образования сплавин. До 40% акватории водоема зарастает погруженными макрофитами: телорезом, гидриллой и водокрасом [Зарубина, 2013].

Климат территории водосбора континентальный, среднее количество осадков 432 мм. Средние температуры января: –19,1 °С, июля: +18,6 °С. Период со снежным покровом продолжается 160–165 дней [Кравцов, Донукалова, 1999].

Оз. *Котокель* (52° 79' с.ш., 108° 13' в.д.) занимает большую часть Котокельской впадины, расположенной на юго-восточном побережье Среднего Байкала в двух километрах от него (рис. 3.2). В морфоструктурном отношении Котокельская депрессия представляет собой южный отрезок Кикинско-Котокельско-Каточик-Туркинской группы впадин в пределах переходной зоны от Байкальского рифта к передовой ступени хребта Улан-Бургасы [Солоненко и др., 1968]. В геологическом строении горного обрамления и днища Котокельской впадины принимают участие различные стратифицированные образования — архейская, протерозойская и кайнозойская группы, позднепротерозойские интрузии баргузинского комплекса и др. [Краткая..., 1981].

Оз. Котокель, расположенное на сниженной тектонической ступени, заполненной песчаными отложениями, имеет превышение над озером Байкал немногим более 2 м. Ряд исследователей считали Котокель бывшим заливом оз. Байкал, обособившегося в результате понижения уровня последнего [Верещагин, 1918; Пантелеев, 1927; Кожов, 1938; Ламакин, 1959; Белова, 1985]. Другие геологи обосновывали генетическую связь с Байкалом не самого озера, а всего поля песчаных отложений [Мац и др., 2001]. Однако, изучение собственно отложений оз. Котокель не показало наличие остатков байкальских организмов [Кордэ, 1968]. В настоящее время известна независимая от Байкала история озера Котокель в течение последних 50 тысяч лет [Shichi et al., 2009; Кривоногов, 2010].

Почвенный покров водосборного бассейна оз. Котокель представлен различными типами почв. Преобладают серые метаморфические почвы, занимающие до 44% площади бассейна. Торфяные эутрофные почвы распространены по восточному берегу и окаймляют почти все южное побережье. Темногумусово-глеевые почвы узкой полосой примыкают к северному берегу озера [Гынинова и др., 2013].

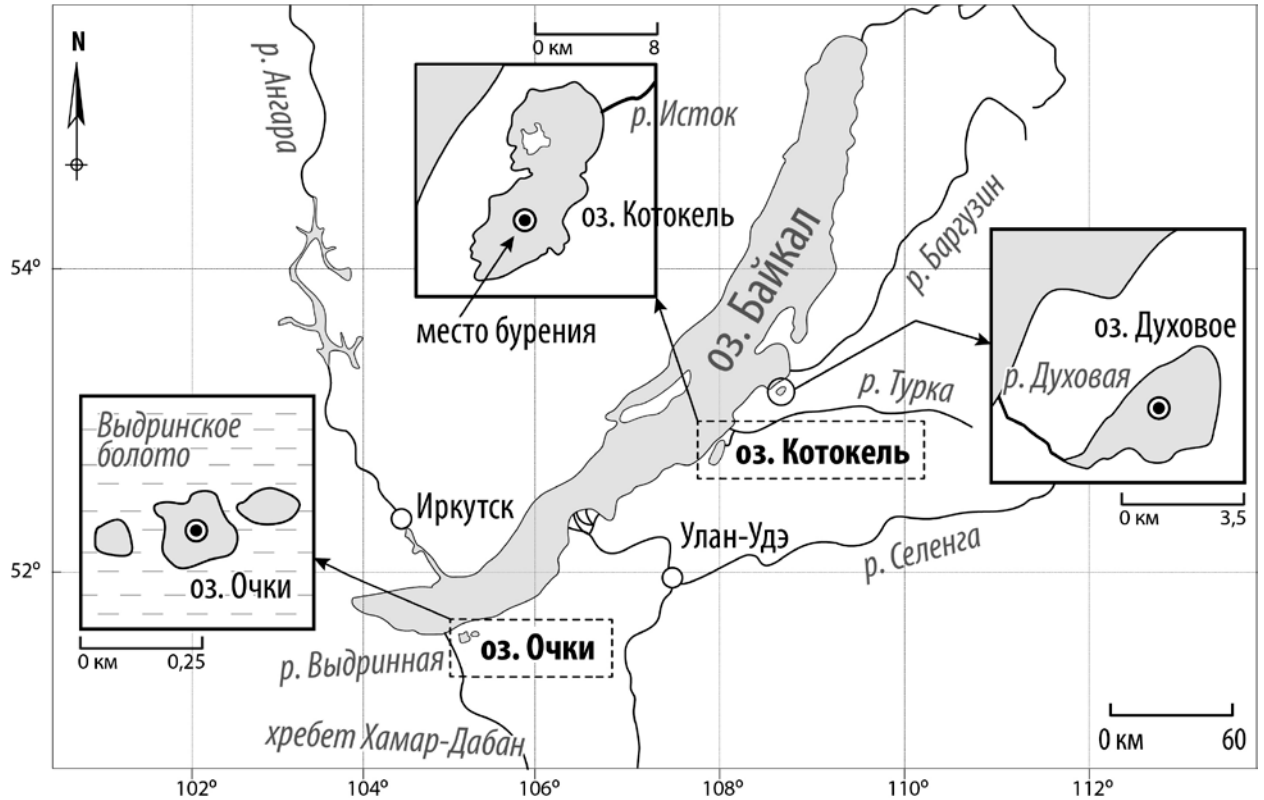


Рис. 3.2. Карта-схема расположения озер Восточного Прибайкалья (Котокель, Духовое, Очки) и места бурения скважин

Озеро Котокель является крупнейшим по площади водоемом в Прибайкалье. Абсолютная отметка водного зеркала озера — 458 м над уровнем моря, а Байкала — 455,5 м. Длина озера составляет 15 км, средняя ширина — 4,6 км, средняя глубина 4,0–4,5 м (максимальная 14 м), площадь акватории — 70 км<sup>2</sup>, площадь водосбора — 183 км<sup>2</sup>, мощность сапропелевой толщи ~20 м. Оз. Котокель является слабопроточным водоемом с замедленным водообменном, по низкому показателю удельного водосбора (2,6) относящееся к аккумулятивным водоемам [Озеро Котокельское..., 2013].

В оз. Котокель впадают около 20 ручьев и ключей. Сток из оз. Котокель в Байкал осуществляется на севере через р. Исток, которая впадает в р. Турка. В северной части озера находится большой каменистый остров Монастырский площадью 2,3 км<sup>2</sup>. Исключительной особенностью оз. Котокель является своеобразие гидрологического режима в сезонном аспекте. Уровень воды в нем повышается в мае-июне за счет поверхностного стока, обеспеченного

зимними осадками, достигает максимума в июле и понижается в августе-сентябре. Такой сезонный режим уровня воды приводит к стоку болотных вод из побережья в озеро и обогащению вод биогенными элементами во второй половине лета. В условиях летней гомотермии в южной котловине озера выявлена стратификация воды, которая может приводить к застойным явлениям [Озеро..., 2013].

В котловине озера преобладают светлохвойные леса — лиственничные и сосновые травяно-кустарничковые с березой. Темнохвойные породы (кедр сибирский, пихта сибирская и ель обыкновенная) входят в качестве дополняющих компонентов в состав сосновых и смешанных пород. Южное побережье озера заболочено и занято сообществами из осок и хвощей, покрытие сфагновыми мхами составляет 90–100% [Аненхонов и др., 2013].

Побережье оз. Котокель окаймляют сменяющие друг друга заросли полупогруженных растений — камыша, рогоза и тростника. В толще воды практически все озеро окаймляют сообщества погруженных макрофитов. В затишных участках заливов и в устьях ручьев встречаются сообщества растений с плавающими листьями. Преобладающая глубина произрастания погруженных растений 0,5–1,5 м, максимальная (3 м) отмечена по северо-восточному побережью озера [Базарова, Неронов, 2013].

Климат Прибайкалья континентальный, что обусловлено значительной удаленностью от морей, большой абсолютной высотой территории над уровнем моря [Ладейщиков, 1982]. На оз. Котокель ветры западного направления дуют через падь Ярцы и из-за такого расположения котловины воды озера активно перемешиваются (в южной части озера сильны наносные явления). Средняя температура января составляет около  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а июля:  $+16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Среднегодовая сумма атмосферных осадков в котловине озера около 400 мм. Наиболее влажными являются июль и август, осенью и зимой осадков мало [Атлас..., 1993].

Оз. *Духовое* ( $53^{\circ} 18'$  с.ш.,  $108^{\circ} 53'$  в.д.) расположено на побережье Баргузинского залива в 18 км от устья р. Баргузин и в 2 км от Байкала у с. Максимиха (рис. 3.2). В геологическом строении побережья Баргузинского залива принимают участие различные интрузивные образования — верхнепротерозойские-нижнепалеозойские гранитоиды, палеозойские гранитоиды, сиениты, диориты и др. Почвенный покров водосборного бассейна оз. Духовое представлен дерновыми лесными почвами и подзолами [Атлас..., 1993].

Озеро Духовое мелководное, треугольной формы, лежит в обширной, почти круглой котловине, замкнутой в горах, и занимает северную часть этой котловины, близко примыкающую к горам. Южный и частично юго-восточный участок котловины представляют собой топкое болото с небольшими озерками [Скабичевский, 1942]. Озеро сформировалось в позднеледниковую эпоху, после образования четвертой террасы Байкала [Думитрашко, 1949].

Расположено оз. Духовое на высоте 514 м над уровнем моря и 95 м над уровнем Байкала. Длина водоема составляет 2500 м, а ширина — 1600 м. Глубина озера не более 2,8 м. Площадь акватории озера составляет 7,15 км<sup>2</sup> [Путеводитель..., 2011]. В озеро впадает несколько ручьев и ключей, главным образом, на восточном и южном берегах. Из озера вытекает небольшая речка Духовая; постепенно сужаясь, озеро незаметно переходит в исток речки, которая впадает в Байкал почти по прямой линии, сначала в узкой, затем постепенно расширяющейся долине [Диатомовые..., 1974]. 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, который является основным биопродуцентом органического вещества, формирующего в озере сапропель. Дно озера в прибрежной части покрыто макрофитами: сплошными зарослями рдестов, урути и кубышки [Диатомовые..., 1974].

Климат территории водосбора — континентальный, среднее количество осадков 380 мм, из которых 279 мм приходится на теплое время. Средние температуры января: –19 °С, июля: +18 °С. На водосборе озера распространены преимущественно светлохвойные таежные леса [Атлас..., 1993].

Оз. *Очки* (51° 29' с.ш., 104° 52' в.д.) расположено на юго-восточном побережье Байкала в правобережной части р. Выдринная (на границе Иркутской области и Республики Бурятия) на возвышенности ледникового происхождения у подножия хребта Хамар-Дабан (рис. 3.2). Это типичный конечно-моренный вал, каких много в устьях троговых долин, спускающихся к Байкалу с окружающих хребтов. Вал образовался в одну из стадий позднеплейстоценового оледенения и имеет форму подковы шириной около 7 км и высотой около 50 м. Река Выдринная разрезает его посередине и имеет довольно разработанную долину шириной около 200 м в наиболее узком месте. Поверхность морены выглажена, а верхний слой отложений переработан денудацией. Характерные для моренных валов инверсионные котловины неглубокие, заполненные валунно-песчаным материалом, приурочены в основном к гребню вала и образуют цепь озер и болот [Кривоногов, 2010].

Почвенный покров водосборного бассейна оз. Очки представлен различными типами почв. Преобладают подбурые, бурые лесные почвы и подзолы [Атлас..., 1993].

Глубина озера около 3 м. В соседнем понижении рельефа расположено верховое болото Выдринское с мощностью торфа 4,5 м. Озеро составляет с верховым болотом взаимодополняющую друг друга озерно-болотную систему. Уровень озера на 2 м выше, чем болота и между ними находится перемычка высотой около 5 м. Перемычка и подстилающие

породы сложены моренным материалом, что практически исключает фильтрацию воды из котловины озера в болото. Питание, как озера, так и болота преимущественно атмосферное [Леонова и др., 2015a]. Тем не менее, не исключено и поступление глубинных подземных вод по зонам тектонических нарушений. Для этого района характерны холодные азотные и метановые воды [Атлас..., 1993].

Берега озера представляют сплавины, образовавшиеся из торфяного слоя зеленых бриевых и сфагновых мхов и остатков прибрежной и береговой растительности. В летнее время при максимальном прогреве воды (27 °С) отмечается массовое развитие как фито- так и зоопланктона, а осенью при снижении температуры воды до 11 °С вспышку биомассы дают колониальные золотистые водоросли. Наряду с автохтонным органическим веществом в составе планктона в озеро привносится и аллохтонное ОВ — остатки зеленых бриевых и сфагновых мхов. Основная роль в образовании сапропеля в центральной части принадлежит фито- и зоопланктону, в прибрежном мелководье — гидрофитам [Леонова и др., 2014б].

Климат территории водосбора озера Очки континентальный, среднее количество осадков высокое, до 1000 мм. Средние температуры января: –18 °С, июля: +16 °С. На водосборе озера распространены преимущественно кедрово-пихтовые леса [Атлас..., 1993].

### **3.2. Химический состав воды и зональные особенности гидрохимического состояния исследуемых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья**

Геоморфологические, ландшафтно-геохимические и климатические особенности территорий расположения озер определяют химический состав и минерализацию озерных вод. Внутриводоемные (лимнические) процессы — взаимодействие абиотических (вода и донные отложения) и биотических (бактерии, растения и животные) компонентов, количество растворенных элементов и газов также оказывают влияние на формирование физических и химических свойств воды [Вернадский, 1936; Перельман, 1975; Бездина, 2005].

Согласно литературным данным [Савченко, 1997, 2004; Бакаев, Савченко, 2013] основная часть растворенных веществ в воде малых озер юга Западной Сибири представлена доминирующим ионным составом —  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ . По гидрохимическому составу озерной воды можно выделить несколько зональных ландшафтно-лимнологических групп. Для гидрохимического состава озер лесостепной зоны характерны две озерные группы: 1. пресноводные и солоноватые озера с минерализацией до 3000 мг/л; 2. соленые озера с минерализацией более 3000 мг/л. В степной зоне (южная и юго-западная части Новосибирской области) по величине минерализации выделяют солоноватые водоемы с

относительно повышенной минерализацией до 2202,2 мг/л и соленые озера- с минерализацией до 79551 мг/л.

В пределах территории Прибайкалья, в небольшой отдаленности от оз. Байкал, располагаются так называемые малые прибрежные байкальские озера. По литературным данным [Покатилов, 2000], воды озер Прибайкальского региона относятся к разным классам. Одни — к гидрокарбонатным — в них содержание:  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  и, как правило, рН составляет 7,5–6,9, но не меньше 6,5. Тогда, как в другой части региона воды озер можно охарактеризовать как сульфатно-хлоридные. Здесь содержание:  $\text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  при рН выше 7,5 и минерализации 2–4 г/л, где основными катионами уже являются  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

*Основной ионный состав поверхностных вод исследуемых озер юга Западной Сибири.* Поверхностные воды оз. Большие Тороки по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группе натрия и магния согласно [Алекин, 1970], по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0,133$  В, растворенный  $\text{O}_2$  — 6,5 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу сильнощелочных (рН = 9,5), по величине общей минерализации (1081 мг/л) — семейству солоноватых вод по [Перельман, 1989] (табл. 3.1)..

Поверхностные воды оз. Иткуль по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группе натрия [Алекин, 1970], по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0,167$  В, растворенный  $\text{O}_2$  — 6,5 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу сильнощелочных (рН = 9,1), по величине общей минерализации (2098 мг/л) — к семейству солоноватых вод [Перельман, 1989].

Известно [Алекин, 1970], что тип почвенного покрова оказывает значительное влияние на химический состав поверхностных вод, особенно на их минерализацию. Источником высоких содержаний ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в поверхностных водах озер Большие Тороки и Иткуль, являются: во-первых, почвы водосборного бассейна, в профиле которых ясно выражены признаки осолодения и солонцеватости — солончаковые почвы с повышенным содержанием Na и Mg [Сысо, 2007]; во-вторых, испарительная концентрация (в момент отбора проб в августе 2012 г. озера значительно обмелели) — в результате испарения в озерных водах повышается минерализация, и, как следствие, концентрация ионов в них возрастает [Перельман, 1989]. Немаловажным фактором является и зональное расположение этих водоемов — лесостепная ландшафтная зона, для которой характерен активный вынос за пределы почвенных горизонтов карбонатов кальция и магния [Холодов, 2006]. Увеличение роли  $\text{Cl}^-$  характерно для вод повышенной минерализации, для них также характерно некоторое снижение



гидрокарбонатного иона и удаление кальция (выпадение карбонатов), а затем и магния с заметным увеличением доли катионов натрия [Замана, 2009].

Таблица 3.1. Основные гидрохимические показатели поверхностных вод озер юга Западной Сибири, август 2012 г.

Показатель	Ландшафтная зона		
	Лесостепная		Подзона южной подтайги северной лесостепной ландшафтной зоны
	Оз. Большие Тороки	Оз. Иткуль	Оз. Минзелинское
Температура, °С	20,0	19,6	22,2
pH	9,5	9,1	8,3
Прозрачность, см	55	30	35
Eh, В	+0,133	+0,167	+0,200
ОЖ, мг/экв	6,16	9,44	1,68
O <sub>2</sub> растворенный, мг/л	6,5	6,5	4,3
ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	111,2	126,4	105,6
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	1,6	3,7	3,2
C <sub>орг</sub> , мг/л	41,7	47,4	39,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	646,6	1220,0	158,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	26,8	36,0	2,3
Cl <sup>-</sup> , мг/л	164,6	365,8	24,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	1,4	1,1	0,7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0,002	0,062	0,014
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0,010	0,028	0,027
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	15,2	24,0	20,0
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	65,6	100,1	8,2
Na <sup>+</sup> , мг/л	147,4	333,3	11,8
K <sup>+</sup> , мг/л	13,3	17,1	0,1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	0,34	0,41	0,63
Минерализация, мг/л	1081	2098	227

Примечание: ОЖ — общая жесткость воды

По данным В.А. Ковды [1946], концентрации солей в водах и засоленных почвах зоны лесостепи составляют для озерных вод 10–100 г/л, верхних горизонтов солончаков — 0,5–1%, при этом характерными солями в таких солончаках являются Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>, а в солончаках степной зоны появляются еще и соли NaCl. Поскольку озера Большие Тороки и Иткуль располагаются в лесостепной ландшафтной зоне Новосибирской области в районе солончаковых почв, в их водах легко накапливаются ионы Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>. В целом, солонцы и солонцеватые почвы характеризуются щелочной реакцией почвенного раствора и наличием катионов Na<sup>+</sup> в почвенном поглощающем комплексе (больше 5% от емкости обмена). Они и являются источником поставки Na<sup>+</sup> в водоемы [Семендяева, 2010].

Основным источником растворенных в воде сульфатов являются осадочные породы, в состав которых входит гипс, а также почвы, слагающие водосборный бассейн этих озер [Сысо, 2007]. На содержание сульфатов в водах данных озер также могут оказывать влияние процессы распада и окисления органических веществ, содержащих серу. В природных водах обычно наблюдается соотношение ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < Ca<sup>2+</sup> [Алекин, 1953]. Обратное соотношение этих

ионов в водах озер Большие Тороки и Иткуль (табл. 3.1) указывает на метаморфизацию воды с заменой  $\text{Ca}^{2+}$  на другой катион, например  $\text{Na}^+$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , что характерно для минерализованных вод. Сравнительно ограниченная растворимость углекислых солей кальция, обуславливающая непрерывное выведение из водного раствора  $\text{CaCO}_3$  вследствие увеличения в нем концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  за счет испарения воды, определяет низкие концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в водах озер Большие Тороки и Иткуль относительно концентраций всех остальных катионов.

Таким образом, в озерах Большие Тороки и Иткуль формируются воды повышенной минерализации с заметным содержанием анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а из катионов преобладают  $\text{Na}^+$  с заметной долей  $\text{Mg}^{2+}$ . В зависимости от содержания гидрокарбонатов, значение показателя pH поверхностных вод озер Иткуль и Большие Тороки изменяется от 9,1 до 9,5 соответственно. В таких щелочных водах, где основными катионами являются  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (с заметным содержанием  $\text{K}^+$ ), катионы  $\text{Ca}^{2+}$  занимают второстепенную роль, так как активно осаждаются в форме карбонатов.

Поверхностные воды оз. Минзелинское по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция [Алекин, 1970], по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0,200$  В, растворенный  $\text{O}_2$  — 4,3 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу нейтральных и слабощелочных (pH = 8,3), по величине общей минерализации (227 мг/л) — к семейству пресных вод [Перельман, 1989]. В момент отбора проб (август 2012 г) юго-западная часть водоема сильно обмелела, и уровень воды упал в месте отбора до 0,2–0,5 м.

Озеро Минзелинское имеет заболоченные, сильно заросшие берега, сплавиный тип зарастания и, как следствие, повышенную продукцию органического вещества. Активно разлагающиеся растительные остатки поставляют в воду озера углекислый газ,  $\text{HCO}_3^-$  и зольные элементы в пропорции, соответствующей их содержанию в живом растительном веществе:  $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ , что приводит к формированию гидрокарбонатно-кальциевого типа вод. Поэтому в качестве доминирующего аниона воды этого озера содержат  $\text{HCO}_3^-$  (159 мг/л), а из катионов —  $\text{Ca}^{2+}$  (20 мг/л). Содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  низкое (2,3 мг/л), что характерно для данного типа ландшафта согласно [Перельман, 1975].

*Основной ионный состав поверхностных вод исследуемых озер Прибайкалья.* Поверхностные воды оз. Котокель по преобладающим ионам по [Алекин, 1970] (табл. 3.2) относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция (табл. 3.2), по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0,312$  В, растворенный  $\text{O}_2$  — 9,9 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу нейтральных (pH = 6,9), по величине общей минерализации (86 мг/л) — к семейству ультрапресных вод по [Перельман, 1989]. Интересен факт повышения значений pH воды в оз. Котокель до щелочных значений 9,5,

показанный в работе [Озеро..., 2013], наблюдавшийся при цветении фитопланктона, который активно поглощает углекислый газ и тем самым снижает концентрацию ионов водорода.

Таблица 3.2. Основные гидрохимические показатели поверхностных вод озер Прибайкалья

Показатель	Ландшафтная зона		
	Гольцовая, светлохвойно-мерзлотно-таежная, горная		Гольцовая, таежная
	Оз. Котокель	Оз. Духовое	Оз. Очки
Температура, °С	15,3	25,3	23,0
pH	6,9	7,1	5,4
Прозрачность, см	60	40	—
Eh, В	+0,312	+0,307	+0,368
ОЖ, мг/экв	0,72	0,75	0,02
O <sub>2</sub> растворенный, мг/л	9,9	14,1	6,7
ХПК, мгО <sub>2</sub> /л	14,5	61,2	22,1
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /л	2,3	4,3	1,9
C <sub>орг</sub> , мг/л	5,4	22,9	8,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	48,8	58,6	> 0,01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	4,2	31,5	2,3
Cl <sup>-</sup> , мг/л	11,5	8,1	< 0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	1,90	0,64	0,09
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , мг/л	0,046	0,020	0,025
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л	0,031	0,09	> 0,01
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	8,8	9,0	0,3
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	3,4	3,6	0,1
Na <sup>+</sup> , мг/л	6,5	7,4	0,3
K <sup>+</sup> , мг/л	0,9	0,9	0,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	0,25	1,89	0,19
Минерализация, мг/л	86,0	121,7	3,4

Примечание: ОЖ — общая жесткость воды

Поверхностные воды оз. Духовое относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция [Алекин, 1970], по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных (Eh = +307 В, растворенный O<sub>2</sub> — 14,1 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу нейтральных (pH = 7,1), по величине минерализации (122 мг/л) — к семейству ультрапресных вод по [Перельман, 1989].

Формирование химического состава поверхностных вод озер Котокель и Духовое в большей степени определяют процессы разложения органического вещества в почвах. Согласно [Перельман, 1982], гидрокарбонатно-кальциевый химический состав почвенных, грунтовых и, в конечном итоге, поверхностных вод водоемов формируют именно процессы разложения большого количества растительных остатков в почвах. В результате минерализации органического вещества образуется углекислый газ, который, растворяясь, дает анион HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Источником катионов Ca<sup>2+</sup> служит органическое вещество растительных остатков, содержание кальция в котором достаточно велико. Более низкие содержания магния, натрия и калия в органическом веществе определяет их подчиненное значение в гидрокарбонатно-кальциевых водах озер Котокель и Духовое.

Также источником ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в водах озер Котокель и Духовое являются продукты выветривания коренных пород. Это могут быть различные алюмосиликаты, например, плагиоклаз, который встречается в донных осадках исследуемых озер. Больше, в 5–7 раз, содержание натрия, чем калия в поверхностных водах данных водоемов объясняется, с одной стороны, лучшим поглощением  $\text{K}^+$  поглощающим комплексом осадка, а с другой — тем, что  $\text{K}^+$ , являясь элементом, необходимым для жизнедеятельности растений, извлекается ими в больших количествах, чем  $\text{Na}^+$ .

Учитывая, что поступление магния в растворимой форме (бикарбонат  $\text{Mg}$ ) происходит в основном с поверхностными и подземными водами, двукратное преобладание  $\text{Ca}$  над  $\text{Mg}$  в маломинерализованных водах озер Котокель и Духовое, по-видимому, объясняется преобладанием кальция над магнием в осадочных и подстилающих породах (кларк  $\text{Ca}$  — 3,82%, кларк  $\text{Mg}$  — 1,52%) согласно [Алекин, 1953]. В целом, отношение  $\text{Ca}/\text{Mg}$  в водах исследуемых озер колеблется в широких пределах — так, в прибайкальских озерах оно составляет 2:1, а в западносибирских озерах варьирует от 1:4 (оз. Большие Тороки и оз. Иткуль) до 2:1 (оз. Минзелинское). Причины такого разброса следует искать, как говорилось выше, в литологии — внешнем источнике поступления  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ , с одной стороны, с другой — в характере процессов и особенностях водного баланса каждого озера.

Следует отметить, что маломинерализованные воды прибайкальских озер Котокель и Духовое, содержащие ион  $\text{HCO}_3^-$  на уровне  $\pm 50$  мг/л, практически всегда будут ненасыщенны  $\text{CaCO}_3$  в отличие от западносибирских озер, в воде которых содержание  $\text{HCO}_3^-$  в несколько раз выше (табл. 3.1, 3.2), что не противоречит расчетам О.А. Алекина [1953].

Химический состав поверхностных вод оз. Очки кардинально отличается от остальных озер. Это обусловлено комплексом факторов — расположением оз. Очки в непосредственной близости от верхового Выдринского болота, большим содержанием в воде озера органических веществ и атмосферным питанием. На фоне практически полного отсутствия в воде гидрокарбонатного иона ( $\text{HCO}_3^-$ ) и очень низких концентраций  $\text{NO}_3^-$  (0,09) и  $\text{NO}_2^-$  (0,025 мг/л) содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  относительно велико (2,3 мг/л). Согласно [Перельман, 1999] — это типичные глеевые (болотные) воды, которые содержат большое количество органических веществ: ХПК (22), БПК<sub>5</sub> (1,9) и  $\text{C}_{\text{орг}}$  (8,3 мг/л). По окислительно-восстановительным условиям воды оз. Очки относятся к типу окисленных кислородных ( $E_h = +0,368$  В, растворенный  $\text{O}_2$  — 6,7 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу слабокислых ( $\text{pH} = 5,4$ ), по величине общей минерализации (3,4 мг/л) — к семейству ультрапресных вод [Перельман, 1989].

Отсутствие ионов  $\text{HCO}_3^-$  в воде оз. Очки связано с кислыми условиями среды ( $\text{pH} = 5,4$ ), при которых карбонатное равновесие смещается в сторону образования угольной кислоты, т.е. диссоциация  $\text{H}_2\text{CO}_3$  в таких кислых условиях сильно затруднена. Это не противоречит данным

[Алекин, 1953], согласно которым при значениях рН воды, равным 5, соотношение угольной кислоты к ее производным ( $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ) составляет до 97%.

Очень низкая минерализация и кислая среда поверхностных вод оз. Очки обусловлены как близостью верхового болота, так и питанием озера преимущественно за счет атмосферных осадков — снеговых и дождевых вод. Известно [Ходжер, 2005], что для юго-восточного побережья Байкала, в целом, характерны высокая аккумуляция ионов  $\text{H}^+$  в снежном покрове, низкая минерализация снеговых вод (2,5–8,0 мг/л) и дефицит литофильных элементов, в том числе щелочных и щелочноземельных. Ведущую роль в подкислении снеговых вод играют нитрат-ионы. Нехватка катионов щелочных и щелочноземельных металлов в составе снеговых вод обуславливает повышенную кислотность поверхностных вод района исследования, особенно в период снеготаяния и летних паводков. Рост кислотности отмечается и в дождевых водах Южного Прибайкалья, характеризующихся низкими концентрациями ионов и малой буферной емкостью [Ходжер, 2005].

Не стоит исключать и тот факт, что в маломинерализованных водах оз. Очки, имеющих постоянный источник поступления  $\text{CO}_2$  и полное отсутствие иона  $\text{HCO}_3^-$ , будет происходить естественное понижение значений рН, подобный эффект рассмотрен в работе [Алекин, 1953]. Также на понижение значений рН в водах исследуемого озера может оказывать влияние диссоциация органических кислот (гумусовых и фульвокислот), вымываемых из торфяных сплавин, которыми сложены берега озера.

Одним из потенциальных источников сульфатного иона в оз. Очки возможно его поступление по зонам тектонических нарушений в составе глубинных подземных вод, содержащих сульфаты, что не противоречит данным по [Атлас..., 1993]. Также хорошо известно [Боч, Мазинг, 1979], что воды, пронизывающие торфяники верховых болот, имеют следующий анионный состав:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ , который могут наследовать воды озера Очки, расположенного непосредственно на массиве верхового болота Выдринское. Это подтверждают данные по гидрохимии вод, пронизывающих Выдринский торфяник, которые имеют схожий ионный состав с водами озера: анионы —  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,86),  $\text{Cl}^-$  (0,42),  $\text{NO}_3^-$  (0,24),  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,01 мг/л); катионы —  $\text{Ca}^{2+}$  (0,60),  $\text{Na}^+$  (0,37),  $\text{Mg}^{2+}$  (0,26),  $\text{K}^+$  (0,11 мг/л). Гидрокарбонатного иона ( $\text{HCO}_3^-$ ) в болотных водах также обнаружено не было (на границе чувствительности метода).

Питание как торфяника Выдринского болота, так и оз. Очки происходит, в основном, за счет атмосферных осадков, поэтому болотные воды имеют схожий ионный состав с озерными водами. Атмосферные осадки юго-восточного побережья Байкала (в районе реки Снежной, недалеко от местоположения оз. Очки) имеют низкие значения рН (4,9) и содержание иона  $\text{SO}_4^{2-}$  на уровне 1,24 мг/л, при полном отсутствии  $\text{HCO}_3^-$  [Ходжер, Сороковикова, 2007;

Томберг и др., 2016], которые и наследуют озерные и болотные воды. Дополнительным источником поступления сульфатов в воды оз. Очки вполне может быть и окисление растворенного органического вещества, которое при контакте озерных вод с атмосферным кислородом может приводить к заметной концентрации иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , что отмечает, например, К.И. Лукашев [Лукашев и др., 1971].

Таким образом, вода оз. Очки содержит очень мало минеральных веществ и много растворенных гумусовых соединений, имеет слабокислую реакцию ( $\text{pH} = 4,8$ ). Ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  во внутриводоемный круговорот поступает меньше, чем расходуется на нейтрализацию гумусовых кислот, за счет чего происходит снижение щелочного резерва. Источником  $\text{SO}_4^{2-}$  и ряда других ионов являются атмосферные осадки.

*Сравнительная характеристика типов озерных вод юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья.* В ряду исследованных озер в зависимости от ландшафтных и внутриводоемных условий по величине минерализации озерные воды дифференцируются на ультрапресные 3,4–86 мг/л (Котокель и Очки), пресные 112–227 мг/л (Духовое и Минзелинское) и солоноватые 1081–2098 мг/л (Большие Тороки и Иткуль). Для озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья по преобладающим анионам характерен гидрокарбонатный и гидрокарбонатно-хлоридный классы вод (рис. 4.3).

Для макрокомпонентов химического состава вод ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) характерно увеличение общего их содержания и смена доминант в ряду озер. Так, преобладающий в озерах Минзелинское, Котокель, Духовое и Очки ион  $\text{Ca}^{2+}$  сменяется в озерах Большие Тороки и Иткуль на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (рис. 4.3). Происходит смена гидрохимического состава озерных вод от гидрокарбонатных кальциевых (Минзелинское, Котокель и Духовое) через гидрокарбонатно-хлоридные натриево-магниевые (Большие Тороки) к гидрокарбонатно-хлоридным натриевым (Иткуль).

В мелководных озерах юга Западной Сибири (Минзелинское, Большие Тороки) и частично и в оз. Иткуль при интенсивном фотосинтезе, исчерпывающем все резервы двуокиси углерода, карбонатное равновесие сдвигается в сторону образования  $\text{CO}_3^{2-}$  из  $\text{HCO}_3^-$ . В результате этого, содержание  $\text{HCO}_3^-$  становится несколько меньшим у поверхности или по всему разрезу водной толщи. Увеличение содержания  $\text{CO}_3^{2-}$  при незначительной величине произведения растворимости  $\text{MgCO}_3$  и особенно  $\text{CaCO}_3$ , создает условия для выпадения в этих водоемах карбонатов кальция и магния. Следствием этого является уменьшение интенсивности накопления в озерных водах ионов  $\text{HCO}_3^-$  и возрастание интенсивности аккумуляции ионов  $\text{Cl}^-$ , что существенно повышает содержание этого иона в воде исследованных западносибирских озер в сравнении с прибайкальскими озерами. Из катионов, при значительном содержании

$\text{CO}_3^{2-}$ , могут накапливаться в больших количествах только  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , что и наблюдается для озер Большие Тороки и Иткуль, и частично для оз. Минзелинское.

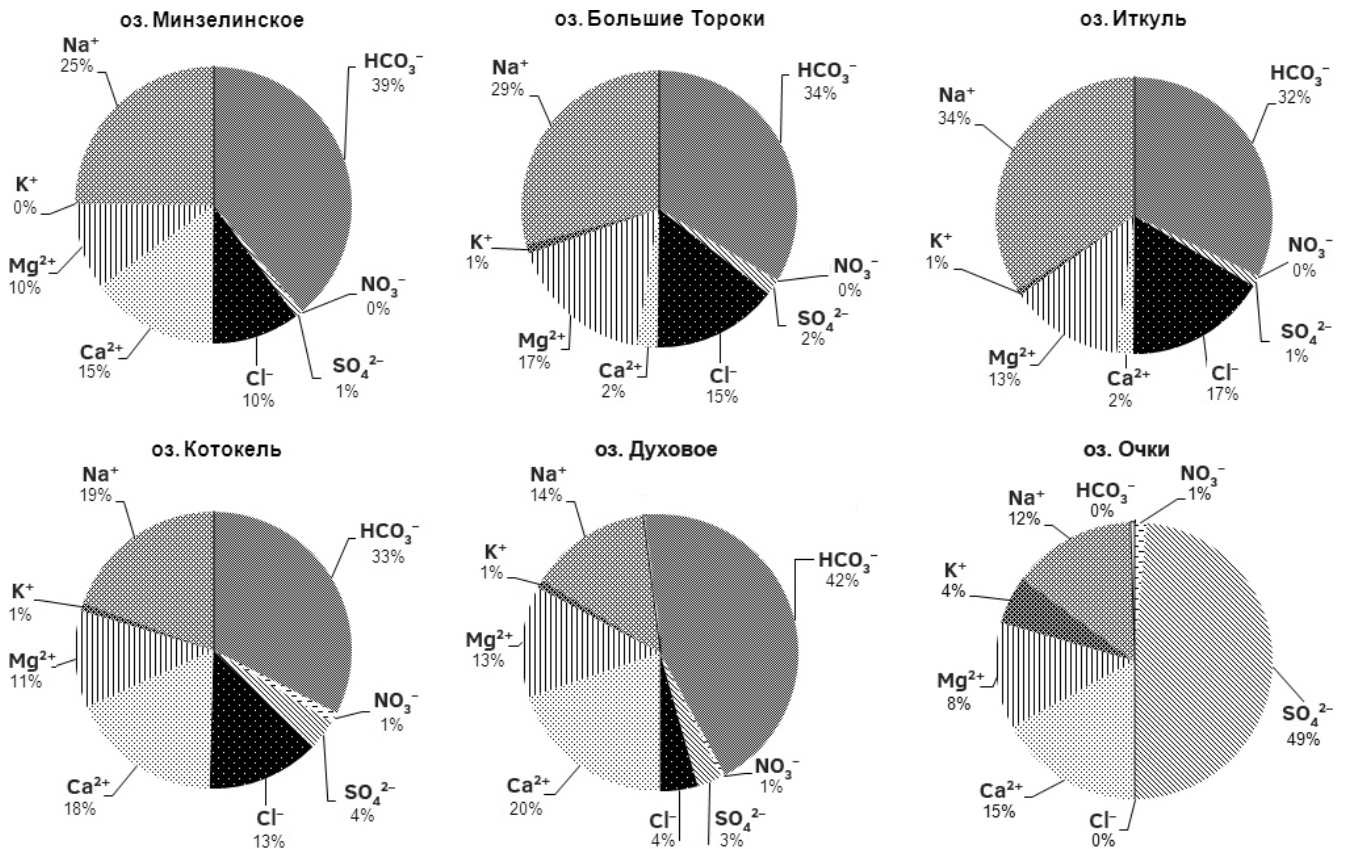


Рис. 4.3. Долевое распределение основных ионов (экв.-%) в водах исследованных озер

Таким образом, в исследованных озерах юга Западной Сибири, где вода по классификации О.А. Алекина [1953] относится к первому типу —  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  — происходит накопление ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  и, в зависимости от условий водосбора, ионов  $\text{Cl}^-$ , при этом существенного накопления  $\text{SO}_4^{2-}$  не происходит. В исследованных нами озерах прослеживается классическая схема метаморфизации вод согласно механизму испарительного концентрирования, показанному в работе [Борзенко, Замана, 2008], когда с увеличением карбонатности возрастают содержания  $\text{Cl}^-$  и рН. Сходная картина наблюдается и для озер Прибайкалья. Исключение составляет оз. Очки, где особый водный баланс озера способствует накоплению  $\text{SO}_4^{2-}$  и практически полному отсутствию  $\text{HCO}_3^-$ .

*Кислородный режим.* Содержание кислорода в поверхностных горизонтах воды прибайкальских озер Духовое (14,1 мг/л) и Котокель (9,9 мг/л), западносибирских озер Большие Тороки (6,5 мг/л) и Минзелинское (6,5 мг/л) в летнее время довольно высокое из-за интенсивно протекающего фотосинтеза (табл. 3.1, 3.2). Зимой фотосинтез ослабевает, и, в результате непрерывного расходования кислорода на окисление органического вещества в воде и донных

отложениях, содержание  $O_2$  резко падает. Это не противоречит литературным данным, согласно которым [Озеро..., 2013], в оз. Котокель, например, процент насыщения воды кислородом летом доходит до 135%, а зимой уменьшается до 68%. Характер изменения концентрации двуокиси углерода противоположен изменению концентрации кислорода — весной, из-за поглощения  $CO_2$  растениями, его количество в воде резко падает, а зимой, наоборот, увеличивается. Эта временная изменчивость характерна как для малых по площади озер (Большие Тороки), так и для относительно больших, но мелководных озер (Минзелинское), а также для озер с активным цветением фитопланктона (Котокель). Глубина, до которой выделение кислорода в результате процессов фотосинтеза преобладает над его потреблением на окислительные процессы, определяется положением компенсационной точки фотосинтеза, расположение которой, в свою очередь, зависит от прозрачности и температуры воды. Для исследуемых озер она сравнительно невелика из-за малой прозрачности воды (0,2–0,5 м), однако с учетом малой глубины озер юга Западной Сибири, кислород насыщает всю водную толщу. Для оз. Котокель, с учетом его большей глубины, возможна стратификация водной толщи по кислороду.

Для оз. Очки в летний период также наблюдается насыщение кислородом верхних слоев воды до 6,7 мг/л (табл. 3.2)., что в целом не характерно для дистрофных озер верховых болот. Известно [Перельман, 1975], что в подобных озерах образуется довольно много органического вещества, кислорода не хватает и большая часть органики подвергается гумификации. Газовый режим, вследствие обилия органики и гумусовых кислот, напряженный — наблюдается нехватка кислорода, расходуемого на окисление органического вещества, и избыток  $CO_2$ . Однако, в оз. Очки за счет активного развития в летнее время фитопланктона в верхних слоях воды идет активный фотосинтез, поглощение углекислого газа и выделение кислорода. Устанавливается стратификация водной толщи по кислороду и углекислому газу. У дна наблюдаются нехватка  $O_2$  и избыток  $CO_2$ , у поверхности — противоположная картина. Все это влияет на окислительно-восстановительный потенциал озерной воды — у поверхности наблюдаются более высокие значения Eh, чем у дна. И действительно, замеры Eh поверхностной воды в момент цветения фитопланктона показали довольно высокие значения в +368 мВ, не характерные для данного типа водоемов.

*Показатели БПК<sub>5</sub> и ХПК. Трофность.* Одним из показателей интенсивной деятельности микроорганизмов в водоеме является значения БПК<sub>5</sub> (количество кислорода, израсходованное на аэробное биохимическое окисление ОВ микроорганизмами). ХПК, в свою очередь, показывает количество кислорода, потребляемое при химическом окислении ОВ под действием различных окислителей. Эти показатели (БПК<sub>5</sub> и ХПК) косвенно указывают на присутствие в озерной воде легкоокисляемого (автохтонного) и трудноокисляемого (аллохтонного)



органического вещества. Так, показатели БПК<sub>5</sub> и ХПК в воде исследованных озер сильно отличаются в зависимости от их географического расположения (табл. 3.1, 3.2). Например, значения ХПК во всех исследованных западносибирских озерах (105,8–126,4 мгО<sub>2</sub>/л) превосходят таковые значения БПК<sub>5</sub> (1,6–3,7 мгО<sub>2</sub>/л), что свидетельствует о привносе в данные озера аллохтонной органики (гумусовые вещества). В водах прибайкальских озер Котокель, Духовое и Очки величины ХПК значительно ниже (14,5–61,2 мгО<sub>2</sub>/л) таковых западносибирских озер, что свидетельствует о значительном вкладе автохтонной органики. Стоит отметить, что значение ХПК в оз. Духовое самое высокое (61,2 мгО<sub>2</sub>/л) в числе прибайкальских озер, а среди озер западносибирских озер самое высокое значение ХПК отмечены в воде оз. Иткуль (126,4 мгО<sub>2</sub>/л). В целом, низкие значения ХПК для озер Прибайкалья (среднее по озерам 32,6 мгО<sub>2</sub>/л) в сравнении с озерами юга Западной Сибири (114,4 мгО<sub>2</sub>/л) свидетельствуют о более низком поступлении аллохтонного (терригенного) органического вещества в виде растительных остатков. Величины БПК<sub>5</sub> в прибайкальских озерах (1,9–4,3 мгО<sub>2</sub>/л) сопоставимы с таковыми в западносибирских озерах (1,6–3,7 мгО<sub>2</sub>/л).

Используя значения БПК<sub>5</sub> как признак трофности водоемов согласно [Шабанов, Маркин, 2014] нами установлены типы трофности исследованных озер. Озера Иткуль, Минзелинское и Духовое отнесены нами к эвтрофному типу водоемов (БПК<sub>5</sub> в пределах 3,0–5,5 по шкале [Шабанов, Маркин, 2014]). Озера Большие Тороки и Котокель отнесены к мезотрофному типу водоемов (БПК<sub>5</sub> в пределах 1,1–2,9). Оз. Очки отнесено к дистрофному типу (БПК<sub>5</sub> = 1,9 мгО<sub>2</sub>/л) — это заболоченный водоем с очень низкой минерализацией воды, с большим содержанием гуминовых веществ в воде и пониженным, в сравнении с другими озерами Прибайкалья, значениями О<sub>2</sub> (6,7 мг/л), вследствие его расхода на окисление органических веществ.

В результате протекающего процесса минерализации органического вещества в озерных водах присутствуют анионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (табл. 3.1, 3.2). В целом, содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> немного выше в западносибирских озерах по сравнению с прибайкальскими.

*Макро- и микроэлементы.* Макро- (Si, Al, P, Fe) и микроэлементы (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Hg, Pb) являются важнейшим компонентом гидрогеохимического своеобразия лимногеосистем. Исследованным озерам присущи следующие элементно-геохимические особенности (табл. 3.3). Самое высокое содержание Al установлено в водах озер Иткуль (405 мкг/л) и Котокель (270 мкг/л), а фосфора — в озерах Котокель (150 мкг/л) и Минзелинское (105 мкг/л). Самые низкие концентрации Si, характерные для оз. Котокель (593 мкг/л), объясняются обильным развитием в озере диатомовых водорослей, которые поглощают растворенный кремний для постройки своих створок. По нашим данным, в момент отбора водных проб в сентябре 2012 г. в озере активно развивалась диатомовая водоросль *Aulacoseira*

*granulate* (долевое обилие в пробе составило 26%). В целом, в маломинерализованных озерах Котокель, Духове и Очки содержание Fe в воде выше (170–808 мкг/л), чем в более минерализованных озерах юга Западной Сибири (56–518 мкг/л).

Таблица 3.3 Элементный состав поверхностных вод озер юга Западной Сибири и Прибайкалья

Эле-ты, мкг/л	Большие Тороки	Иткуль	Минзелинское	Котокель	Духовое	Очки
Si	3000	5700	15000	593	4200	2300
Al	19	405	56	270	50	45
P	26	58	105	150	< 0,1	< 0,1
Ti	1,8	7,2	1,7	13,7	2,7	—
V	2,5	12	2,1	1,1	2	10
Cr	3,8	2,3	3,8	9,7	5	3
Mn	18	38	28	130	54	50
Fe	56	518	293	808	400	170
Co	0,2	0,8	0,5	0,1	0,2	0,3
Ni	< 1	< 1	1,3	1,5	0,9	0,5
Cu	1,8	2,6	2,6	3,7	2,1	0,95
Zn	16	10	18	45	60	500
As	—	—	—	0,27	0,61	0,16
Rb	9,2	3,4	0,22	0,37	0,27	—
Sr	390	500	270	69	80	49
Y	0,06	0,40	0,06	0,10	0,01	0,02
Zr	0,04	0,39	0,08	0,94	—	—
Nb	< 0,01	0,02	< 0,01	—	—	—
Mo	0,62	1,5	0,68	0,93	0,14	0,10
Pd	< 0,01	0,04	< 0,01	< 0,01	80	20
Ag	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,003	< 0,01
Cd	0,059	0,041	0,034	< 0,01	0,027	0,051
Sb	0,11	0,14	0,11	0,4	0,09	0,03
Cs	0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,015
Ba	33	75	52	21	60	20
La	0,04	0,36	0,08	0,2	0,09	0,02
Ce	0,03	0,63	0,04	0,3	0,012	0,026
Pr	< 0,01	0,09	0,01	0,1	0,002	0,005
Nd	0,030	0,320	0,030	0,200	0,006	0,016
Sm	< 0,001	0,06	< 0,001	< 0,001	0,001	0,003
Eu	0,0100	0,0300	0,0100	0,0100	0,0001	0,0007
Gd	0,010	0,080	0,010	0,010	0,001	0,002
Tb	< 0,01	0,0100	< 0,01	< 0,01	0,0003	0,0005
Dy	0,010	0,050	< 0,01	< 0,01	0,001	0,002
W	0,01	0,01	0,03	0,01	—	—
Pt	0,01	0,02	0,01	0,1	—	—
Hg	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,078	0,040	0,040
Pb	0,39	0,85	1,90	2,90	1,81	2,15
Th	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
U	0,15	1,2	0,02	0,09	0,22	< 0,01

Ультрапресные воды озер Прибайкалья отличаются более высокими содержаниями Ti, Sr, Mn, Zn, Hg и Pb относительно западносибирских озер. Самые высокие содержания Ti отмечены в поверхностных водах озер Котокель (13,7 мкг/л) и Иткуль 7,2 мкг/л), причем в донных отложениях оз. Иткуль обнаружен ильменит FeTiO<sub>3</sub>. Выявлены довольно высокие концентрации Mn в воде оз. Котокель (130 мкг/л). В ультрапресных водах оз. Очки

установлены аномально высокие концентрации Zn (500 мкг/л), что обусловлено низким значениям pH озерных вод, в которых этот элемент достаточно подвижен, а также близостью торфяника с болотными водами, из которого этот элемент может легко поступать в озеро. Выявлены более высокие валовые концентрации Sr в воде озер юга Западной Сибири (Большие Тороки, Иткуль) по сравнению с озерами Прибайкалья (Котокель, Духовое, Очки). Интересен факт повышения содержания урана в ряду западносибирских озер от 0,02 мкг/л в оз. Минзелинское до 0,15 в оз. Большие Тороки и 1,2 мкг/л в оз. Иткуль.

## Глава 4. Биогеохимические особенности органического вещества сапропелей макрофитного и планктонного генезиса

### 4.1. Продукционные типы озерных экосистем и современные источники поставки органического вещества в сапропелевые отложения исследуемых озер

Большое значение для образования органогенных донных отложений водоемов имеет синтез первичного органического вещества, который осуществляется автотрофами — фитопланктоном, перифитоном и высшими водными растениями (макрофитами). Вклад каждой группы автотрофных организмов в величину создаваемой первичной продукции зависит от степени их развития в биоценозе водоема. Формирование озер с преобладающей ролью либо макрофитов, либо фитопланктона в синтезе органического вещества — результат исторического развития озер при определенных сочетаниях физико-географических (внешневодоемных) и лимнических (внутриводоемных) условий [Покровская и др., 1983].

Из исследованных водоемов к *продукционно-макрофитному типу озерных экосистем* относятся озера юга Западной Сибири — Большие Тороки и Минзелинское (рис. 4 А). В этих озерах продукция органического вещества создается преимущественно за счет фотосинтетической деятельности погруженных макрофитов, а не фитопланктона. Подобные озера, согласно [Покровская, 1973], относят к «макрофитным», подразумевая под этим термином определенные свойства их как продуцирующих систем, в которых погруженным макрофитам отведена главная, а фитопланктону второстепенная роль при осуществлении единого внутриводоемного процесса синтеза органического вещества.

По морфологической классификации Н.В. Савченко [1997] на основании соотношения площадей литоральной (прибрежной) и профундальной (глубинной) зон эти озера относятся к литоральному типу. Средняя глубина в оз. Большие Тороки составляла в августе 2012 г. 0,50 м, а в оз. Минзелинское — 0,35 м. Из-за малых глубин в этих озерах не наблюдается температурной стратификации воды. Вся водная толща представлена эпилимнионом (верхний слой воды), который подвержен ветровому перемешиванию, что характерно для литорального типа озер. Данные озера, имеют пологое с небольшим уклоном дно с соответствующим субстратом для укоренения погруженной растительности. Мелководность, отсутствие стратификации воды и пологое дно обуславливает в этих озерах массовое развитие макрофитов. Так, в оз. Большие Тороки макрофиты распространены по всей площади дна,

образуя сплошной подводный ковер, а в оз. Минзелинском макрофиты образуют мощные подводные террасы в литоральной зоне водоема и чуть менее мощные — в профундальной.

Оз. Иткуль имеет бордюрный тип зарастания макрофитами, которые занимают незначительную часть акватории озера, произрастая только в литорали. Лимитирующим фактором развития погруженных макрофитов в профундальной зоне оз. Иткуль является, прежде всего, сочетание низкой прозрачности воды (до 30 см) с максимальными (~ 2 м) глубинами в сравнении с исследованными макрофитными озерами, что препятствует фотосинтезу макрофитов, а также высокая минерализация воды (2 г/л). Прозрачность воды, помимо температуры, значений рН, концентрации кислорода и пр. является важным лимитирующим фактором для развития водной растительности [Вассер и др., 1989]. Соленость и минеральный состав воды — это также важнейшие лимитирующие факторы, влияющие на распределение водных растений в оз. Иткуль.

Таким образом, для большинства типовых сапропелевых озер юга Западной Сибири основную роль в образовании сапропелей играют макрофиты, однако в оз. Иткуль их роль значима только для прибрежной части водоема.

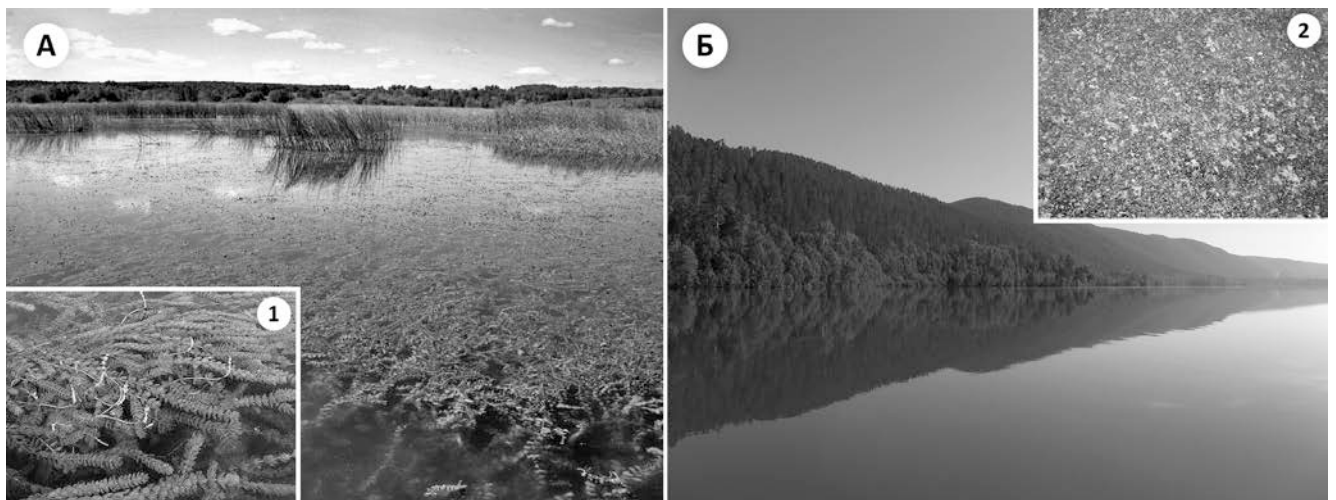


Рис. 4.1. А. Продукционно-макрофитный тип озерных экосистем юга Западной Сибири (оз. Минзелинское), где основным продуцентом ОВ являются макрофиты (1). Б. Продукционно-фитопланктонный тип озерных экосистем в Восточном Прибайкалье (оз. Котокель), где основным продуцентом является фитопланктон (2)

В противоположность исследованным западносибирским макрофитным озерам байкальские озера Духовое и Котокель относятся согласно [Покровская, 1973] к *продукционно-фитопланктонному типу озерных экосистем*, основным продуцентом органического вещества в которых является фитопланктон (рис. 4.1 Б).

По морфолимнической классификации Н.В. Савченко оз. Духовое относится к литоральному типу, а оз. Котокель — к профундально-литоральному типу, для которого

характерно уменьшение площади мелководной литорали до 10–30% и соответственно увеличение площади профундали — глубоководной зоны. Все это создает благоприятные условия для массового развития фитопланктона в этих водоемах. В оз. Котокель, например, синезеленые микроскопические водоросли в летний период во время «цветения» образуют плотную бактериально-водорослевую пленку на поверхности воды (рис. 4.1 Б).

Оз. Очки нельзя отнести ни к типичным фитопланктонным озерам, ни к типичным макрофитным озерам. В синтезе автохтонного органического вещества основную роль играет фитопланктон: весной и летом зеленые и диатомовые водоросли, осенью — хризифитовые водоросли. Цветения воды в этом озере не наблюдается. Источником аллохтонного ОВ являются сфагновые и зеленые мхи, фрагменты которых поступают в озеро из торфяных сплавин, формирующих берега, что обусловлено близким соседством с озером верхового болота Выдринское. Озеро кардинально отличается от исследованных озер по происхождению озерной котловины, расположенной на конечно-моренном вале ледникового происхождения в зоне верхового болота и низкими значениями рН (5,4). Однако если исключить аллохтонный источник поставки ОВ, основным продуцентом ОВ в озере является также фитопланктон.

Таким образом, в типовых исследованных озерах Прибайкалья основную роль в образовании сапропелей играет фитопланктон, а в оз. Очки наряду с фитопланктоном, продуцирующим автохтонное ОВ, с берегов поступает аллохтонное ОВ мхов.

При выявлении современных источников поставки органического вещества в донные осадки малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья исследовались современные озерные биоценозы и в них выделялись доминирующие виды-сапропелеобразователи, продуцирующие наибольшую биомассу, определялся их долевого вклад (в %).

Изучение основных источников поставки ОВ в сапропели малых озер юга Западной Сибири проводилось автором под руководством к.б.н. Е.Ю. Зарубиной и к.б.н. Н.И. Ермолаевой в рамках Междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН № 125 (ответственный исполнитель от ИГМ СО РАН — д.г.-м.н. Г.А. Леонова). Полученные результаты по биопродуцентам западносибирских озер отражены в публикациях [Зарубина, 2013; Ермолаева и др., 2016].

В оз. Минзелинское современными продуцентами автохтонного ОВ являются растения различных эколого-биоморфологических групп. Из полупогруженных макрофитов доминируют тростник обыкновенный (*Phragmites australis*), рогоз широколистный (*Typha latifolia*) и различные виды осок: *Carex rostrata*, *C. pseudo-cyperus*, образующие широкий бордюры вдоль заболоченных берегов. Значительные площади акватории (до 40%) занимают погруженные макрофиты — телорез азеловидный (*Stratiotes aloides*), гидрилла мутовчатая (*Hydrilla verticillata*), водокрас лягушачий (*Hydrocharis morsus-ranae*). По величине образуемого

органического вещества в оз. Минзелинском доминируют полупогруженные макрофиты (1185,5–1280,6 г/м<sup>2</sup> в год), а погруженные макрофиты имеют более низкую величину первичной продукции (122,4–512,3 г/м<sup>2</sup> в год), однако с учетом занимаемой ими площади, вклад погруженных макрофитов в продуцирование ОВ также весьма значителен [Зарубина, 2013].

В оз. Большие Тороки в литорали доминируют полупогруженные макрофиты — тростник обыкновенный, рогоз широколистный, различные виды осок. Вся поверхность дна сплошным ковром покрыта погруженными макрофитами: в центральной части преобладают заросли урути сибирской (*Myriophyllum sibiricum*), рдеста гребенчатого (*Potamogeton pectinatus*) и наяды морской (*Najas marina*). Нитчатая водоросль кладофора (*Cladophora glomerata*) покрывает стебли и листья водных растений и образует большие скопления на поверхности воды. Величина ОВ, создаваемого полупогруженными макрофитами составляет 1519,1 г/м<sup>2</sup> в год, погруженными макрофитами от 32,6 до 391 г/м<sup>2</sup> в год [Зарубина, 2013].

Таким образом, в составе продуцентов ОВ исследованных озер юга Западной Сибири по величине первичной продукции доминируют полупогруженные макрофиты (тростник, рогоз, осоки), значительно меньшую биомассу продуцируют погруженные растения (рдесты, уруть, телорез). Однако, учитывая то, что площади зарастания погруженными макрофитами и нитсатыми водорослями занимают большую часть акватории озер Большие Тороки и Минзелинское (до 75%), делается заключение, что именно погруженные макрофиты являются основными продуцентами автохтонного ОВ сапропелей в этих озерах. Этот вывод подтверждается отсутствием интенсивного сапропелеобразования в оз. Иткуль, в котором отмечен бордюрный тип зарастания полупогруженными макрофитами и незначительное покрытие дна погруженными макрофитами. В этом озере донные осадки представлены глинистым материалом с незначительным содержанием  $C_{орг}$  (до 9%).

Развитие фитопланктона и зоопланктона в озерах Минзелинское и Большие Тороки сдерживается малыми глубинами и господством макрофитов, поэтому долевым вкладом их в автохтонное ОВ формирующихся сапропелей незначителен.

В составе биопродуцентов исследованных озер Восточного Прибайкалья по величине первичной продукции доминирует фито- и зоопланктон. В оз. Котокель основными продуцентами автохтонного ОВ являются различные группировки фитопланктона. Летом в условиях относительно высоких температур (25 °С) и повышенных концентраций биогенных элементов в озере наблюдается «цветение» воды в результате массового развития зеленых (*Chlorophyta*) и синезеленых колониальных водорослей или цианобактерий (*Cyanophyta*). Весной и осенью при более низкой температуре воды основным первичным продуцентом является диатомовая водоросль *Aulacoseira granulata*, которая уступает свою доминирующую роль лишь на короткое время «цветения» цианобактерий.

В сентябре 2012 г. отобраны пробы фитопланктона из поверхностного слоя воды (0–1 м) сетью Апштейна с размером ячеек 16 мкм в юго-западной части озера в открытой части акватории и пробы цианобактериальной пленки из прибрежной части (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Относительный вклад доминирующих видов (%) фитопланктона оз. Котокель (сентябрь 2012 г.)

Биообъект	Содержание вида в пробе, %
Фитопланктон (отбор с глубины 0–2 м)	
<i>Aphanocapsa holsatica</i>	36
<i>Aulacoseira granulata</i>	26
<i>Anabaena lemmermannii</i>	8,8
<i>Anabaena flos-aquae</i>	8,8
<i>Microcystis aeruginosa</i>	3,4
<i>Snowella lacustris</i>	2,9
<i>Microcystis viridis</i>	1,8
Цианобактериальная пленка (из литорали)	
<i>Microcystis aeruginosa</i>	99
<i>Anabaena lemmermannii</i>	0,4
<i>Anabaena flos-aquae</i>	0,3
<i>Aulacoseira granulata var. granulata</i>	0,1

Примечание. Видовой состав фитопланктона и долевое (%) участие в пробах определен к.б.н. Е.Г. Сорокиной (ЛИН СО РАН)

В пробе фитопланктона из открытой части акватории оз. Котокель доминировала колониальная хроококковая цианобактерия *Aphanocapsa holsatica* (36%), субдоминантом являлась диатомовая водоросль *Aulacoseira granulata* (26%). Проба из цианобактериальной пленки прибрежной зоны характеризовалась минимальным видовым разнообразием с абсолютным доминированием колониальной цианобактерии *Microcystis aeruginosa* (более 99%). Данный вид вызывает токсичное «цветение» воды за счет выделения микроцистинов.

Таблица 4.2. Относительный вклад доминирующих видов (%) в общую биомассу фитопланктона оз. Духовое (июль 2008 г.)

Фитопланктон	Долевое участие (%) в пробе
<i>Synedra berolinensis</i>	24
<i>Aulacoseira granulata</i>	18
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	17
<i>Planktolyngbya limnetica</i>	12
<i>Pediastrum boryanum</i>	7
<i>Planktolyngbya contorta</i>	5
<i>Scenedesmus denticulatus var. disciformis</i>	4
<i>Scenedesmus acuminatus var. elongatus</i>	3
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i>	3
<i>Merismopedia hyalina</i>	2
<i>Pediastrum duplex</i>	1
<i>Synedra acus</i>	1

Примечание. Видовой состав фитопланктона и долевое (%) участие в пробах определен к.б.н. Е.Г. Сорокиной (ЛИН СО РАН)



Учитывая незначительную глубину озера, поток осаждающегося вещества из верхних слоев водной толщи достигает дна, почти не подвергаясь минерализации. Суммируя вклад фитопланктона (14,91 г/м<sup>2</sup>×сут), отмирающего зоопланктона (7,31 г/м<sup>2</sup>×сут) и пеллетного материала (4,20 г/м<sup>2</sup>×сут), суточный вклад биотической составляющей в седиментационный поток оз. Котокель составляет примерно 8,7% согласно [Романов, Ермолаева, 2014]. Следовательно, в настоящее время осадконакопление в оз. Котокель происходит в основном за счет активного развития и отмирания синезеленых водорослей (цианобактерий), а также диатомовых водорослей, что согласуется с литературными данными [Корде, 1968; Kostrova et al, 2013; Романов, Ермолаева, 2014; Леонова и др., 2015а, 2015б].

В оз. Духовое основным продуцентом ОВ является фитопланктон: зеленые водоросли (16 видов) и синезеленые (9 видов), вызывающие в летнее время цветение воды, и диатомовые водоросли (8 видов). Доминирующий комплекс видов фитопланктона в оз. Духовое представлен 4 видами (табл. 4.2): *Synedra berolinensis* и *Aulacoseira granulate* (диатомовые), *Scenedesmus quadricauda* (зеленые), *Planktolyngbya limnetica* (синезеленые).

Таблица 4.3. Относительный вклад доминирующих видов зоо- и фитопланктона (%) в общую биомассу планктона оз. Очки (июль 2008 г.)

Биообъект	Содержание вида в пробе, %
Зоопланктон*	
<i>Holopedium gibberum</i>	81
<i>Diaphanosoma brachyurum</i>	7
<i>Thermocyclops crassus</i>	9
Фитопланктон**	
<i>Aulacoseira granulata</i>	23
<i>Bambusina moniliformis</i>	22
<i>Synedra berolinensis</i>	10
<i>Spirogira</i> sp.	7
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	6
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i>	5
<i>Synedra acus</i>	2
<i>Asterionella formosal</i>	2
<i>Ceratium hirundinella</i>	1,8
<i>Pediastrum boryanum</i> var. <i>boryanum</i>	1,8

Примечание. \* — определение к.б.н. Н.Г. Шевелевой (Лимнологический институт СО РАН). \*\* — к.б.н. Е.Г. Сорокиковой (Лимнологический институт СО РАН)

В оз. Очки основным источником автохтонного ОВ является планктон, причем в течение вегетационного периода происходит смена его доминирующих группировок. Летом при максимальном прогреве воды до 27 °С в озере активно развиваются как фито-, так и зоопланктон (табл. 4.3). Основу биомассы зоопланктона составляют 3 вида: ветвистоусые ракообразные *Holopedium gibberum* и *Diaphanosoma brachyurum*, и веслоногие ракообразные

*Thermocyclops crassus*. В фитопланктоне преобладают зеленые (14 видов), диатомовые (7) и синезеленые (6) водоросли. Доминируют *Aulacoseira granulate* и *Synedra berolinensis* (диатомовые водоросли), *Bambusina moniliformis* (десмидиевые).

В осенней пробе планктона, собранной в сентябре при температуре воды 11 °С, абсолютно преобладали колониальные хризофитовые водоросли *Dinobryon cylindricum* (вид определен А.Е. Кузьминой, Лимнологический институт СО РАН). Их доминирование характерно для олиготрофных водоемов осенью, когда питательные вещества оказываются использованными более ранними группировками фитопланктона.

Таким образом, основным источником современного автохтонного ОВ сапропелей исследованных озер Прибайкалья являются различные группировки фитопланктона.

#### 4.2. Сапропели макрофитного и планктонного генезиса

Выявление источников поступления и генезиса захороненного (фоссилизированного) органического вещества по глубине стратифицированных разрезов сапропелевых отложений — задача исключительно сложная, которая требует комплексного подхода с привлечением специальных методов анализа и критериев, косвенно подтверждающих генетическую связь захороненного ОВ с исходным органическим материалом (автохтонным — водными организмами или аллохтонным — наземной растительностью). С этой целью автор использует, в первую очередь, прямой метод послойного количественного подсчёта остатков организмов (комплексный биологический анализ) согласно методу [Кордэ, 1960, 1968], на основании которого проводится биостратификация разрезов озерных отложений.

Впервые проведена биостратификация седиментационных разрезов отложений озер Очки и Минзелинское, что позволило автору глубже подойти к вопросу расшифровки условий осадконакопления в озерах сибирского региона в геологическом прошлом и установить источники и генезис захороненного органического вещества.

Биостратификация голоценового разреза сапропеля оз. Очки (рис. 4.2 А) выявила гетерогенное происхождение органического вещества: остатки фито- и зоопланктона — автохтонный источник ОВ, а хлопья гумуса, остатки зеленых (*Drepanocladus*) и сфагновых (*Sphagnum*) мхов — аллохтонный источник ОВ. Количество остатков планктона в верхней части разреза (0–190 см) колеблется в пределах 90–40% с тенденцией к уменьшению с глубиной. В слое 195 см отмечен их минимум (10%). В нижней части отложений (200–305 см) наблюдается постепенное увеличение содержания остатков планктона до 40–60%.

Из трех компонентов, отнесенных к аллохтонному органическому веществу, наиболее представительными являются хлопья гумуса, содержание которых имеет явную тенденцию к увеличению по глубине разреза. Так, если в верхней метровой части отложений количество этой составляющей редко превышает 20%, то во многих горизонтах нижней части разреза оно достигает 40–50%. Гумусовое вещество грубое вследствие обогащения остатками тканей сосудистых растений-торфообразователей (пушица, злаки, осоки).

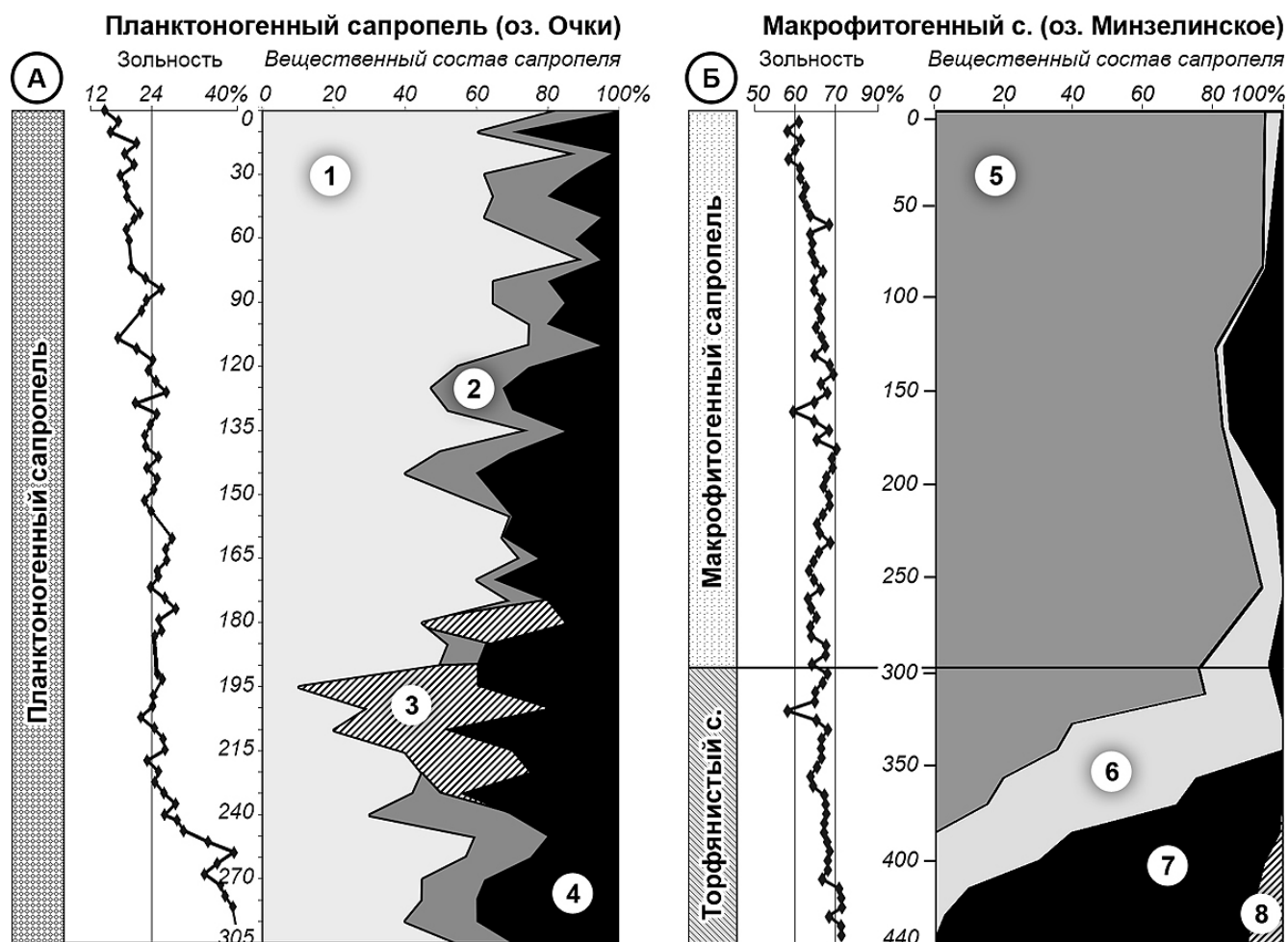


Рис. 4.2. Биостратификация голоценовых разрезов сапроделя оз. Очки (А) и оз. Минзелинское (Б) по данным комплексного биологического анализа, выполненного к.б.н. Т.А. Коптевой (ИВЭП ДВО РАН). 1. Планктон; 2. зеленые мхи; 3. сфагновые мхи; 4. хлопья гумуса; 5. макрофиты погруженные; 6. зеленые мхи (гипновые); 7. макрофиты полупогруженные (гелофиты); 8. раковины моллюсков

Остатки моховой растительности практически всегда участвуют в сложении толщи озерных осадков. Тем не менее, обращает на себя внимание слой отложений в интервале 180–230 см, где, в отличие от выше- и нижележащих слоев, найдены остатки не зеленых, а сфагновых мхов, причем в значительных количествах (до 50%). По всему керну отложений единично встречается пыльца хвойных деревьев.

Согласно данным пигментного анализа, любезно предоставленным к.б.н. М.А. Климиным (ИВЭП ДВО РАН), отложения оз. Очки на протяжении голоцена накапливались и сохранялись

практически без изменений (или с малыми изменениями) пигментных характеристик. Это возможно лишь в случае быстрой консервации растительного материала, обусловленной наличием у дна бескислородной зоны. Также отмечается хорошая сохранность по глубине разреза остатков зоопланктона. Слой сапропеля на глубине 75–150 см, образовавшийся в период с 3585 по 2880 лет назад, не только характеризуется максимальной скоростью осадконакопления, но и соответствует периоду максимальной продуктивности экосистемы водоема.

Таким образом, на протяжении 10760 лет в оз. Очки формировался преимущественно планктоногенный сапропель (автохтонный источник ОВ). С заболоченных берегов в озерный осадок поступали остатки тканей зеленых и сфагновых мхов, гумусовые вещества (аллохтонный источник ОВ).

Биостратификация голоценового разреза сапропеля оз. Минзелинское (рис. 4.2 Б) также указывает на гетерогенное происхождение органического вещества: остатки погруженных и полупогруженных макрофитов (телореза и рогоза соответственно) — автохтонный источник ОВ, остатки зеленых мхов — аллохтонный источник ОВ. Верхняя толща отложений до горизонта 300 см представлена макрофитогенным сапропелем, который выглядит под электронным микроскопом в виде бесструктурной аморфной массы серого цвета.

Оформленные остатки погруженных макрофитов (так называемой «мягкой» водной растительности — гидриллы, телорез) не сохраняются в разрезе сапропеля и представлены аморфным детритом (до 80%). Напротив, остатки «жесткой» водной растительности (полупогруженных макрофитов — тростник, рогоз) сохраняются и варьируют в пределах 2–7%. Встречаются скопления бентосных диатомовых водорослей — пиннулярий (*Pinnularia*).

С горизонта 300 см макрофитогенный сапропель подстилается торфянистым (гипновым) сапропелем темно-шоколадного цвета высокой степени разложения (до 50% и более). Доля остатков гипновых (зеленых) мхов (*Drepanocladus aduncus*) постепенно увеличивается с 15% в горизонте 300 см до 50–60% в горизонте 335 см. В интервале керна 335–360 см торфянистый сапропель почти черного цвета, высокой степени разложения (около 70%). Остатков макрофитов (рогоз, телорез) — 60–70%, гипновых мхов — 40–30%. В интервале керна 360–366 см торфянистый сапропель очень высокой степени разложения (85–90%). Много обломков раковин моллюсков семейства *Planorbidae* диаметром от 0,8–1 мм до 2,5–3 мм, а также раковин мелких двустворчатых моллюсков (*Bivalvia*). Доля остатков гипновых мхов составляет 30%. В интервале керна от 396 см до 440 см степень разложения торфянистого сапропеля изменяется от 90 до 99%. В его составе преобладают остатки полупогруженных макрофитов — рогоза, реже камыша, остатки гипновых мхов единичны, встречается большое количество обломков раковин.

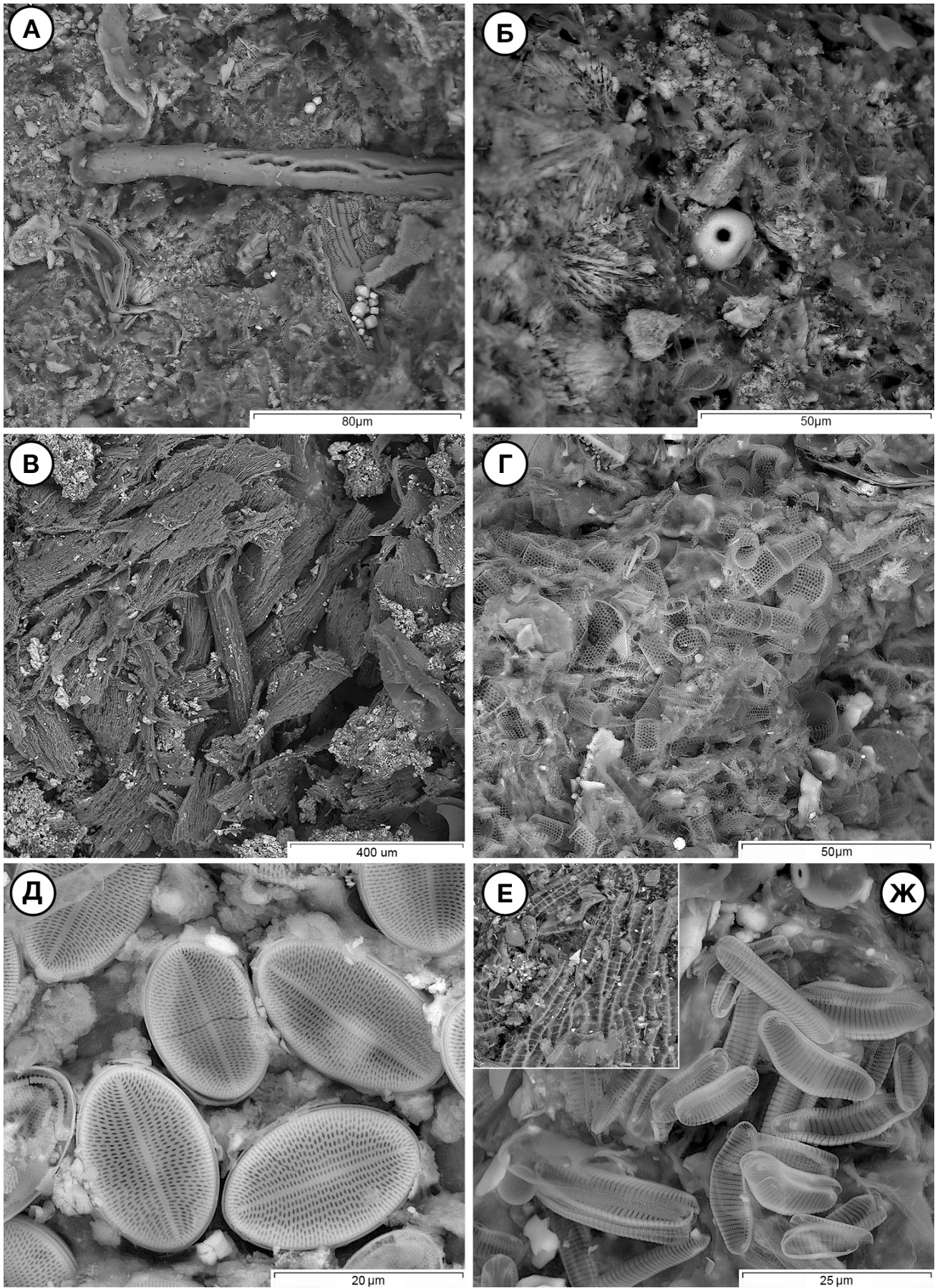


Рис. 4.3. Вещественный состав сапропеля: макрофитогенного (А. оз. Большие Тороки, Б. оз. Минзелинское), торфянистого (В. оз. Минзелинское), планктоногенного (Г. оз. Котокель, Д. оз. Духовое) и планктоногенно-торфянистого (оз. Очки: Е. торф, Ж. планктон). Электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3LMU

Предполагается, что в период времени, датируемого в 5905 лет, в юго-западной части оз. Минзелинское, которая в настоящее время является мелководным заливом со сплавинными берегами, начались процессы заболачивания. Сильно гумусированная высокозольная масса сапропеля (интервал 440–420 см), насыщенная раковинами моллюсков, по-видимому, свидетельствует о том, что это был мелководный водоем, обильно поросший макрофитами. Затем началось формирование очень обводненного низинного гипнового болота и накопление торфянистого гипнового сапропеля с преобладанием *Drepanocladus aduncus*. В последующие временные периоды (3980 и 3185 лет) из-за повышения уровня воды в озере произошло подтопление низинного болота и началось формирование мелководного залива и накопление сапропеля с преобладанием в качестве основных источников автохтонного ОВ погруженных макрофитов, в меньшей степени фито- и зоопланктона. Процесс формирования макрофитогенного сапропеля в озере продолжается и в настоящее время.

Таким образом, биостратификация голоценовых разрезов сапропелей на основе данных комплексного биологического анализа выявляет источники поступления и генезис органического вещества двух биологических типов сапропелей (макрофитогенного и планктоногенного) на протяжении всего периода формирования в голоцене и подтверждаются данными электронной микроскопии по вещественному составу органического вещества.

Вещественный состав сапропелей исследуемых озер представлен аморфным детритом с визуально различимыми остатками высших растений, нитчатых водорослей. Методами электронной сканирующей микроскопии установлены сохранившиеся остатки фито- и зоопланктона (рис. 4.3). Основную часть сапропелевого вещества озер Большие Тороки и Минзелинское (рис. 4.3 А, В) составляет аморфный детрит — совокупность мелких, от нескольких мкм до нескольких мм, аморфных частиц растений (в основном погруженных макрофитов, так называемой «мягкой» растительности), — содержание детрита составляет до 80% органического вещества. Оставшаяся доля ОВ приходится на неразложившиеся растительные остатки полупогруженных макрофитов (тростник, рогоз, так называемая «жесткая» растительность) и мхов, а также немногочисленные остатки водорослей, фитопланктона. Осадки оз. Иткуль представляют собой глинистый пелитовый материал с редкими остатками растений в верхних горизонтах (рис. 4.3 Б).

Электронная микроскопия показала, что сапропели озер Котокель и Духовое представляют собой бесструктурную массу коллоидного органического вещества планктонного генезиса с отдельными фрагментами растений и большим количеством кремнистых створок диатомовых водорослей размером примерно 10–30 мкм (рис. 4.3 Г, Д). В материале сапропеля оз. Котокель в большом количестве также обнаружены клетки центрических диатомей *Cyclotella sp.* (рис. 4.3 Г, крупный, круглый объект в центре) и цисты золотистых водорослей.

Органическая часть оз. Очки состоит из прослоек мелкодисперсного органического вещества, створок диатомовых водорослей и слабо разложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов (рис. 4.3 Е).

#### 4.3. Типы и литостратиграфия голоценовых разрезов сапропелей

*Типы сапропелей.* Общими показателями, характеризующими сапропелевые осадки, являются соотношение их органической и минеральной составляющих, а также величина зольности как важнейший критерий определения типа сапропеля [Березовский и др., 2011]. Вещественный состав донных отложений исследуемых озер определяется в основном соотношением трех осадкообразующих компонентов — это, прежде всего, органическое вещество (и его химический состав), а также карбонатный материал и соединения кремния (табл. 4.4).

Таблица 4.4. Типы озерных отложений юга Западной Сибири и Прибайкалья по [Кордэ, 1960; Лукашев и др., 1971] и основной химический состав, средние данные га абс. сухое вещество, %

Тип осадка	Озеро	Мощность	Зольность	SiO <sub>2</sub>	CaO	ОВ	C <sub>орг</sub>
Юг Западной Сибири							
Минеральный							
Мергелистая глина	Иткуль	1,5 м	89	38,3	15,7	11	6,2
Минерально-органический							
Известковистый сапропель	Минзелинское	4,2 м	70	5,6	30,5	30	14,8
Известковисто-кремнеземистый сапропель	Большие Тороки	1,4 м	64	27,2	12,5	36	14,3
Восточное Прибайкалье							
Органоминеральный							
Кремнеземистый сапропель	Котокель	6 м	41	26,0	1,3	59	26,0
Органический							
Низкозольный кремнеземистый сапропель	Духовое	1,8 м	29	15,3	1,2	71	38,7
Низкозольный кремнеземистый сапропель	Очки	2,7 м	23	14,6	0,5	77	25,8

Химический состав донных отложений опробованных водоемов позволяет дифференцировать продукты озерного литогенеза с выделением следующих групп по [Кордэ, 1960; Лукашев и др., 1971]: минеральные (зольность > 85%), минерально-органические (50–70%), органоинеральные (зольность 30–50%) и органические (зольность до 30%). Минерально-органические, органоинеральные и органические осадки представляют собой сапропели, характеризующиеся высоким содержанием органической составляющей (30% и выше). По преобладающему компоненту минеральной части они подразделяются на известковистые, основу которых составляют карбонаты (CaO до 40%), и кремнеземистые (SiO<sub>2</sub>

до 34%), в которых преобладают соединения кремния (как биогенной, так и терригенной природы), либо смешанного карбонатно-кремнеземистого типа. Наиболее высокие содержания органического вещества присущи группе органических осадков, куда отнесены низкозольные (средняя зольность от 28 до 19%) сапропели.

Таким образом, по содержанию органического вещества и составу минеральной части все исследуемые типы сапропелей образуют два вполне определенных осадочных комплекса, которые связаны с географическим положением водоемов. Первый комплекс включает высокозольные минерально-органические сапропели карбонатного ряда, которые образуются в седиментационных бассейнах исследованных озер юга Западной Сибири. В противоположность первому, второй комплекс представлен бескарбонатными низкозольными сапропелями органоминерального и органического типа, которые образуются в исследованных озерах Прибайкалья.

*Литостратиграфия.* Большинство сапропелевых месторождений, имеющих практическое значение, образовались в голоцене — на протяжении последних 10 тыс. лет согласно [Кордэ, 1960; Бракш, 1971; Жирков, 1983, Кривоногов и др., 2013 и др.]. Чтобы получить голоценовые разрезы сапропелей автором под руководством д.г.-м.н. С.К. Кривоногова была применена технология вибрационного бурения, позволившая вскрыть всю толщу озерных отложений до подстилающих пород и получить длинные керны с ненарушенной стратификацией. Отработанная методика вибрационного бурения с помощью самостоятельно созданного в ИГМ СО РАН оборудования позволяет проникать в толщу донных осадков до ~15 метров. Пробурены скважины в шести озерах и получены 6 непрерывных кернов разной длины (рис. 4.4). Вскрытая мощность озерных отложений составила от 1,8 м до 14,5 м. Керны бурения озер Большие Тороки, Иткуль, Минзелинское и Котокель были получены при непосредственном участии автора за экспедиционный период 2012–2013 годов. Керны отложений озер Духовое и Очки были любезно предоставлены научным руководителем д.г.-м.н. Г.А. Леоновой.

В августе 2012 г. в центральной части оз. Большие Тороки была пробурена скважина длиной 180 см (координаты: 55° 39' 35" с.ш., 80° 61' 86" в.д.). Вскрытая мощность донных отложений озерного генезиса составила 160 см. Датирование отложений радиоуглеродным методом (Л.А. Орлова, ИГМ СО РАН) показало, что осадочная толща сформировалась в среднем голоцене за период в 5740 лет.



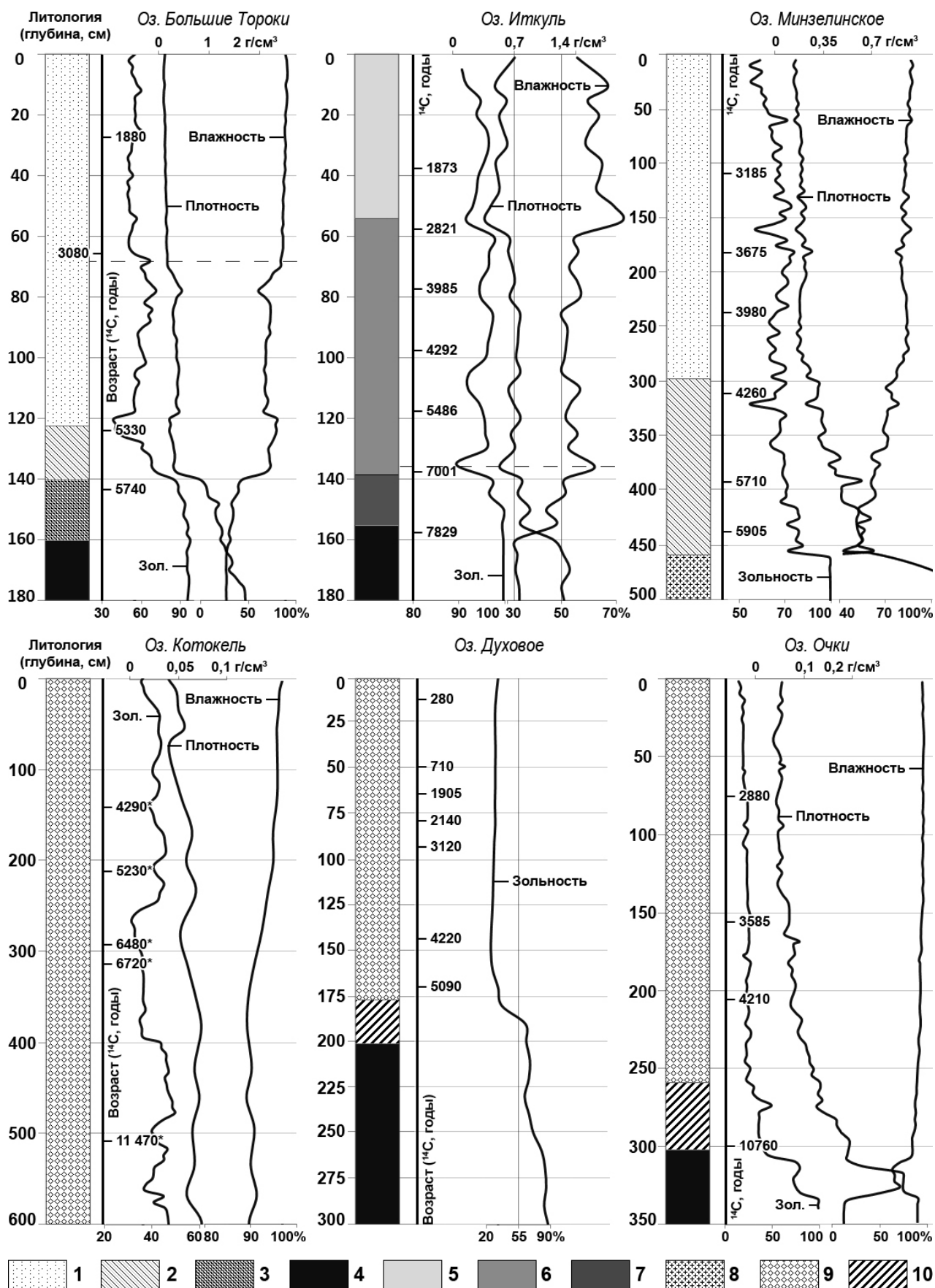


Рис. 4.4. Литостратиграфия и возраст сапропелей, распределение зольности, плотности и влажности. 1. макробиогенный сапропель; 2. торфянистый сапропель; 3. торфянистый сапропель, смешанный с глиной; 4. подстилающие глины. 5. рыхлый глинистый материал; 6. темная опесчаная глина; 7. темно-коричневый глинистый материал; 8. песок; 9. планктоногенный сапропель; 10. планктоногенный сапропель, смешанный с глиной. Датирование проведено по радиоактивному углероду  $^{14}\text{C}$ . \* — даты взяты по [Безрукова и др., 2011]

Стратифицированные сапропелевые отложения оз. Большие Тороки неоднородны по вещественному составу органического вещества (ОВ), что обусловлено его различными первичными источниками (рис. 4.4). Верхний интервал керна (0–122 см) представлен макрофитогенным сапропелем, источник ОВ которого автохтонного происхождения, а исходным сапропелеобразующим материалом являются, в основном, погруженные макрофиты. Сапропель зеленовато-серый, однородный и водонасыщенный, с редкими раковинами двустворчатых моллюсков и растительными остатками, количество которых резко возрастает в интервале 60–72 см. Интервал 72–122 см имеет более темную окраску и меньшую обводненность, а к нижним интервалам наблюдается слоистость.

Глубже по разрезу (122–140 см) залегает темный, сильно разложившийся и более обводненный торфянистый сапропель, источником ОВ которого могут быть как прибрежно-водные (тростник, осоки), так и болотные растения (мхи, пушицы), в верхней части которого (122–129 см) отмечены скопления раковин брюхоногих моллюсков (*Gastropoda*) семейства *Planorbidae*. Интервал керна 140–160 см имеет более темную (почти черную) окраску и представлен торфянистым сапропелем, смешанным с глинистым материалом. На отметке 160 см наблюдается четкая граница перехода к подстилающим глинам. Интервал (160–180 см) представлен голубовато-серым глинисто-опесчаным материалом.

В августе 2012 г. в центральной части оз. Иткуль была пробурена скважина глубиной 180 см (55° 03' 54" с.ш., 81° 02' 47" в.д.). Скважиной вскрыты 150 см озерных отложений (рис. 4.4). УМС-радиоуглеродное датирование отложений (А.В. Петрожицкий, Е.В. Пархомчук, ЦКП СО РАН) показало, что осадочная толща донных отложений сформировалась в озере в среднем голоцене за период в 7829 лет.

Донные отложения оз. Иткуль представлены мергелистыми глинами. Верхний слой озерных отложений (0–58 см) представлен светлым глинистым материалом, а первые 10 см осадка — это опесчаненные глины с остатками растительности. Ниже по разрезу (58–139 см) залегает темно-серый и рыхлый слой, представленный глинистым материалом, в котором визуально выделяется более темный (возможно гумусовый) прослой (100–107 см), характеризующийся повышенными скоростями осадконакопления. Интервал (139–158 см) представлен коричневыми опесчанеными глинами с остатками раковин моллюсков в слое 145–156 см. Интересен небольшой сантиметровой прослой (интервал 136–137 см), представленный белым рыхлым материалом с большим количеством обломков раковин моллюсков и микроскопических рачков остракод (*Ostracoda*). Озерные осадки подстилаются голубыми глинами (158–180 см).

В целом, донные отложения разновозрастных озер Большие Тороки и Иткуль характеризуются общим комплексом признаков, связанным с формированием сходных условий

озерного седиментогенеза. Так, для озер Большие Тороки и Иткуль на близких по значению горизонтах в кернах (75 см для оз. Большие Тороки и ~60 см для оз. Иткуль) наблюдается изменение вещественного состава осадка, а также изменение его плотности и влажности. В этих водоемах с отметки керна ~140 см наблюдается смена «основной» пачки отложений (для оз. Большие Тороки — сапропель, для оз. Иткуль — рыхлый глинистый материал) небольшим 20 см прослоем. С горизонта 160 см «основная» пачка подстиляется опесчаненными глинами (подстилающие осадочные породы). Исходя из этого, а также используя значения зольности, можно предположить, что данные озера проходили схожие стадии развития. Начало осадконакопления (интервал 160–122 см в оз. Большие Тороки и 156–145 см в оз. Иткуль), стадия обводнения (122–75 см в оз. Большие Тороки и 140–60 см в оз. Иткуль) и стадия зарастания макрофитами (75–0 см в оз. Большие Тороки) или обмеления (60–0 см в оз. Иткуль). Таким образом, в озерах Большие Тороки и Иткуль наблюдается схожая картина осадконакопления, что обусловлено близостью расположения данных водоемов (на расстоянии 45 км друг от друга) и похожими ландшафтными условиями — озера находятся в пологоволнистой Восточно-Барабинской низменной равнине.

В августе 2012 г. в юго-западной мелководной части (0,35 м) оз. Минзелинское, в заливе с заболоченными сплавинными берегами, была пробурена скважина глубиной 540 см (55° 53' с.ш., 83° 23' в.д.). Вскрытая мощность донных отложений озерного генезиса составила 460 см. Датирование отложений радиоуглеродным методом (Л.А.Орлова, ИГМ СО РАН) показало, что осадочная толща озерных отложений сформировалась в среднем голоцене за период в 5905 лет.

Стратифицированный разрез донных отложений оз. Минзелинское неоднороден по вещественному составу, эта неоднородность обусловлена разными первичными источниками органического вещества (рис. 4.4). Верхний интервал озерных отложений (0–295 см) представлен макрофитогенным сапропелем. Он светло-коричневый, слоистый (имеет светлые и темные прослои), комковатый с остатками растительности, редко встречаются обломки раковин моллюсков. В материале сапропеля встречаются белые прослойки карбоната в виде белесых пятнышек и линзочек. Ниже по разрезу (295–455 см) залегает более темный торфянистый сапропель, верхний (295–355 см) интервал которого имеет темно-коричневую окраску, в интервале 307–313 см встречается масса раковин рачков остракод (*Ostracoda*). Интервал 355–420 см имеет еще более темную окраску и степень разложения, а также большое количество раковин брюхоногих моллюсков семейства *Planorbidae*. Нижний интервал (420–455 см) представлен более плотным и менее обводненным, очень сильно разложившимся черным материалом с остатками раковин, количество которых сильно увеличивается к нижним горизонтам, где появляются также вкрапления песка. Озерные отложения подстилаются песком (455–540 см).

Скважина, пробуренная в 2013 г. в центральной части озера, подтвердила неоднородность вещественного состава сапропелевой залежи оз. Минзелинское, которая также состояла из двух пачек: верхняя, более мощная, была представлена макрофитогенным сапропелем, нижняя — торфянистым сапропелем, который подстилался озерными песками.

Таким образом, осадочная толща оз. Минзелинского более мощная, чем оз. Большие Тороки, но сформировалась за схожий временной период и имеет схожее строение — в обоих озерах макрофитогенный сапропель сменяется торфянистым сапропелем. Однако, в разрезе донных отложений оз. Минзелинское макрофитогенный и торфянистый сапропели имеют большие мощности, чем в оз. Большие Тороки. Макрофитогенный сапропель в этих озерах подстилают слои торфянистого сапропеля разной мощности, которые, по-видимому, сформировались до возникновения озерной котловины или до того, как она была заполнена водой. Донные отложения оз. Иткуль имеют самый большой геологический возраст (почти 8 тыс. лет) среди исследованных озер юга Западной Сибири.

В сентябре 2012 г. в центральной части оз. Котокель пробурена скважина глубиной 14,5 м ( $52^{\circ} 79' 50''$  с.ш.,  $108^{\circ} 13' 39''$  в.д.), получен 14,5-метровый керн озерных осадков с ненарушенной структурой. Детально исследован верхний 600-сантиметровый интервал (рис. 4.4), возраст которого, согласно радиоуглеродной датировке [Безрукова и др., 2011], составляет около 11470 лет. 600-сантиметровый интервал отложений оз. Котокель представляет собой тонкоструктурный коллоидальный зеленовато-бурый планктоногенный сапропель, вещество которого состоит из неразложившихся и полуразложившихся органических остатков цианобактерий и большого количества створок диатомовых водорослей. Однородность вещественного состава сапропеля по всему разрезу иллюстрирует равномерное распределение значений плотности, варьирующихся в небольших пределах.

В июле 2008 г. в центральной части оз. Духовое была пробурена скважина ( $53^{\circ} 18'$  с.ш.,  $108^{\circ} 53'$  в.д.) и получен непрерывный керн донных отложений с ненарушенной стратификацией длиной 600 см. Верхние 180 см керна представлены сапропелевыми отложениями, возраст которых по данным радиоуглеродного датирования составляет 5090 лет. Детально изученный 600-сантиметровый керн сапропеля оз. Духовое (на рис. 4.4 представлен 300-сантиметровый интервал) по своему вещественному составу имеет неоднородную структуру и отличается четкой вертикальной слоистостью. Верхний горизонт (0–180 см) представлен планктоногенным материалом темно-коричневого цвета, ниже (180–205 см) залегает небольшой слой рыхлого светло-коричневого материала, который подстилается мощным слоем плотного серо-сизого илистого материала (205–393 см). Глубже по разрезу он сменяется темно-серыми рыхлыми глинами (393–480 см), под ними залегают опесчаненные глины (480–600 см).

В июле 2008 г. в центре оз. Очки была пробурена скважина глубиной 3,5 м (51° 29' 56" с.ш., 104° 52' 78" в.д.). Скважиной вскрыты 3,2 м озерных отложений и слой подстилающих пород (3,2–3,5 м). Радиоуглеродное датирование отложений (Л.А. Орлова, ИГМ СО РАН) показало, что осадочная толща в озере сформировалась в голоцене за период около 10760 лет (рис. 4.4). Донные осадки оз. Очки представлены слоистой толщей, состоящей из прослоек мелкодисперсного органического вещества и слаборазложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов с незначительной примесью песка и алеврита. Базальный слой, обогащенный минеральным веществом, разделяет сапропель и подстилающую песчаную морену с валунами. Верхний слой (0–260 см) представлен планктоногенным сапропелем, в котором на оптическом микроскопе просматривались сохранившиеся остатки организмов зоопланктона и фрагменты растений, а с глубины 158 см — более устойчивые к разложению пыльца, споры и редкие остатки диатомовых водорослей. Интервал керна (260–320 см) представлен планктоногенным сапропелем, смешанным с глиной и тонким песком. Подстилающие сапропель ледниковые отложения (320–350 см) представлены несортированным обломочным материалом разной размерности.

В целом, сапропелевые отложения исследованных озер Прибайкалья имеют меньшие значения плотности ( $\sim 0,05 \text{ г/см}^3$ ) и более высокую обводненность (до 95%) в отличие от сапропелей озер юга Западной Сибири —  $0,2\text{--}0,5 \text{ г/см}^3$  и 78% соответственно в оз. Большие Тороки,  $0,2\text{--}0,3 \text{ г/см}^3$  и 74–83% соответственно в оз. Минзелинское. Кроме того, органогенные осадки всех трех озер Прибайкалья имеют более однородный вещественный состав по глубине разрезов по сравнению с западносибирскими озерами.

*Возраст и скорости осадконакопления.* Датирование озерных отложений радиоуглеродным методом показывает, что исследуемые озера юга Западной Сибири (Большие Тороки, Иткуль, Минзелинское) образовались в среднем голоцене 5,7–7,8 тыс. лет назад (табл. 4.4) под влиянием быстрого и резкого изменения климата. В этот период времени согласно [Общие закономерности..., 1986] на смену холодным и сухим условиям пришли теплые и влажные. Озера Прибайкалья сформировались в раннем голоцене. Возраст исследованного нами 6-метрового разреза сапропеля оз. Котокель оценивается по [Безрукова и др., 2011] в 11,5 тыс. лет, а весь 14,5-метровый керн, полученный нами в 2012 г., — в 41,4 тыс. лет по [Shichi et al., 2009]. Оз. Духовое сформировалось, по-видимому, в раннем голоцене, а накопление сапропелей началось в среднем голоцене (5 тыс. лет назад) и на ранних этапах своего формирования имело самые высокие скорости осадконакопления. Оз. Очки возникло на рубеже позднеледнековья и голоцена в интервале времени около 10,7 тыс. лет назад, активные процессы осадкообразования начались около 3,5 лет назад.

Установлена неодинаковая скорость осадконакопления в разных слоях стратифицированных разрезов отложений исследованных озер по данным радиоуглеродного датирования возраста этих слоев (табл. 4.4). Для западносибирских водоемов скорости накопления осадков близки по значениям в озерах Большие Тороки (от 0,17 до 0,41 мм в год) и Иткуль (от 0,13 до 0,65 мм в год). В оз. Минзелинское скорости значительно выше — в среднем 1,48 мм в год, причем максимальных значений они достигают в торфянистом сапропеле до 2,67 мм в год. Рассчитанные скорости осадконакопления в этих озерах сравнимы с таковыми в озерах Южного Урала: 1,5–4,8 мм в год [Удачин и др., 2009] и Волынской области (Украина): от 1 до 6,6 мм в год [Агроклиматический..., 1959]. В прибайкальских озерах скорости осадконакопления сопоставимы по значениям: в оз. Духовое от 0,10 до 0,30 мм в год, в оз. Очки — от 0,15 до 0,91 мм в год, в оз. Котокель в среднем — около 0,50 мм в год.

Таблица 4.4. Скорости осадконакопления в стратифицированных разрезах озерных отложений. Радиоуглеродное датирование выполнено Л.А. Орловой, ИГМ СО РАН

Горизонт в керне, см	Возраст, лет	Мощность слоя, см	Возраст слоя, лет	Скорость, мм в год
Макрофитогенный сапропель оз. Большие Тороки (юг Западной Сибири)				
30–32	1880±60	32	1880	0,17
70–72	3080±45	40	1200	0,33
122–125	5330±80	53	2250	0,24
140–142	5740±95	17	410	0,41
Минералогенный осадок оз. Иткуль (юг Западной Сибири)				
40	2000±153	40	2000	0,20
60	2820±136	20	820	0,24
80	3985±132	20	1165	0,17
100	4292±140	20	307	0,65
120	5486±171	20	1194	0,17
140	7001±170	20	1515	0,13
160	7829±315	20	828	0,24
Макрофитогенный сапропель оз. Минзелинское (юг Западной Сибири)				
118–122	3185±65	122	3185	0,38
175–180	3675±50	58	490	1,18
235–240	3980±70	60	305	1,96
310–315	4260±45	75	280	2,67
400–405	5710±95	90	1450	0,62
440–445	5905±85	40	195	2,05
Планктоногенный сапропель оз. Духовое (Прибайкалье)				
6–10	280±40	10	280	0,30
50–54	710±35	44	430	0,10
62–66	1905±45	12	1195	0,10
70–74	2140±45	8	235	0,34
94–98	3120±45	24	980	0,24
146–150	4220±50	52	1100	0,47
166–170	5090±65	20	870	0,23
Планктоногенный сапропель оз. Очки (Прибайкалье)				
4–82	2780±65	78	2780	0,28
150–156	3585±65	74	805	0,91
200–206	4210±140	50	625	0,80
300–306	10760±160	100	6550	0,15

#### 4.4. Геохимические особенности распределения органического вещества и основных биогенных элементов по разрезам сапропелей

Распределение органического вещества по разрезу сапропелевой толщи является важным геохимическим показателем и зависит, прежде всего, от количества биомассы, образующейся непосредственно в водоеме (автохтонный привнос), а также от соотношения таких осадкообразующих процессов, как поступление аллохтонного ОВ и терригенного обломочного материала, деструкции ОВ в водной массе и осадке [Березовский и др., 2011].

Получены первые данные по распределению органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ), зольности и органического вещества по непрерывным голоценовым разрезам донных отложений озер юга Западной Сибири: Большие Тороки, Иткуль, Минзелинское и Восточного Прибайкалья Котокель, Духовое, Очки (рис. 4.5, 4.6).

В оз. Большие Тороки в слое макрофитогенного сапропеля (0–122 см) содержание органического углерода изменяется от 8 до 17%, в слое торфянистого сапропеля (122–140 см) — от 15 до 16%, в подстилающих глинах  $C_{\text{орг}}$  падает до 6–0,5%.

Распределение зольности в макрофитогенном сапропеле очень равномерное, величина составляет 50–60%. На границе перехода к торфянистому сапропелю (122–140 см) наблюдается уменьшение величины зольности до 40%, а с горизонта 140 см — резкое увеличение вплоть до 90% в подстилающих глинах (рис 4.5).

Содержание ОВ в интервале макрофитогенного сапропеля (0–122 см) меняется незначительно от 40 до 50% (рис. 4.3 А). На границе перехода от макрофитогенного к торфянистому сапропелю (122–140 см) наблюдается увеличение ОВ до 60–61%, а в интервале 140–160 см торфянистого сапропеля, смешанного с глиной, содержание ОВ резко падает.

Таким образом, несмотря на то, что верхний интервал (0–122 см) в разрезе по вещественному составу (и генезису) представлен макрофитогенным сапропелем, в распределении ОВ, зольности и основных биогенных элементов наблюдается явная неоднородность. Так, интервал 72–122 см, представленный темным разложившимся сапропелем, характеризуется пониженными значениями ОВ и  $C_{\text{орг}}$ , повышенными значениями зольности в сравнение с верхним низкозольным интервалом (0–72 см). Можно предположить, что на данном этапе развития озера Большие Тороки в формировании высокозольного сапропеля (72–122 см) важную роль играло аллохтонное (преимущественно терригенное) вещество, что возможно было связано с более высоким обводнением водоема. Верхний интервал осадка, характеризующийся более высокими содержаниями ОВ и  $C_{\text{орг}}$ , вероятно, соответствует этапу зарастания водоема, увеличения в нем биопродукции и количества поступления в осадок автохтонного ОВ. Хотя, в целом, в формировании всего разреза

сапропеля основную роль играло автохтонное ОВ макрофитного генезиса (погруженные макрофиты — уруть, рдест и др.), менялась только доля терригенной компоненты. Интервал торфянистого сапропеля (122–140 см) характеризуется резким повышением значений ОВ,  $C_{орг}$  и понижением зольности, что, во-первых, свидетельствует о различии вещественного состава ОВ этого горизонта в сравнении с вышележащим макрофитогенным сапропелем, а во-вторых, характеризует определенный этап развития озера, по-видимому, заболоченную низину (минимальные значения зольности, низкий терригенный снос, грубодетритовый торфоподобный материал с большим количеством остатков высших растений), в которой началось формирование водоема. Такой сценарий развития оз. Большие Тороки описывает и С.К. Кривоногов [Кривоногов и др., 2013].

В оз. Иткуль содержание органического углерода по всему разрезу невелико и составляет 4–9 % (рис. 4.5). Зольность до глубины 144 см изменяется в пределах 85–90 %, а ниже по разрезу увеличивается почти до 100%. В целом, верхняя пачка отложений (0–58 см) на границе смены одного типа осадка другим (рыхлый глинистый материал сменяется темными опесчаненными глинами) характеризуется резким падением зольности, а верхние 20 см характеризуются резким увеличением  $C_{орг}$ , где обнаружены остатки растительности. В слое 100–107 см отмечается повышение значений  $C_{орг}$  и понижение зольности, этот интервал имеет более темную, бурю окраску, характерную для гумусовых веществ. В интервале 136–137 см резкое повышение значений  $C_{орг}$  соответствует большому скоплению раковин моллюсков.

В оз. Минзелинское содержание  $C_{орг}$  по разрезу макрофитогенного сапропеля (0–290 см) варьируется в пределах 9–23% с максимумом в самом верхнем горизонте (рис. 4.5). В интервале торфянистого сапропеля (290–460 см) значения  $C_{орг}$  изменяется в пределах 10–18%. Распределение зольности в макрофитогенном (0–290 см) и торфянистом (290–460 см) сапропеле оз. Минзелинское равномерное, а величины изменяются от 61% в верхних слоях до 84% в нижних слоях разреза. В подстилающих песках зольность составляет 100%. Распределение ОВ в слое макрофитогенного сапропеля однородно и в среднем составляет примерно 60% (рис.4.6 Б). В торфянистом сапропеле (290–460 см) содержание ОВ постепенно снижается до 45%.

В целом, распределение зольности, ОВ и  $C_{орг}$  довольно выдержанно по глубине колонки осадка оз. Минзелинского. Однако, наблюдается плавное снижение значений  $C_{орг}$  и повышение зольности, что возможно связано с процессами деструкции ОВ к нижним интервалам осадка. Стоит отметить сходство в распределении показателей зольности, ОВ и  $C_{орг}$  в макрофитогенном и торфянистом сапропеле, что, по-видимому, свидетельствует о равномерном поступлении в осадок как терригенной компоненты, так и автохтонного органического вещества на всех этапах развития водоема.



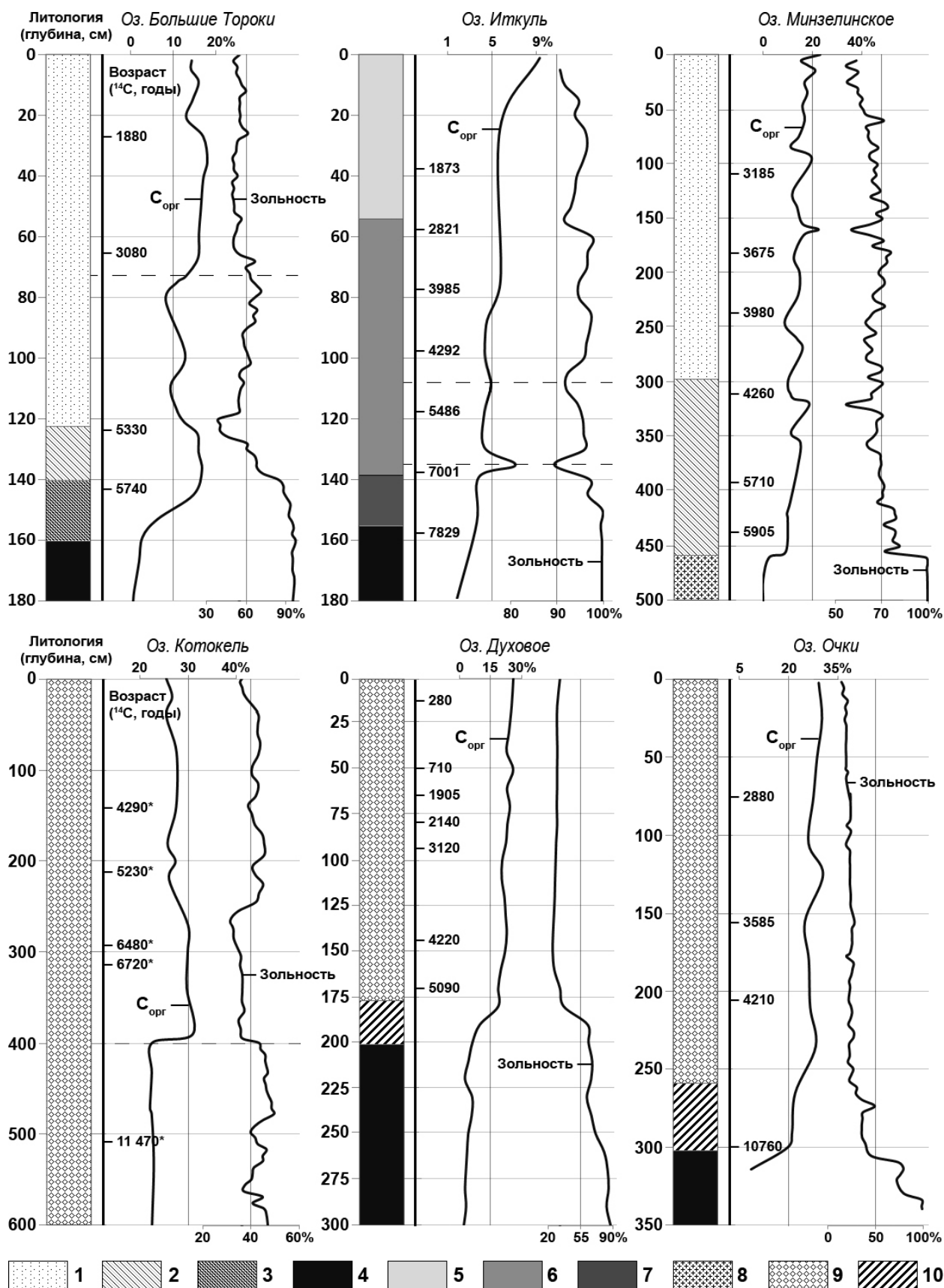


Рис. 4.5. Литостратиграфия и компонентный состав ( $C_{\text{орг}}$ , зольность) сапропелей. 1. макрофитогенный сапропель; 2. торфянистый сапропель; 3. торфянистый сапропель, смешанный с глиной; 4. подстилающие глины. 5. рыхлый глинистый материал; 6. темная опесчаная глина; 7. темно-коричневый глинистый материал; 8. песок; 9. планктоногенный сапропель; 10. планктоногенный сапропель, смешанный с глиной. Датирование проведено по радиоактивному углероду  $^{14}\text{C}$ . \* — даты для оз. Котокель взяты по [Безрукова и др., 2011]

Расчетным путем установлено, что за период времени в 5740 лет в 1,6-метровом разрезе сапропеля оз. Большие Тороки накопление  $C_{\text{орг}}$  составило в среднем  $15,8 \text{ г/см}^2$ : в макрофитогенном сапропеле —  $13,1 \text{ г/см}^2$ , а в торфянистом сапропеле —  $2,9 \text{ г/см}^2$ . Средняя скорость депонирования углерода за 5740 лет составила  $2,7 \text{ мг/см}^2$  в год. Исходя из распределения  $C_{\text{орг}}$  и зольности рассчитано, что во всем озере (площадь  $9,5 \text{ км}^2$ ) накопилось 400 тыс. тонн  $C_{\text{орг}}$  в составе 4,4 млн. тонн сапропеля. За период времени в 5905 лет в 4,6-метровом разрезе сапропеля оз. Минзелинское накопление органического углерода составило  $22,0 \text{ г/см}^2$ . Средняя скорость депонирования  $C_{\text{орг}}$  за 5905 лет составила  $2,3 \text{ мг/см}^2$  в год. Исходя из распределения  $C_{\text{орг}}$  и зольности установлено, что в озере (средняя площадь  $15 \text{ км}^2$ ) накопилось 950 тыс. тонн  $C_{\text{орг}}$  в составе 8,2 млн. тонн сапропеля.

В оз. Котокель содержание  $C_{\text{орг}}$  по глубине 6-метрового разреза планктоногенного сапропеля меняется незначительно (25–30%). В интервале (0–250 см)  $C_{\text{орг}}$  составляет 25%, увеличивается до 30% в слое (250–400 см), а в интервале (400–600 см) — снижается до 25%. Величина зольности варьирует по разрезу в пределах 36–60%. В верхнем слое (0–60 см) она изменяется от 36 до 38%, в нижележащем слое (60–250 см) составляет в среднем 43 %, снижаясь до 31–35% в интервале 270–400 см. Максимального значения (60%) зольность достигает в слое 400–500 см, плавно снижаясь до 45% в интервале 500–600 см. Увеличение значений  $OB$  и  $C_{\text{орг}}$  в интервале (0–400 см) в сравнении с нижележащими горизонтами (400–600 см) с более высокой зольностью может диагностировать процесс начавшегося облесения территории, что ослабляло привнос в озеро терригенных минеральных частиц. Тогда же озеро приобрело характер эфтрофного несколько дистрофированного водоема, тип которого с того времени и вплоть до настоящих дней остается почти неизменным согласно [Кордэ, 1968].

В оз. Духовое содержание  $C_{\text{орг}}$  в верхнем интервале низкозольного планктоногенного сапропеля (0–180 см) изменяется от 20 до 26% (рис. 4.5.). В нижележащем интервале осадка (180–205 см), представленного глинистым материалом, содержание  $C_{\text{орг}}$  заметно меньше (в среднем до 8%). Ниже по разрезу (205–300 см)  $C_{\text{орг}}$  не меняется, составляя в среднем 2–4%. Величина зольности в интервале планктоногенного сапропеля (0–180 см) выдержана в пределах 30%. В переходном к подстилающим глинам слое (180–205 см) она резко увеличивается до 60%, постепенно возрастая до 90% в нижних слоях. Распределение  $OB$  в планктоногенном сапропеле (0–180 см) однородно, содержание его составляет в среднем около 70% (рис. 4.6 В). В интервале смешанного с глиной сапропеля (180–205 см) содержание  $OB$  постепенно снижается до 30%.

В оз. Очки содержание  $C_{\text{орг}}$  в планктоногенном сапропеле (0–270 см) изменяется от 25 до 30% (рис. 4.5). В интервале сапропеля, смешанного с глиной (270–300 см), содержание  $C_{\text{орг}}$  снижается до 19–22%, а в подстилающих глинах — до 8%. Зольность в интервале

планктоногенного сапропеля (0–270 см) изменяется в пределах 20–29%, в нижележащем слое сапропеля, смешанного с глинистым материалом, составляет около 38%, а в подстилающих глинах повышается до 72–98%.

Таким образом, в результате послойного изучения распределения органического вещества,  $C_{\text{орг}}$  и зольности выявлена значительная неоднородность органического вещества в вертикальных разрезах сапропелевых толщ исследованных озер, которая обусловлена разнообразием природных условий формирования отложений и связана с эволюцией озерных систем на протяжении голоцена. Однако, для озер Духовое и Очки распределение этих компонентов, в целом, довольно выдержанно, что может свидетельствовать о более «однородных» условиях сапропелеобразования.

Известно, что живые организмы являются важнейшим агентом миграции химических элементов в зоне гипергенеза, поскольку в результате биогенной аккумуляции живое вещество накапливает атомы С, Н, N, S, а также  $H_2O$ ,  $CO_2$  и минеральные соли [Вернадский, 1978, 2001]. Поэтому распределение этих элементов по вертикальным разрезам озерных отложений является еще одной важной геохимической характеристикой ОВ осадка. Распределение биогенных элементов ( $C_{\text{орг}}$ , Н, N, S, Р), наследуемых сапропелевыми осадками от продуцентов автохтонного и аллохтонного ОВ, по разрезам осадков озер представлено на рис. 4.6.

Распределение по глубине керна оз. Большие Тороки биогенных элементов в целом аналогично распределению ОВ с максимальным их содержанием в торфянистом сапропеле (интервал 120–140 см). Средние содержания Н и N в макрофитогенном сапропеле составляют 2,5 и 1,7% соответственно. В торфянистом сапропеле — 2,9 и 2,0%, а в смешанном с глиной торфянистом сапропеле — 0,8 и 0,8%. Среднее содержание S в торфянистом сапропеле — 2,2%, выше, чем в вышележащих слоях макрофитогенного сапропеля, где средние значения серы составляют 0,7%. Повышение содержания серы в торфянистом сапропеле связано с присутствием в нем пирита.

Распределение основных биогенных элементов по разрезу оз. Минзелинское более однородно. Средние содержания Н и N в макрофитогенном сапропеле составляют 4,7 и 2,7% соответственно и близки к таковым в торфянистом сапропеле (Н — 4,2 и N — 2,5%), что можно объяснить сходством источников формирования ОВ — водная и околородная (болотная) растительность. Выявлены очень низкие содержания серы по всему разрезу ( $< 0,2\%$ ), за исключением интервала (420–425 см), где содержание серы S — 0,96%. Это связано, вероятно, со скоплением в этом слое фрамбоидального пирита.

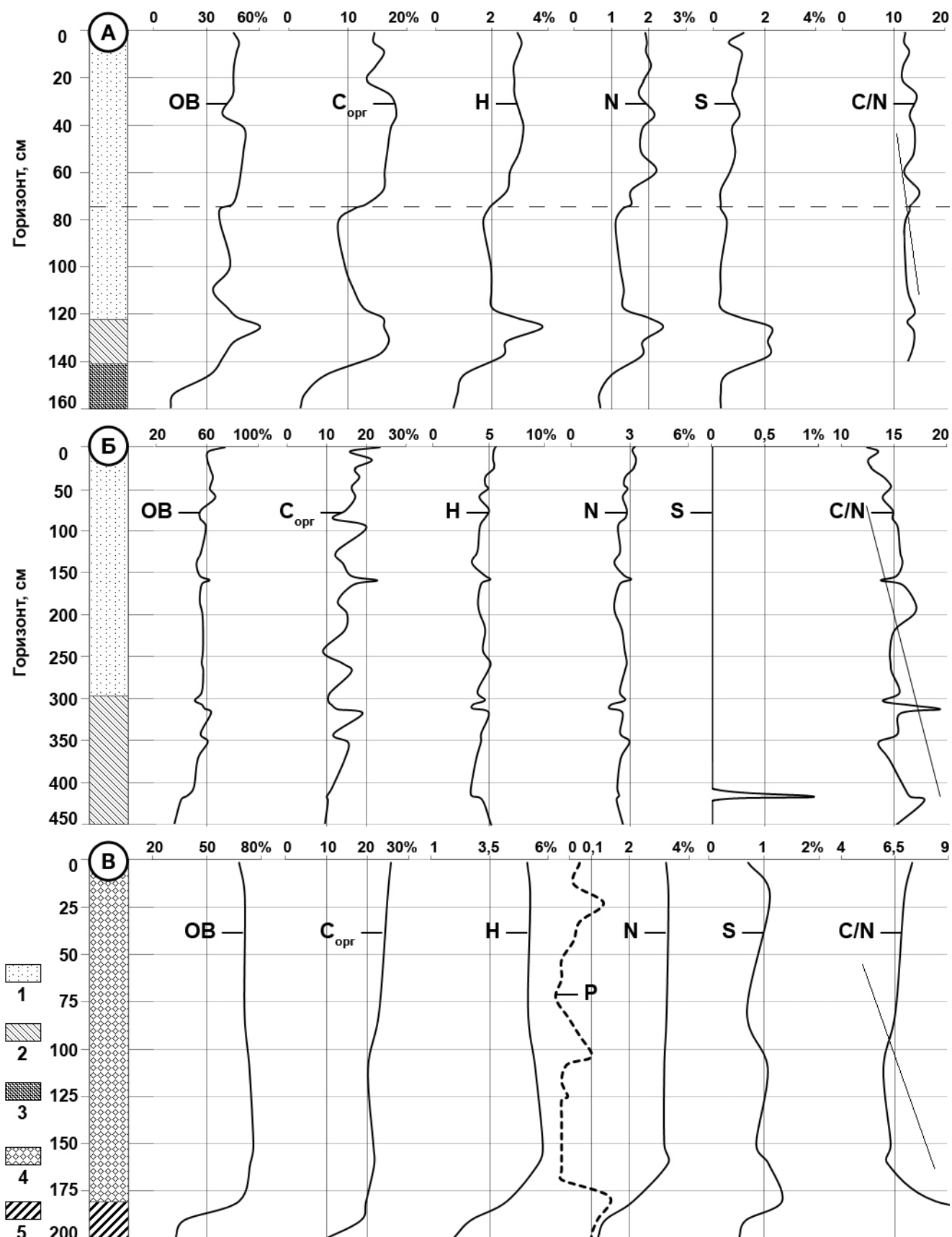


Рис. 4.6. Распределение по разрезу донных отложений оз. Большие Тороки (А), оз. Минзелинское (Б) и оз. Духовое (В): органического вещества (ОВ),  $C_{орг}$ , H, N, S, P и отношения C/N. 1. макрофитогенный сапропель; 2. торфянистый сапропель; 3. торфянистый сапропель, смешанный с глиной; 4. планктоногенный сапропель; 5. планктоногенный сапропель, смешанный с глиной

Распределение биогенных элементов (Н, N, S, P) в оз. Духовое по глубине колонки планктоногенного сапропеля самое выдержанное, в целом синхронно распределению ОВ. Содержание Н в среднем составляет 5%, а N — 3%, содержание S изменяется в пределах 0,7–1,3%. Среднее содержание P по разрезу сапропеля составляет 0,07%.

Сравнительный анализ показывает, что распределение биогенных элементов почти синхронно отражает распределение по глубине сапропелевых разрезов органического вещества, причем содержание ОВ и С, Н, N, S в целом значительно выше в органическом планктоногенном сапропеле оз. Духовое (рис. 4.6 В) по сравнению с минерально-органическим макрофитогенным сапропелем озер Большие Тороки и Минзелинское (рис. 4.6 А, Б).

На рис.4.6. показано распределение отношения органического углерода к органическому азоту (С/N) по разрезам сапропелевых отложений, которое является широко используемым органо-геохимическим маркером источников поступления и генезиса современного и захороненного органического вещества. С/N отношение косвенно подтверждает генетическую связь ОВ осадков с исходным органическим материалом либо автохтонным — планктон, макрофиты, либо аллохтонным — наземная растительность [Виноградов, 1944; Ветров и др., 2008; Меленевский и др., 2011, 2015; Беляев, 2015]. Известно, что в биопродуцентах С/N-отношение изменяется в широких пределах. Так, наземная растительность бедна азотом и имеет высокое значение отношения С/N — 12–15 [Ветров и др., 2008], 20–40 [Скопинцев, 1977]. Для органического вещества морского планктона характерны значения С/N, равные 6–7 [Ветров и др., 2008], диатомового планктона — 5,5–7,0 [Харвей, 1948], байкальского фитопланктона около 10 [Вотинцев, 1961; Выхристюк, 1980]. В связи с этим, С/N-отношение может служить показателем вклада аллохтонного и автохтонного материала в состав ОВ донных отложений: при отношении  $C/N \leq 12$  доминирует ОВ автохтонного происхождения, от 12 до 40–47 — ОВ аллохтонного происхождения согласно [Гашкина и др., 2012].

Распределение значений С/N отношения по глубине стратифицированных разрезов сапропелей типовых макрофитных озер Большие Тороки и Минзелинское в сравнении с типовым фитопланктонным оз. Духовое существенно различно (рис. 4.6 В).

В оз. Большие Тороки и Минзелинское значения С/N варьируют по глубине разреза макрофитогенного сапропеля от 10 до 17. В слое торфянистого сапропеля значения С/N немного выше и составляют 15–18. В целом, для всей толщи сапропеля оз. Большие Тороки и Минзелинское значения С/N попадают в интервал для таковых ОВ водной и наземной растительности. Значения С/N в разрезе сапропеля оз. Минзелинское выше, чем в оз. Большие Тороки. Это, вероятно, объясняется гетерогенностью органического вещества сапропеля оз. Минзелинское, в котором, по данным биологического анализа, довольно высока доля

аллохтонного ОВ — гипновых мхов. Берега этого озера сильно заболочены в отличие от берегов оз. Большие Тороки.

В оз. Духовое значения C/N варьируют по глубине 180-сантиметрового разреза планктоногенного сапропеля от 5,7 до 8,6, попадая в интервал значений C/N для морского и озерного планктона, из чего можно сделать вывод, что основным источником ОВ сапропеля оз. Духовое на протяжении 5090 лет являлся фитопланктон. Исследование донных осадков на сканирующем электронном микроскопе выявило четко различимые отдельные организмы фитопланктона разных видов в слое 0–180 см.

Таким образом, в исследованных типовых озерах юга Западной Сибири доминирует ОВ аллохтонного происхождения ( $C/N > 12$ ), представленное полупогруженными макрофитами (тростник, рогоз), а в оз. Духовое, которое является типовым озером с органогенным типом осадконакопления для Восточного Прибайкалья — доминирует ОВ автохтонного происхождения ( $C/N < 12$ ), представленное планктоном.

#### **4.5. Основные закономерности превращения органического вещества сапропелей в раннем диагенезе**

Основные изменения минеральной части осадка прямо или косвенно связаны с органическим веществом и происходят, прежде всего, за счет энергии микробиологических, а также химических процессов деструкции и минерализации ОВ осадков согласно [Страхов, 1953, 1962]. Органическое вещество, попадающее в осадки в ходе седиментации, претерпевает ряд структурных превращений и включается в окислительно-восстановительные процессы, направленные на установление равновесия между окисленной минеральной составляющей осадка и ОВ, которое выступает в роли восстановителя. Интенсивность таких процессов определяется количеством ОВ, его качественным составом и скоростями осадконакопления. При этом в ходе окислительно-восстановительных процессов изменяется как органическая, так и неорганическая часть осадка согласно [Романкевич, 1977; Геохимия..., 1980; Волков, 1984; Холодов, 2006 и др.].

*Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) осадков.* В верхних интервалах (0–5 см) осадков исследуемых озер установлены слабо окислительные или слабо восстановительные условия среды со значениями Eh от +10 (оз. Котокель) до –3 мВ (оз. Большие Тороки) и –20 мВ (оз. Минзелинское). С углублением в толщу осадков значения Eh резко сдвигаются в отрицательную сторону и колеблются от –160 (оз. Котокель) до –260 мВ (озера Большие Тороки, Минзелинское, Иткуль), в целом характеризуя восстановительную обстановку. В

исследованных озерных осадках верхний окисленный слой (не более 5 см) установлен только в оз. Котокель, а в озерах Большие Тороки, Иткуль и Минзелинское такой окисленный слой вообще отсутствует. Следовательно, диагенетические процессы преобразования органического вещества во всех исследуемых озерах происходят в анаэробных условиях.

Таблица 4.5. Элементный состав продуцентов и органического вещества сапропелей

Продуценты / горизонт, см	Зол-ть	C	H	N	S	C	H	N	S	C/N
	% от сухого веса					% от органического вещества				
Макрофитогенные сапропели (юг Западной Сибири)										
Оз. Большие Тороки										
Водоросли <sup>1</sup>	19,5	34,3	5,3	2,6	2,3	42,6	6,6	3,2	3,2	13,3
Макрофиты <sup>2</sup>	12,4	35,3	5,2	1,6	> 0,2	40,3	6,0	1,9	> 0,2	22,0
0–5	51,9	14,3	3,0	1,9	0,6	48,2	6,3	4,0	1,3	11,9
5–10	53,2	16,1	3,0	1,9	1,1	49,3	6,7	4,1	1,5	12,0
65–70	52,5	15,9	2,5	1,5	> 0,2	47,2	5,0	3,2	> 0,2	14,6
115–120	58,1	12,6	2,0	1,3	2,3	48,3	6,0	3,2	2,3	15,2
Оз. Минзелинское										
Макрофиты <sup>3</sup>	7,3	36,2	5,5	1,5	0,7	39,0	5,9	1,6	0,8	24,1
0–5	38,9	15,7	3,3	3,1	> 0,2	42,3	5,4	3,1	> 0,2	13,5
10–15	39,9	21,3	3,2	3,3	> 0,2	41,6	5,3	3,3	> 0,2	12,5
95–100	41,0	19,9	2,5	2,4	> 0,2	36,8	4,2	2,8	> 0,2	15,3
420–425	55,6	9,9	1,8	2,2	0,4	37,7	3,5	2,3	1,0	16,5
Планктоногенные сапропели (Восточное Прибайкалье)										
Оз. Духовое										
0–5	32,2	25,7	5,1	4,8	0,7	51,4	7,5	4,8	1,1	10,8
15–20	29,0	24,9	5,2	4,9	1,1	52,2	7,4	4,7	1,6	11,2
145–150	24,6	21,5	5,8	4,7	0,9	55,2	7,6	4,2	1,1	13,1
175–180	26,0	19,7	4,3	3,2	1,3	54,2	7,4	4,0	1,4	13,6
Оз. Очки										
Фитопланктон <sup>4</sup>	3,8	41,8	5,8	1,7	> 0,2	43,5	6,0	1,8	> 0,2	24,6
Зоопланктон <sup>5</sup>	7,7	49,7	7,2	9,4	0,9	53,8	7,8	10,2	1,0	5,3
0–5	14,8	29,2	5,3	3,6	0,8	51,2	6,3	4,3	0,9	11,9
155–160	28,4	25,0	5,3	3,1	0,8	56,2	7,4	4,3	0,9	13,1
275–280	29,8	22,0	4,4	2,4	1,0	49,9	6,4	3,4	1,4	14,6
300–305	39,5	19,7	3,9	2,0	1,1	50,0	6,6	3,4	1,7	14,7
Средний состав сапропелей по литературным источникам										
Сапропель [Потехин и др., 2010]						53–60	6–8	до 6	1,5–3	8,8–10
Сапропель [Элементный состав., 2012]						55	7,2	—	—	—
Сапропель [Плаксин, Кривонос, 2007]						42–54	6–7,4	—	0,5–1	—

Примечания: 1. кладофора скученная (*Cladophora glomerata*), 2. телорез алоэвидный (*Stratiotes aloides*), 3. уруть сибирская (*Myriophyllum sibiricum*), 4. диатомовые (*Aulacoseira granulata*) и зеленые (*Bambusina moniliformis*) водоросли, 5. ветвистоусый рачок (*Holopedium gibberum*). Прочерк — нет данных

*Изменение содержания биогенных элементов по разрезам, как следствие трансформации ОВ.* Степень преобразованности органического вещества в вертикальных профилях осадков косвенно оценивали по уменьшению содержания  $C_{орг}$  и  $N_{орг}$  в нижних горизонтах кернов по сравнению с таковым в верхних (табл. 4.5), руководствуясь общеизвестным фактом, что в первую очередь на стадии раннего диагенеза органическое вещество теряет лабильные легкогидролизуемые компоненты, представленные  $(N, H, P)_{орг}$ . В качестве маркера разрушения

лабильных компонентов органического вещества использовано отношение  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ , которое увеличивается по глубине разрезов осадков всех озер: с 12 до 15 в оз. Большие Тороки, с 13,5 до 16,5 в оз. Минзелинское, с 11 до 13,6 в оз. Духовое, с 12 до 14,7 в оз. Очки (табл. 4.5), что свидетельствует о деструкции аминокислот и углеводов.

Полученные результаты, показывающие увеличение отношения  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  (при допущении, что условия осадкообразования и исходная концентрация ОВ во время седиментогенеза не изменялись) в вертикальных профилях осадков исследованных малых озер согласуются с таковыми в морских и океанических осадках, где также была установлена такая тенденция [Лисицын, 1955; Романкевич, 1977; Артемьев, 1993].

Повышение содержания S в нижних интервалах разрезов осадков всех исследуемых озер является отражением процессов бактериальной сульфатредукции, в результате которой выделяется  $H_2S$  и, как следствие, образуется большое количество диагенетического пирита ( $FeS_2$ ), в составе которого и фиксируется S. В целом, процентные содержания основных биогенных элементов в сапропелях исследуемых озер совпадают с данными по литературным источникам (табл. 4.5).

*Распределение микроорганизмов по разрезам осадков.* Важнейшая функция микроорганизмов донных осадков — их участие в процессе раннего диагенеза осадочного материала, где одним из ключевых является круговорот углерода, с которым тесно сопряжены циклы азота, серы, фосфора и других химических элементов согласно [Намсараев, Земская, 2000]. Впервые для исследуемых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья показано в голоценовых разрезах сапропелей послойное распределение численности основных физиологических групп микроорганизмов (табл. 4.6).

В результате изучения послойного распределения различных физиологических групп микроорганизмов (гетеротрофных, нитрифицирующих, аммонифицирующих, железooksисляющих, сульфатредуцирующих) по разрезам озерных сапропелей установлено, что их максимальная численность сосредоточена в верхних горизонтах сапропеля, где, в так называемом «активном слое» осадка, под их действием происходит деструкция лабильных компонентов органического вещества. Самая высокая численность гетеротрофных бактерий, использующих в качестве источника углерода широкий спектр органических соединений, также отмечена в верхних интервалах осадка (табл. 4.6). Здесь же установлена максимальная численность аммонифицирующих бактерий, участвующих в процессах разложения белка и других органических соединений азота с образованием аммиака.

По глубине разрезов наблюдается рост численности сульфатредуцирующих бактерий, а в самых нижних горизонтах, где методом пиролиза установлена самая высокая степень минерализации органического вещества, выявлена их максимальная численность. В целом,



процессы круговорота азота, а также углерода, проходят более активно, чем серы. При этом в сапропелях исследуемых озер, представляющих собой осадки с большим количеством захороненного ОВ, общая численность микроорганизмов по всему разрезу довольно высокая, а максимальная установлена в сапропеле оз. Большие Тороки.

Таблица 4.6. Численность разных физиологических групп микроорганизмов в донных осадках в колониеобразующих единицах на грамм (КОЕ/г)

Горизонт осадков, см	Физиологические группы микроорганизмов, КОЕ/г × 10 <sup>5</sup>			
	ОЧМ	гетеротрофные	сульфатредуцирующие	аммонифицирующие
Макрофитогенные сапропели (юг Западной Сибири)				
Оз. Большие Тороки				
5	2970	29,2	3,5	14,5
35	2490	20,9	5,0	11,9
115	2300	26,4	7,0	7,7
Оз. Минзелинское				
5	406,7	337,0	Не определяли	16,7
45	124,9	56,6		8,3
105	109,5	23,3		6,1
225	34,5	15,7		5,6
Планктоногенные сапропели (Восточное Прибайкалье)				
Оз. Котокель				
5	952,1	Не определяли	0,3	Не определяли
120	638,3		2,7	
180	759,8		4,7	
320	660,0		3,3	
Оз. Духовое				
5	6,3	3,0	0,009	2,0
70	4,2	0,2	0,014	0,1
115	2,1	0,3	0,218	0,2

Примечание. ОЧМ — общая численность микроорганизмов

Наиболее информативными для понимания процессов диагенетического преобразования минерального вещества донных осадков является послойное распределение численности железоокисляющих бактерий (Fe-ОХ), участвующих в процессах окисления Fe (II) из растворенных соединений. Так, в сапропеле оз. Большие Тороки наблюдается увеличение численности Fe-ОХ бактерий по глубине разреза макрофитогенного сапропеля с максимумом в слое 100–110 см, в нижележащих слоях торфянистого сапропеля численность Fe-ОХ бактерий, напротив, резко падает. Максимум численности Fe-ОХ бактерий в слое 100–110 см коррелирует с максимальными концентрациями растворенного Fe (II) в поровых водах, ниже по разрезу концентрация Fe (II) падает и уменьшается численность Fe-ОХ бактерий.

Таким образом, высокая численность всех индикаторных групп микроорганизмов, отражающих динамику анаэробных процессов денитрификации и минерализации органического вещества, свидетельствует о присутствии в осадках лабильных органических

компонентов, вовлеченных в современные биогеохимические процессы. Увеличение численности сульфатредуцирующих бактерий именно в нижних интервалах осадка свидетельствует о глубоких процессах деструкции органики по глубине разрезов, так как данные микроорганизмы способны использовать только низкомолекулярную органику, прошедшую предварительную деградацию сложных органических молекул. Этот вывод согласуется с литературными данными [Trudinger et al., 1972].

Известно, что планктон [Виноградов, 1944, 2001] и водные растения [Потехин и др., 2010], богатые легкогидролизуемыми веществами (белками, липидами, углеводами), попадая в осадок, в первую очередь подвергаются разложению микроорганизмами. Поэтому, в материале макрофитогенного сапропеля почти не встречаются растительные остатки — «мягкая» водная растительность подвергается тотальной переработке микроорганизмами, превращаясь в гомогенную, тонкодетритовую массу, внешне очень схожую с веществом планктоногенного сапропеля. Несмотря на разный первичный источник ОВ (погруженные макрофиты и планктон), захороненное ОВ сапропеля макрофитогенной и планктоногенной природы в равной степени подвержено активной переработке микроорганизмами.

*Трансформация органического вещества в раннем диагенезе.* Анализ форм пирограмм осадков (хроматографические спектры продуктов пиролиза) дает представление об изменении состава органического вещества в диагенезе (рис. 4.7). Пирограммы имеют характерные пики — высокотемпературный (500 °С), свидетельствующий о наличии в осадках макромолекулярных алифатических структур — керогена (ассоциации разнородных детритных и тонкодисперсных органических остатков, преобразованных большей частью в анаэробных условиях) и низкотемпературные пики (300–400 °С и меньше), представляющие собой лабильные компоненты белково-углеводных веществ.

По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропелевых осадков органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от организмов-сапропелеобразователей (продуцентов органического вещества) — макрофитов и планктона (рис. 4.7 А, Б).

Сравнительный анализ пирограммы биопродуцентов и сапропеля показывает, что в составе сапропеля (уже в первых 5 см) отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества (низкотемпературные пики ~330 °С), характерные для биопродуцентов, а присутствуют высокотемпературные пики (~500 °С) отвечающие за наличие керогена — сильнопреобразованного органического вещества в анаэробных условиях. Это свидетельствует о том, что распад попадающего в осадки органического вещества (и как следствие — образование керогена) начинается уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза независимо от генезиса сапропелей (планктоногенное или макрофитогенное).

При дальнейшем наложении осадков в более глубоких слоях сапропелевой толщи, по-видимому, остается лишь очень стойкое органическое вещество, дальнейший распад которого идет уже крайне медленно.

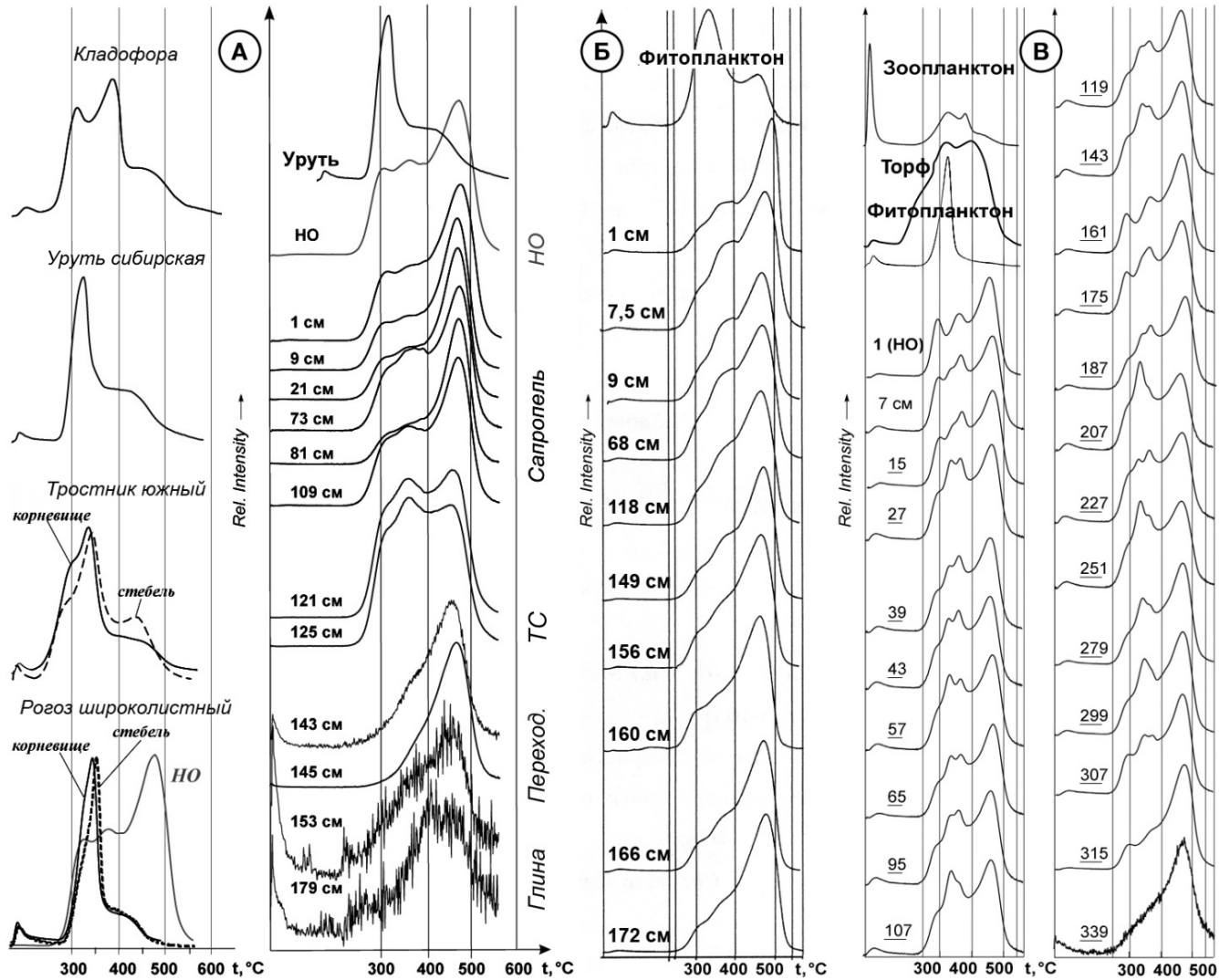


Рис. 4.7. Пирограммы осадков озер Большие Тороки (А), Духовое (Б) и Очки (В). Слева — пирограммы продуцентов органического вещества сапропеля озера Большие Тороки. Аналитик: к. ф.-м. н. Меленевский В.Н., ИНГГ СО РАН. НО — неконсолидированный осадок (0–2 см). ТС — торфянистый сапропель. Переход. — переходный горизонт: торфянистый сапропель, смешанный с глинистым материалом. На пирограмме оз. Очки в качестве примера показан торф из верхового болота, который с берегов поступает в осадки озера. Rel. Intensity — скорость (интенсивность) выделения вещества за единицу времени при данной температуре

Как уже было сказано выше, трансформация захороненного ОВ планктоногенного и мкрофитогенного сапропелей идет схожим образом — все лабильные компоненты органики подвергаются деструкции на ранних стадиях диагенеза, что отражается на характере пирограмм, которые имеют высокотемпературные пики, маркирующие наличие в сапропеле керогена. Однако торфянистый сапропель, залегающий в нижних интервалах осадка оз. Большие Тороки и образованный «жесткой» прибрежной растительностью (тростник, рогоз,

мхи), не имеет высокотемпературных пиков (рис. 4.7 А). Пирограммы торфянистого сапропеля имеют хорошо выраженное плато в интервале температур от 300 до 500 °С. Отсутствие высокотемпературных пиков свидетельствует о меньшей степени fossilization захороненного ОВ торфянистого сапропеля. Формы пирограмм торфянистого сапропеля из оз. Большие Тороки очень схожи с формой пирограммы торфа (рис. 4.7 В) из верхнего интервала (0–5 см) верхового болота Выдринское вблизи оз. Очки, который представлен сфагновыми мхами. По-видимому, прибрежная растительность, состоящая преимущественно из трудногидролизуемых веществ, в частности содержит большое количество лигнина и целлюлозы [Потехин и др., 2010], требует большего времени для fossilization и практически не подвержена процессам деструкции, о чем косвенно свидетельствует схожесть форм пирограмм верхних 5 см торфа и захороненного торфянистого сапропеля с глубины 121–125 см.

Гетерогенный сапропель оз. Очки (рис. 4.7 В), в формировании которого принимает участие, как ОВ автохтонного генезиса (фито- и зоопланктон), так и ОВ аллохтонного генезиса (сфагновые мхи верхового болота) имеет «промежуточную» форму пирограмм — среднее между макрофито-, планктоногенными сапропелями с одной стороны и торфом, торфянистым сапропелем с другой. В частности, пирограммы сапропеля оз. Очки, хотя и имеют хорошо выраженное температурное плато, включают в себя также высокотемпературный керогеновый пик. Таким образом, лабильное ОВ фито- и зоопланктона подвергается деструкции в процессе раннего диагенеза, а трудноразлагаемое ОВ аллохтонной природы не претерпевает существенных изменений.

*Биогенные элементы в поровых водах.* Установлено значительное обогащение поровых вод поверхностных горизонтов осадков исследуемых озер биогенными элементами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 4.8), что является следствием микробиологической деструкции органического вещества, в результате которой в поровый раствор переходят наиболее подвижные лабильные компоненты органики, а в осадках формируются восстановительные условия и образуется  $\text{H}_2\text{S}$ . С углублением в толщу осадка в поровых водах наблюдается увеличение концентраций растворенного углерода.

Содержание аммонийного азота ( $\text{NH}_4^+$ ), одного из продуктов минерализации органического вещества, возрастает на порядок уже в верхних интервалах и также увеличивается с глубиной. В противоположность этому наблюдается уменьшение концентраций нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ), которые в анаэробной среде под действием микроорганизмов восстанавливаются до азота и аммиака. В целом, содержание  $\text{NH}_4^+$  в поровых водах осадка увеличивается в направлении от менее продуктивных водоемов к более продуктивным, т.е. зависит от общего уровня концентрации растворенного органического вещества. Поэтому содержание  $\text{NH}_4^+$  в поровых водах эвтрофного оз. Духовое максимальное (7,86 мг/л), т.к. общий

уровень концентрации продуктов минерализации органического вещества (по  $C_{\text{орг}}$ ) в данном озере самый высокий (до 37,9 мг/л).

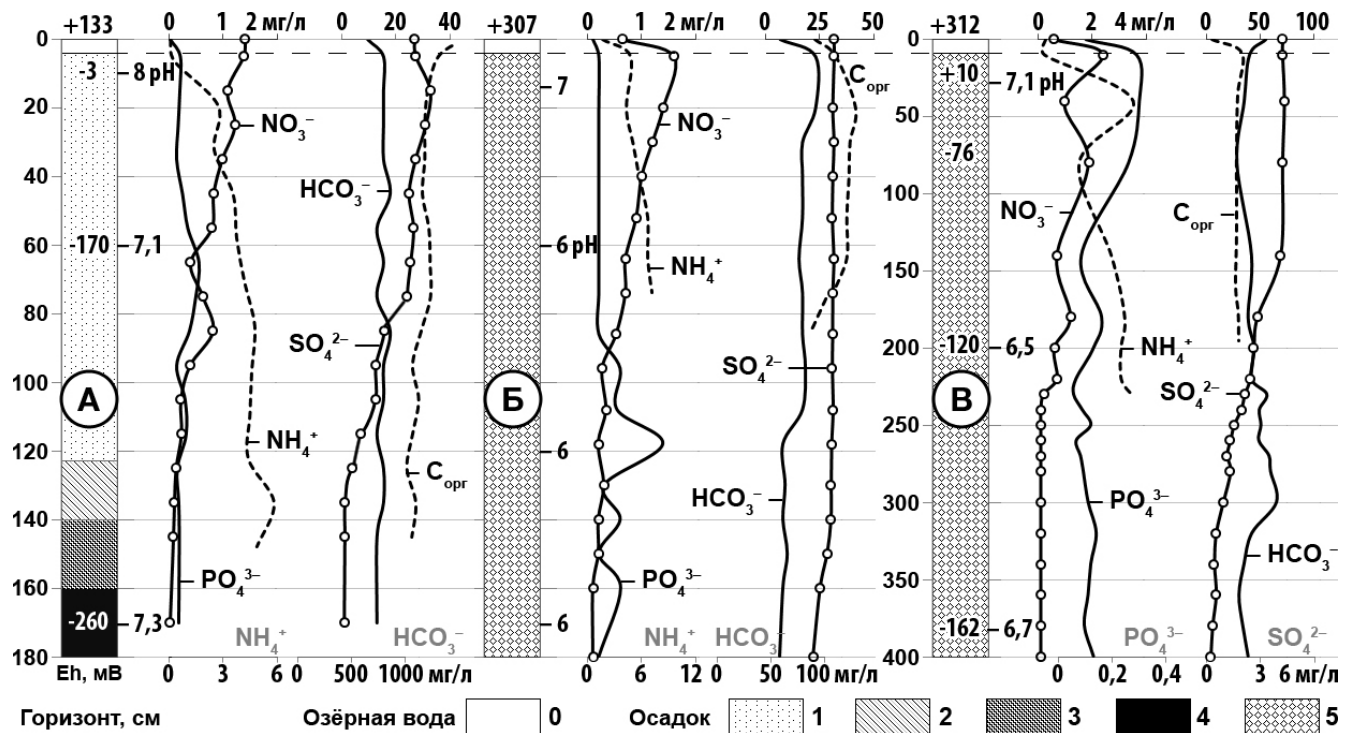


Рис. 4.8. Распределение pH, Eh (мВ),  $C_{\text{орг}}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в поверхностной и поровой воде осадков озер Большие Тороки (А), Духовое (Б) и Котокель (В). 0. Наддонная вода; 1. макрофитогенный сапропель; 2. торфянистый сапропель; 3. торфянистый сапропель, смешанный с глиной; 4. Подстилающие глины; 5. планктоногенный сапропель. Значения  $C_{\text{орг}}$  получены расчетным путем

Распад захороненного в осадках органического вещества сопровождается увеличением в поровых водах концентраций фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) и гидрокарбонатов ( $\text{HCO}_3^-$ ). Полученные результаты по распределению соединений биогенных элементов в поровых водах по глубине разрезов сапропелевых осадков свидетельствуют об их более высоких концентрациях по сравнению с наддонными водами, что согласуется с [Гурский, 2007; Гранина, 2008].

По глубине разреза отложений наблюдается уменьшение значений Eh, что в первую очередь связано с деструкцией ОВ, бактериальным потреблением кислорода и образованием  $\text{H}_2\text{S}$ . Снижение значений pH может быть связано с большими массами выделяющегося  $\text{CO}_2$  (следствие деструкции ОВ) и с понижением в поровой воде щелочности за счет смещения карбонатного равновесия и выпадения карбонатов в осадок, согласно [Шишкина, 1972]. Такой процесс возможен, например, в оз. Большие Тороки, где установлено выпадение карбонатов из поровых вод по глубине колонки осадка. В противовес этому, одним из наиболее мощных агентов подщелачивания среды в осадке является аммиак, выделяющийся при распаде белков по [Романкевич, 1977; Юдович, Кетрис, 2011]. Так, незначительное повышение значений pH в

интервале осадка 150–200 см (с 6,5 до 6,7) в оз. Котокель как раз можно объяснить данным процессом, здесь выявлены самые высокие значения  $\text{NH}_4^+$  в поровых водах.

Установлена трансформация поровых вод в процессе раннего диагенеза сапропелевых осадков исследованных озер, приводящая к увеличению в них минеральных форм органического вещества ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), что выявляет механизм анаэробного окисления органического вещества микроорганизмами. Уменьшение же содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах вниз по разрезу есть отражение процесса сульфатредукции вследствие восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  при участии сульфатредуцирующих бактерий. При этом интенсивность уменьшения концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  по разрезу в исследуемых озерах юга Западной Сибири намного выше, чем в озерах Прибайкалья, что свидетельствует о более мощной сульфатредукции в сапропелях первой группы озер. Это может зависеть как от вещественного состава органического вещества (его доступности для жизнедеятельности сульфатредукторов), так и от валовых концентраций сульфатов в поровых водах (основным источником, которого является поверхностная вода озер). Полученные результаты подтверждают данные из литературных источников, согласно которым основным процессом, вызывающим изменения химического состава поровых вод в диагенезе, является бактериальная сульфатредукция [Шишкина, 1972; Романкевич, 1977; Геохимия диагенеза., 1980; Волков, 1984].

Таким образом, в ходе бактериального и химического разложения ОВ в поровую воду осадков переходят органические и минеральные соединения С, N, P и других элементов. Концентрации (С, N, P)<sub>орг</sub> и  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  в поровой воде уже верхнего слоя отложений во много раз превышают их содержания в наддонной воде. А с углублением в толщу осадков концентрации этих элементов в поровых водах значительно возрастают. Сами донные отложения в результате диагенетических процессов с глубиной обедняются ОВ в целом, и каждым из составляющих его элементов в отдельности. Наблюдается анаэробная минерализация захороненного ОВ сапропелей.

## Выводы

Из исследуемых озер к типично макрофитным относятся западносибирские озера Большие Тороки и Минзелинское, в которых погруженным макрофитам принадлежит главная роль при осуществлении единого внутриводоемного процесса синтеза органического вещества. Прибайкальские озера Духовое и Котокель, как продуцирующие системы, являются типично фитопланктонными, в которых фитопланктону принадлежит главная роль при осуществлении единого внутриводоемного процесса синтеза органического вещества. Оз. Очки является

озером смешанного типа, где основным источником ОВ является планктон, а с заболоченных берегов поступают остатки зеленых и сфагновых мхов.

По содержанию органического вещества и составу минеральной части все исследуемые типы сапропелей образуют два вполне определенных осадочных комплекса, которые связаны с географическим положением водоемов. Первый комплекс включает высокозольные минерально-органические сапропели карбонатного ряда, которые образуются в седиментационных бассейнах исследованных озер юга Западной Сибири. В противоположность первому, второй комплекс представлен бескарбонатными низкзольными сапропелями органоминерального и органического типа, которые образуются в исследованных озерах Прибайкалья.

Исследуемые озера юга Западной Сибири образовались в среднем голоцене 5,7–7,8 тыс. лет назад. Озера Прибайкалья сформировались в раннем голоцене: ~5,0–10,7 тыс. лет назад. Возраст отложений исследованного 6-метрового интервала керна сапропеля оз. Котокель оценивается в 11,5 тыс. лет, а весь 14,5-метровый разрез сапропеля оз. Котокель — в 41,4 тыс. лет. Установлена неодинаковая скорость осадконакопления в разных слоях стратифицированных разрезов отложений исследованных озер. Для западносибирских озер Большие Тороки и Иткуль скорости накопления осадков близки по значениям, а в оз. Минзелинское данные скорости на порядок выше и составляют до 2,67 мм в год. Во всех прибайкальских озерах скорости осадконакопления сопоставимы по значениям друг с другом.

Органическую часть макрофитогенных и торфянистых сапропелей, по данным сканирующего электронного микроскопа, составляет аморфный детрит (до 80% ОВ). В основном это остатки частиц растений погруженных макрофитов (так называемая «мягкая» водная растительность) размером от нескольких мкм до нескольких мм. Оставшаяся доля ОВ приходится на неразложившиеся растительные остатки полупогруженных макрофитов и мхов. Органическую часть планктоногенных сапропелей составляет аморфный детрит синезеленых и зеленых водорослей фитопланктона, а минеральную часть — створки диатомовых водорослей.

Биостратификация сапропелевых отложений озер Очки и Минзелинское на основе данных количественного комплексного биологического анализа показала, что на протяжении 10760 лет в оз. Очки формировался преимущественно планктоногенный сапропель, а с заболоченных берегов в озерный осадок поступали остатки зеленых и сфагновых мхов (аллохтонный источник ОВ). Биостратификация голоценового разреза сапропеля оз. Минзелинское показала, что верхняя толща отложений до горизонта 300 см представлена макрофитогенным сапропелем, который подстилается торфянистым сапропелем.

Содержание  $C_{орг}$  в малозольных планктоногенных сапропелях озер Прибайкалья в целом выше, чем в минерально-органических макрофитогенных и торфянистых сапропелях озер юга

Западной Сибири. Вертикальное распределение биогенных элементов (С, Н, N, S) в разрезах сапропелевых отложений исследованных озер почти синхронно отражает распределение общего ОВ. В целом содержание ОВ и С, Н, N, S значительно выше в планктоногенных сапропелях озер Духовое и Котокель по сравнению с таковым в макрофитогенных сапропелях озер Большие Тороки и Минзелинское.

Показано, что сапропели озер Прибайкалья, в которых основными продуцентами органического вещества является фитопланктон, имеют самые низкие значения отношения  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  (5,7–7,0), что маркирует автохтонную компоненту в составе органического вещества осадков. Озера юга Западной Сибири имеют более высокие показатели этого отношения в пределах от 10 до 15 и попадают в интервал значений для водной и наземной растительности, маркируя, тем самым, автохтонный (макрофиты) и аллохтонный (гипновые мхи) источники ОВ.

По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропелевых осадков органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от продуцентов органического вещества — макрофитов и планктона. Сравнительный анализ пирограмм биопродуцентов и сапропеля показывает, что в составе сапропеля уже в первых 5 см отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, характерные для биопродуцентов, а установлено наличие керогена. Это свидетельствует о том, что распад попадающего в осадки органического вещества и образование керогена начинаются уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза.

Выявлена тенденция уменьшения содержаний  $C_{\text{орг}}$  и  $N_{\text{орг}}$  по глубине разрезов осадков по сравнению с содержанием в поверхностных горизонтах, отношение  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  напротив, увеличивается по глубине разрезов осадков всех озер, что говорит о первоочередной деструкции аминокислот. Деструкция органического вещества идет при непосредственном участии микроорганизмов в анаэробных условиях. Установлена трансформация поровых вод в процессе раннего диагенеза сапропелевых осадков исследованных озер, приводящая к увеличению в них минеральных форм органического вещества ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), что выявляет механизм анаэробного окисления органического вещества микроорганизмами. Уменьшение же содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах вниз по разрезу есть отражение процесса сульфатредукции вследствие восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  при участии сульфатредуцирующих бактерий.



## Глава 5. Геохимические особенности зольной части сапропелей макрофитного и планктонного генезиса

### 5.1. Средний химический и минеральный состав зольной части сапропелей

*Средний химический состав.* Минеральные примеси составляют большую часть (иногда всю) зольного вещества сапропелей. По литературным данным [Лукашев и др., 1971; Горная энциклопедия, 1984; Топачевский, 2011; Штин, 2005], средний химический состав зольной части сапропелей в основном представлен:  $\text{SiO}_2$  (1,1–55),  $\text{CaO}$  (0,1–52),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,1–10) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,1–7,1%). В минеральном составе чаще всего преобладают глинистые, песчанистые и мелкоалевритовые терригенные или карбонатные частицы.

В химическом составе сапропеля оз. Большие Тороки преобладает оксид кремния  $\text{SiO}_2$  (табл. 5.1). Его средние содержания варьируют от 26% в интервале макрофитогенного сапропеля до 34% — торфянистого сапропеля. В песчанисто-глинистой части осадка его содержание увеличивается до 62%. На втором месте стоит оксид кальция  $\text{CaO}$ , содержания которого в верхней части осадка (0–82 см) в среднем составляют 14% (в отдельных слоях доходя до 18%), снижаясь в торфянистом сапропеле до средних значений в 3%, падая до 2,2% в подстилающих глинах. Для  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается тенденция увеличения их содержаний с глубиной, что объясняется увеличением доли глинистой фракции к нижним интервалам осадка, где их содержания приближаются к таковым в глинистом сланце. Наблюдается уменьшение содержания  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в материале сапропеля по глубине разреза.

В химическом составе отложений оз. Минзелинское преобладает  $\text{CaO}$ , среднее содержание его в макрофитогенном сапропеле составляет 30%, немного увеличиваясь в торфянистом сапропеле до 31% (табл. 5.1). В целом сапропель оз. Минзелинское имеет самые высокие содержания  $\text{CaO}$  среди всех исследованных озер. Установлены низкие содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по всему разрезу сапропеля (0–450 см) в сравнении с другими исследованными озерами, что объясняется расположением озера на массиве низинного болота среди сосново-березовых лесов. Облесённость местоположения озера и его сплавинные берега обуславливают минимальный привнос терригенной компоненты ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в сапропель. Принимая  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве одного из основных оксидов минеральной части сапропеля и используя соотношение  $\text{Ca}$  к  $\text{Al}$  в глинистом сланце по [Li, 1991] и верхней континентальной коре по [Wedepohl, 1995], нами установлено, что терригенная (принесенная с водосбора) часть  $\text{CaO}$  в сапропеле оз.

Минзелинское составляет менее 1% (0,21–0,65%). Остальная часть приходится на седиментационный СаО, образующийся в результате химического осаждения из озерной воды.

Таблица 5.1. Средний химический состав зольной части сапропелей. Данные приведены на сухое вещество в %, ППП — потери при прокаливании на воздухе при 900 °С

Тип осадка, см	ППП	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Макрофитогенные сапропели (юг Западной Сибири)											
Оз. Большие Тороки											
МС, 0–82 см	45,3	25,8	5,1	2,3	1,9	14,3	0,6	0,8	0,2	2,9	5,1
ТС, 130–132 см	44,5	34,1	8,0	4,2	1,7	3,0	0,7	1,5	0,1	1,2	4,3
Глина, 152–178 см	7,4	62,3	15,5	5,7	2,2	1,1	1,2	3,0	0,1	0,4	4,0
Оз. Минзелинское											
МС, 0–295 см	59,1	5,7	1,1	1,3	1,2	30,4	0,2	0,2	0,2	0,3	4,7
ТС, 305–420 см	55,5	5,1	1,2	2,3	1,8	31,1	0,3	0,2	0,2	1,8	4,4
Песок, 475–480 см	1,7	82,1	7,6	1,9	0,6	2,3	1,9	1,9	0,1	0,4	10,8
Планктоногенные сапропели (Восточное Прибайкалье)											
Оз. Котокель											
ПС, 0–400 см	62,6	24,7	4,2	4,4	0,6	1,1	0,6	0,6	0,2	0,4	6,0
ПС, 400–600 см	59,2	27,1	4,4	3,8	0,8	1,9	0,6	0,6	0,3	0,9	6,1
Оз. Духовое											
ПС, 0–180 см	71,4	15,3	4,2	5,6	0,8	1,2	0,5	0,4	0,3	< 0,1	3,6
Оз. Очки											
ПТС, 0–248 см	77,7	14,6	4,1	0,9	0,3	0,5	0,2	0,4	0,4	0,1	3,6
ПГ, 314–316 см	23,2	47,0	14,8	4,7	2,0	1,7	1,2	2,1	0,2	0,1	3,2
Минеральные осадки (юг Западной Сибири)											
Оз. Иткуль											
МГ, 0–122 см	23,1	37,8	9,1	4,2	3,2	15,5	0,8	1,6	0,1	2,8	4,1
Мергель, 136 см	43,9	5,2	1,4	1,5	1,9	40,0	0,3	0,2	0,1	4,2	3,9
Глина, 155–180 см	8,6	59,5	14,4	5,6	2,5	2,1	1,2	3,0	0,1	1,2	4,1
Химический состав глинистого сланца по [Li, 1991]											
	5–14*	60,0	15,1	6,7	2,5	2,2	1,3	3,2	0,16	0,5	4,0

Примечания: МС — макрофитогенный сапропель, ТС — торфянистый сапропель, ПС — планктоногенный сапропель, ПТС — планктоногенный сапропель, смешанный с торфом, МГ — мергелистая глина, ПГ — переходный горизонт: смесь глины и сапропеля; \* — данные ППП по [Осипов, Соколов, 2013]

В качестве сравнения приведены данные по химическому составу минеральных осадков оз. Иткуль, которые представляют собой мергелистые глины. Они также характеризуются довольно высоким содержанием СаО (16%). Как и в оз. Большие Тороки отмечено увеличение

CaO (18–20%) к нижним интервалам осадка (80–140 см). Стоит отметить 2-сантиметровый интервал осадка на глубине 136 см с довольно высоким содержанием CaO на уровне 40%. Он представляет собой светлый глинистый материал с большим количеством раковин моллюсков и минимальными значениями зольности, а также SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO. В целом, содержание MgO в осадке оз. Иткуль самое высокое среди всех исследуемых водоемов.

Основным породообразующим окислом в сапропеле оз. Котокель является SiO<sub>2</sub>, его среднее содержание в интервале (0–4 м) составляет 25% (табл. 5.1). Ниже по разрезу (4–6 м) содержание кремния возрастает до 27%. Стоит отметить, что, несмотря на довольно высокие значения ППП, среднее содержание SiO<sub>2</sub> по разрезу высокое, и в 5 раз выше, чем в оз. Минзелинское, почти в 2 раза выше, чем в озерах Духовое и Очки. Высокие значения Si в осадке оз. Котокель обусловлены большим количеством диатомовых водорослей в материале сапропеля. Содержания алюминия и железа в сапропеле на уровне 4%, а кальция довольно низкие — около 1%.

В химическом составе сапропеля (0–180 см) оз. Духовое преобладает оксид кремния, средние содержания которого составляют 15% (табл. 5.1). Содержания SiO<sub>2</sub> существенно ниже, чем в оз. Котокель при равных значениях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и близких значениях потерь при прокаливании (ППП). Содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по глубине разреза сапропеля составляют 4,2 и 5,6% соответственно. Содержания CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O выдержаны по глубине, близки или не превышают 1%.

В химическом составе сапропеля оз. Очки преобладают оксиды кремния (14,6%) и алюминия (4,1%). Содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> довольно низкие, менее 1% (табл. 5.1). Содержания CaO самые низкие среди всех исследованных водоемов, что в целом характерно для большинства сапропелей озер Южного Прибайкалья согласно [Леорова и др., 2015]. Низкие содержания всех породообразующих окислов связаны с малой зольностью сапропеля, что хорошо видно из сопоставления химического состава вещества сапропеля и ППП с подстилающими породами. ППП сапропеля оз. Очки самые высокие среди всех исследованных озер и составляют 78%.

Некоторые представления о динамике состава и дисперсности кластогенного материала выражают отношения SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Самые низкие отношения наблюдаются в озерах Духовое и Очки, где формируются низкозольные сапропели. Самые высокие отношения установлены в сапропеле оз. Котокель, где основную массу зольной части составляет кремний створок диатомовых водорослей, встречающихся в большом количестве в материале сапропеля.

Распределение SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по глубине разрезов сапропелей является важной геохимической характеристикой осадка и показателем седиментационных обстановок внутри водоема. Эти элементы представляют компоненты терригенного привноса и поэтому в системе озерного осадконакопления отображают разнообразие литолого-геохимических особенностей

водосборных площадей, соотношение в породах глинистого и силикатного материала [Лукашев и др., 1971]. Это дает характерные для каждого водоема кривые распределения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по седиментационным разрезам (рис. 5.1).

Во всех исследуемых озерах, за исключением оз. Минзелинское, распределение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по стратифицированным колонкам осадка полностью соответствует распределению зольности (рис. 5.1). Таким образом,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются важными, а для озер байкальского региона основными компонентами зольной части осадка. Для оз. Минзелинское основным компонентом зольной части осадка является  $\text{CaO}$ , именно он и определяет кривую распределения зольности. Данное озеро содержит в составе осадка самое большое количество карбонатов. Для осадков озер Большие Тороки и Иткуль кальций также вносит существенный вклад (9–20%  $\text{CaO}$ ) в зольную часть осадка. В сапропелях озер Духовое и Очки (интервал 0–250 см) распределение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и зольности довольно выдержанно, что соответствует однородному вещественному составу осадка по всей глубине сапропелевых залежей. Повышение содержаний  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зольной части сапропелей соответствует периодам повышения уровня водоемов и интенсивного привноса терригенной компоненты с водосборов.

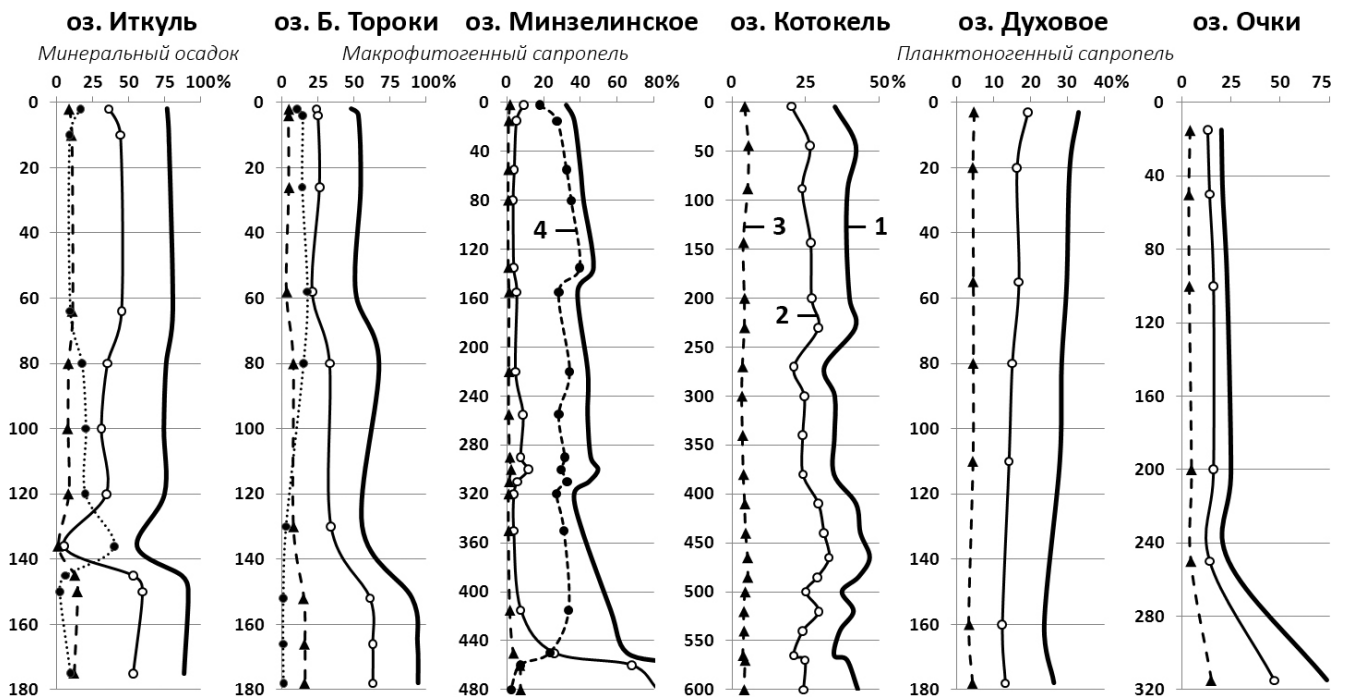


Рис. 5.1. Вертикальное распределение (в %) по разрезам донных отложений исследуемых озер: 1. зольности, 2.  $\text{SiO}_2$ , 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 4.  $\text{CaO}$ . Зольность определена при  $900^\circ\text{C}$

Таким образом, средний химический состав минеральной части осадка наглядно демонстрирует геохимическую специфику сапропелей западносибирских озер, в которых на порядок выше содержание  $\text{CaO}$  по сравнению с сапропелями озер Прибайкалья. Низкие содержания кальция являются геохимической особенностью планктоногенных сапропелей.

*Минеральный состав.* Данные рентгенофазового анализа показывают, что зольная часть осадков озер юга Западной Сибири в основном представлена минералами карбонатного ряда. Это низко- и высокомагнезиальные кальциты. Также в материале сапропеля часто встречается арагонит, представленный раковинами моллюсков и микроскопических рачков остракод, который на некоторых горизонтах образует мощные прослои. Для озер Восточного Прибайкалья характерно полное отсутствие карбонатов в минеральном составе осадков и ее основу составляют кварц, гидрослюда и плагиоклазы.

Так, минеральный состав сапропеля оз. Большие Тороки по данным рентгенофазового анализа (рис. 5.2) до глубины 126 см представлен хорошо выраженной рентгеноаморфной фазой, основную долю которой составляет органическое вещество. Помимо рентгеноаморфного вещества хорошо диагностируются пики, соответствующие кальциту, в меньшей степени Mg-кальциту. С глубиной уменьшается содержание Mg-СаСО<sub>3</sub>. В минеральном составе также присутствует кварц, пирит и плагиоклаз.

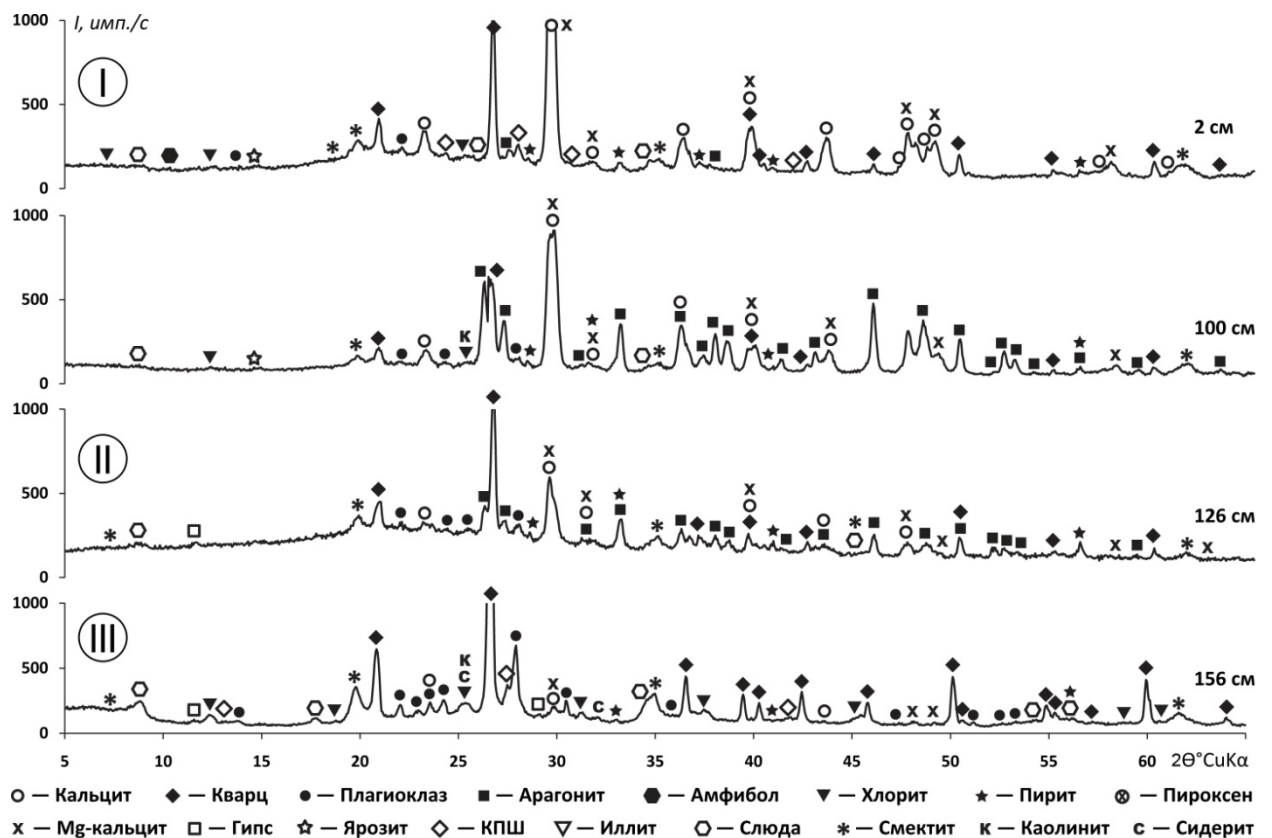


Рис. 5.2. Дифракционные спектры донных отложений оз. Большие Тороки: I — макрофитогенный сапропель (0–122 см); II — торфянистый сапропель (122–140 см); III — переходный интервал, представленный сапропелем, смешанным с подстилающими глинами (140–160 см)

По данным СЭМ в верхних интервалах осадка встречаются циркон и монацит, которые обнаружены и в оз. Минзелинском. Следует отметить горизонт торфянистого сапропеля (98–

100 см), в котором хорошо диагностируются пики, соответствующие арагониту, входящему в состав раковин моллюсков. В слое торфа (124–126 см) следует отметить хорошо различимый на рентгенограмме пик, отвечающий пириту. В слое опесчаненных глин (160–162 см) содержится небольшое количество кварца, плагиоклаза и смектита, ещё меньше хлорита и калиевого полевого шпата (КПШ), кальцита и пирита — следы. В верхних интервалах осадка диагностируется ярозит, а в нижних — сидерит.

Основными минералами в донном осадке оз. Иткуль являются плагиоклаз, кальцит и кварц (рис. 5.3). В минеральном составе осадка также присутствуют пирит и арагонит; по всему разрезу встречаются слюда, КПШ, каолинит, амфиболы, хлорит, в верхних горизонтах (0–10 см) обнаружен ильменит  $FeTiO_3$ .

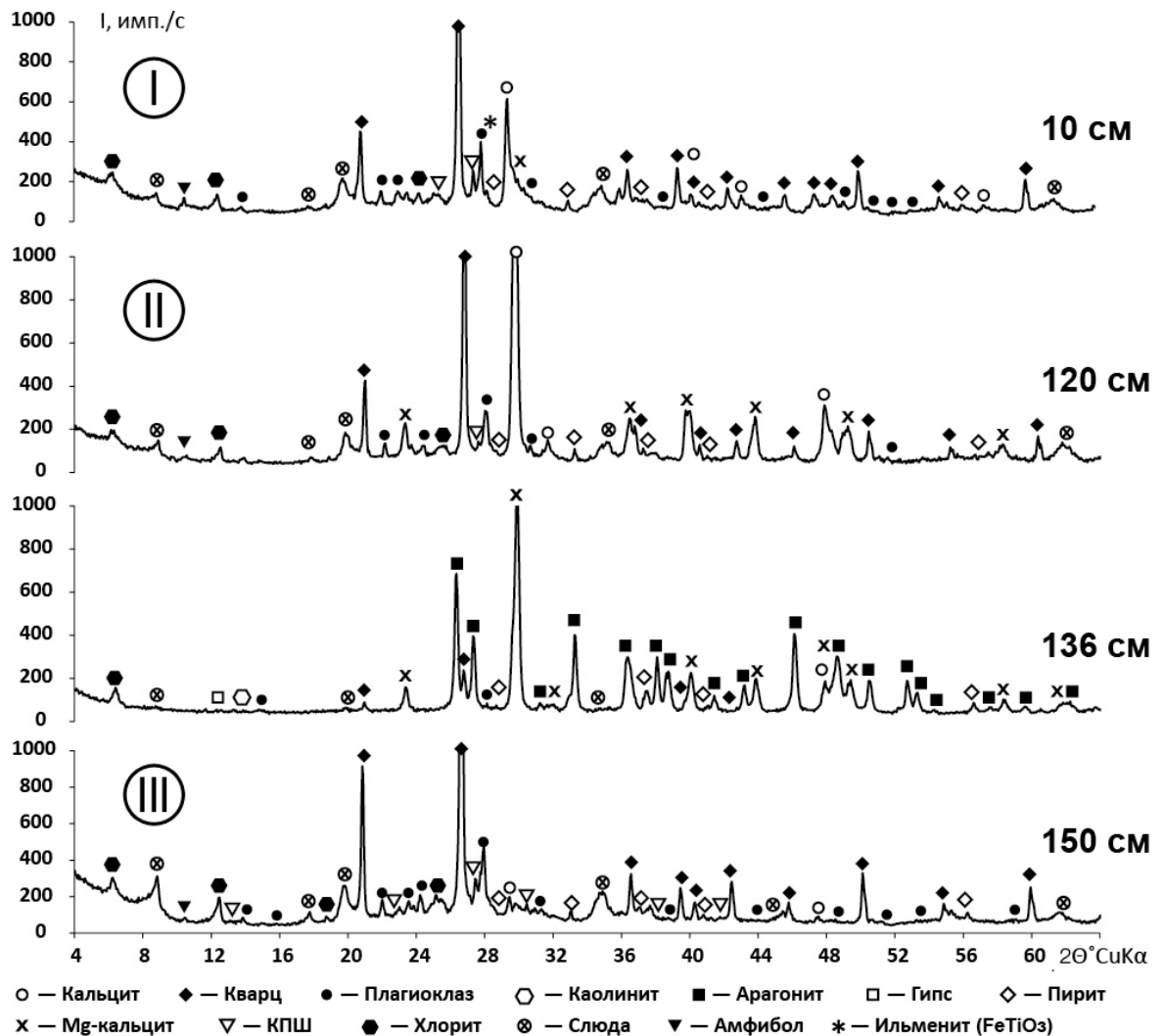


Рис. 5.3. Дифракционные спектры разных слоев донных отложений оз. Иткуль: I — светлый глинистый материал (0–58 см); II — более темный и рыхлый глинистый материал (58–139 см); III — коричневый, плотный глинистый материал (139–158 см)

Интервал осадка 136–138 см, представленный преимущественно обломками раковин, характеризуется большим количеством пиков, соответствующих арагониту. С глубиной

уменьшается доля низкомагнезиального кальцита и увеличивается доля высокомагнезиального кальцита.

Минеральный состав сапропеля оз. Минзелинское из отдельных интервалов керна по данным рентгенофазового анализа показан на рис. 5.4. На рентгенограммах в интервале 55–60 см, как и во всем макрофитогенном сапропеле (0–290 см), хорошо выражена рентгеноаморфная фаза, основную долю которой составляет органическое вещество. Помимо рентгеноаморфного вещества хорошо диагностируются пики, соответствующие кальциту. Кварца и плагиоклаза крайне мало. Установлено незначительное содержание гётита — минерала, характерного для болотного седиментогенеза согласно [Лукашев и др., 1971]. Сходный минеральный состав наблюдается в торфянистом сапропеле (315–420 см). В нем много кальцита, в меньшей степени Mg-кальцита. Мало гипса, арагонита, кварца, пирита, пропадает гётит. В песчаном слое (475–480 см), который подстилает сапропель, установлено много кварца, содержание плагиоклаза и КПШ среднее, хлорита и кальцита мало.

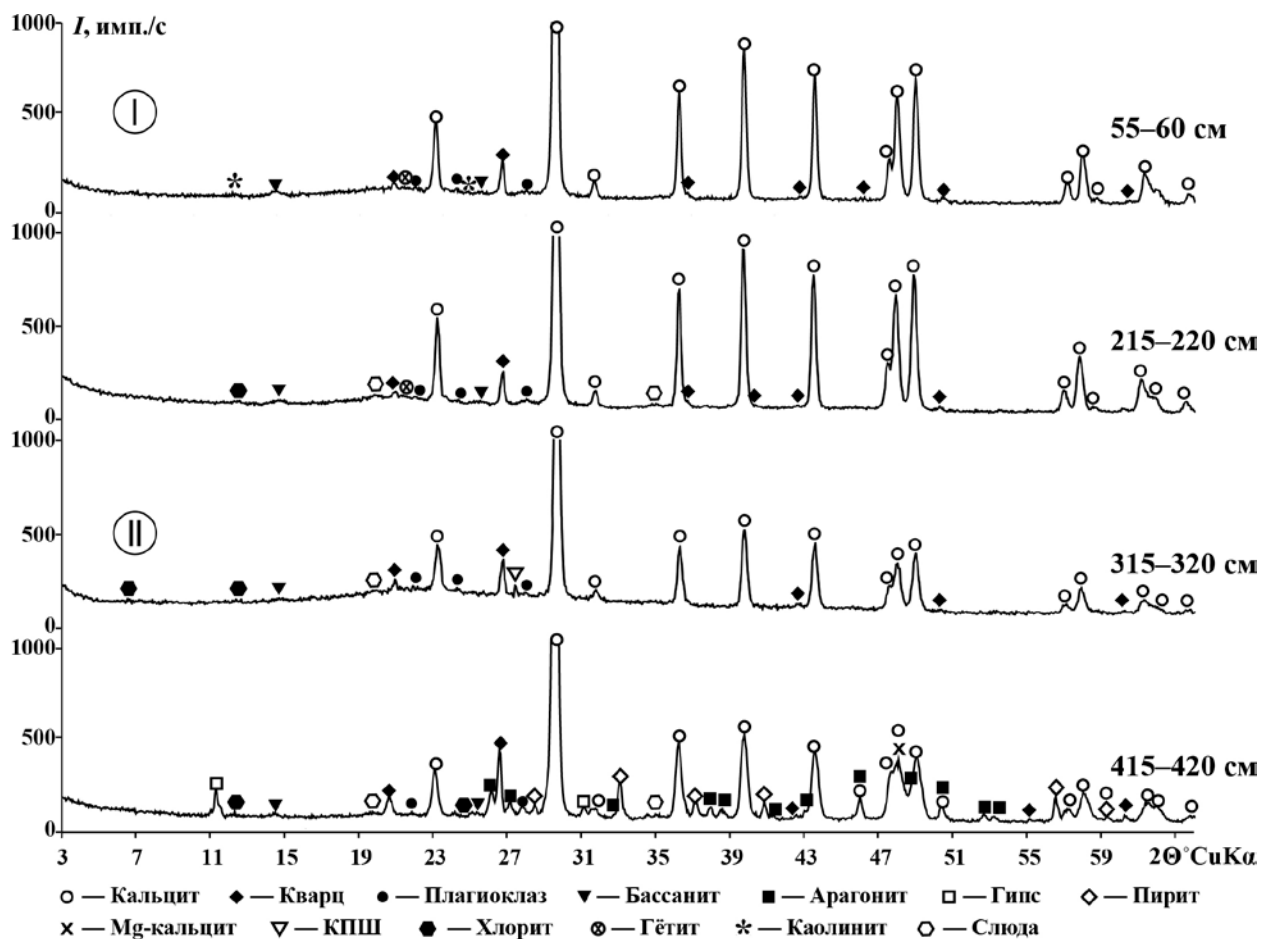


Рис. 5.4. Дифракционные спектры разных слоев донных отложений оз. Минзелинское: I — макрофитогенный сапропель; II — торфянистый сапропель

Кальций в сапропеле присутствует в виде кальцита, реже арагонита и составляет основную массу (до 90%) зольного вещества, полученного при температуре 450 °С, не более

10% от которого составляет терригенная компонента ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ). Присутствие арагонита в некоторых горизонтах осадка связано с наличием обломков раковин, которые наблюдались в этих горизонтах при препарировании керна. Наличие пирита в нижних горизонтах керна указывает на деятельность сульфатредуцирующих бактерий и восстановительную среду.

Минеральный состав верхнего 5-метрового интервала керна сапропеля оз. Котокель представлен на рис. 5.5. Главные породообразующие минералы зольной части сапропеля — слюда, кварц, плагиоклаз, хлорит; второстепенными являются пирит, амфибол, гипс, аксессуарными — полевые шпаты и иллит. Содержание большого количества слюды в материале сапропеля, в целом, характерно и для осадков других изученных озер прибайкальского региона — Духовое и Очки.

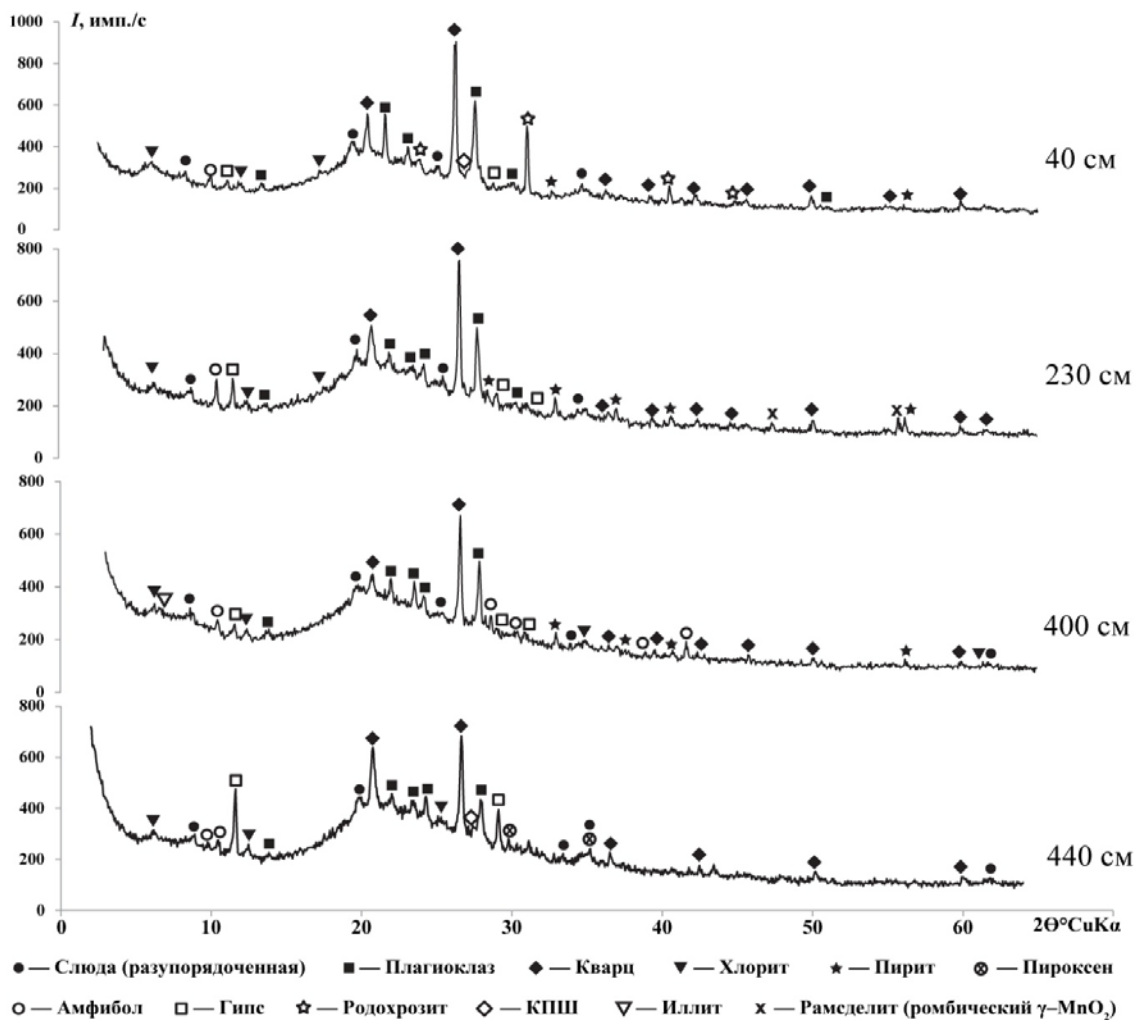


Рис. 5.5. Дифракционные спектры разных слоев донных отложений оз. Котокель

Пирит встречается по всему разрезу, в интервале (40–160 см) его содержание падает до следовых уровней, а с горизонта 440 см пирит исчезает и появляется вновь только в интервале



590–600 см. В интервале 40 см обнаружены скопления родохрозита, который характерен для восстановленных слоев донных отложений большинства озер согласно [Юдович, Кетрис, 2014]. Хорошо выражена рентгеноаморфная фаза, основную долю которой составляет органическое вещество и аморфный (диатомовый) кремнезем. В интервале 230 см обнаружены оксиды марганца (рамсделит,  $\gamma$ - $MnO_2$ ) — возможные реликты прошлых окислительных обстановок осадка. В целом, повсеместное обнаружение пирита (уже в верхних интервалах осадка) и местами родохрозита, свидетельствует о восстановительной обстановке и об активных процессах сульфатредукции.

Основными минералами в донном осадке оз. Духовое являются плагиоклаз и кварц (рис. 5.6). В минеральном составе осадка также присутствуют слюда (разупорядоченная), хлорит, КПШ.

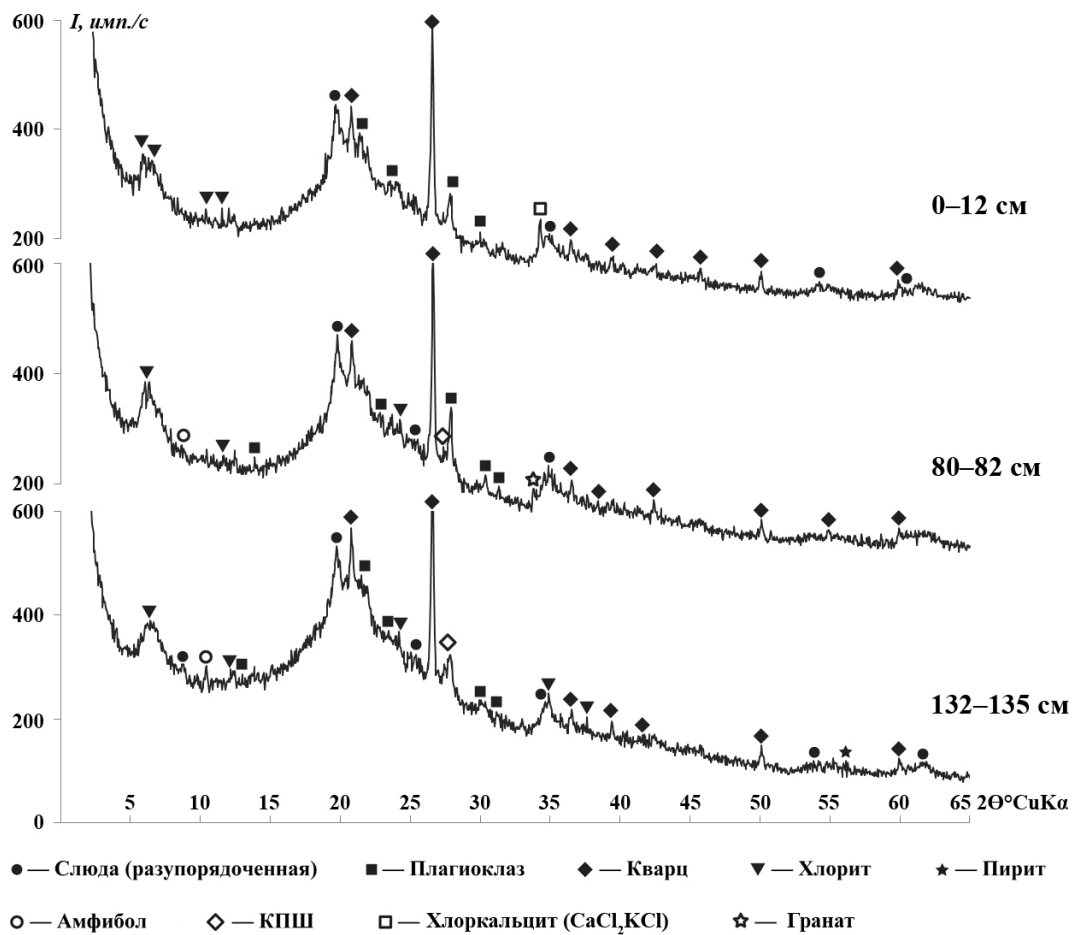


Рис. 5.6. Дифракционные спектры разных слоев сапропеля оз. Духовое

В качестве акцессорных минералов присутствуют амфибол, пирит, который обнаружен в нижних горизонтах сапропеля (132–135 см). В средних интервалах осадка (80–82 см) установлены следы граната, а в верхних интервалах (0–12 см) возможно присутствие

хлоркальцита ( $\text{CaCl}_2 \times \text{KCl}$ ). Хорошо выражена рентгеноаморфная фаза, основную долю которой составляет органическое вещество.

Данные рентгенофазового анализа показали, что минеральная часть сапропеля оз. Очки представлена кварцем, плагиоклазом, слюдой, хлоритом, встречаются следы амфибола (рис. 5.7). Хорошо выражена рентгеноаморфная фаза, представленная ОВ. В нижних интервалах осадка (300 см и ниже) количество терригенной компоненты, представленной кварцем, плагиоклазом, слюдой, увеличивается. По данным СЭМ слюда представлена биотитом и мусковитом, данные минералы были обнаружены и в осадках озер Котокель и Духовое. В минеральной части сапропеля отсутствует кальцит, окисленные и восстановленные формы железа (пирит). Это объясняется кислыми сульфатными водами озера, в которых железо довольно подвижно, а пересыщение по  $\text{CaCO}_3$  не происходит.

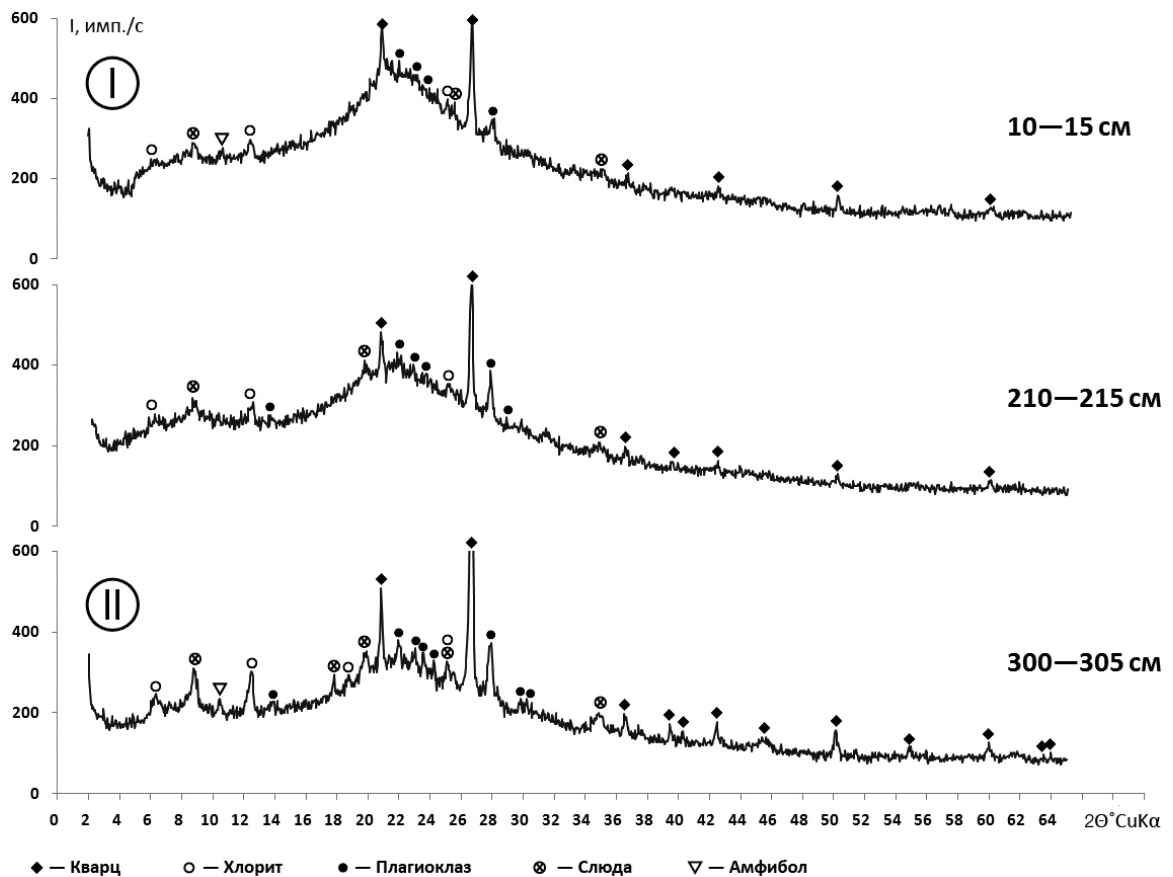


Рис. 5.7. Дифракционные спектры разных слоев сапропеля оз. Очки: I — планктоногенный (гетерогенный) сапропель; II — сапропель, смешанный с глинистым материалом

Сравнивая разные типы осадков (органические, минерально-органические и минеральные) озер юга Западной Сибири можно заключить, что их минеральный состав представлен, в основном, карбонатами кальцитового ряда — это низко- и высокомагнезиальный  $\text{CaCO}_3$ . Также в материале осадков довольно часто встречается арагонит, представленный раковинами моллюсков и микроскопических рачков остракод. Также, для всех исследованных озер (помимо

CaCO<sub>3</sub>) основу минеральной части осадка составляют алюмосиликаты и кварц, в меньшей степени встречаются хлорит, плагиоклаз, амфибол, КПШ. В минеральной части осадков озер Прибайкалья присутствуют еще и слюды, часто представленные биотитом и мусковитом. В минеральном материале сапропеля в составе элювиальных отложений концентрируются устойчивые минералы, такие как циркон, минералы группы Ti (рутил, ильменит), монацит. Почти во всех озерах встречается пирит в виде отдельных кристаллов и фрамбоидов.

Таким образом, высокое содержание карбонатов является одной из основных геохимических особенностей, отличающих сапропели озер юга Западной Сибири от озер Прибайкалья. Для байкальских озер характерно напротив полное отсутствие карбонатов в минеральном составе осадков. Сапропели макрофитного генезиса озер Западной Сибири по количеству содержания СаО (14,3–31,1%) согласно классификации [Лукашев и др., 1971] относятся к карбонатным (известковистым) сапропелям.

## **5.2. Геохимия карбонатных сапропелей юга Западной Сибири и механизмы хемогенного осаждения карбонатов**

*Карбонатно-кальциевая система озерного осадконакопления.* Карбонаты донных отложений озер юга Западной Сибири представляют собой кальцит с разной степенью магниальности и незначительной (менее 1 масс. %) примесью Sr, а иногда и Mn. Также карбонат кальция присутствует в озерных отложениях в виде арагонита (иногда он слагает мощные прослойки), который характерен для осадков, содержащих биогенный раковинный карбонат. Такой раковинный арагонит содержит незначительные примеси Mg и Sr.

Накопление карбонатов в бассейнах изученных озер происходит различными путями. Терригенный обломочный карбонат поступает с водосбора вместе с силикатными и глинистыми частицами, распределяясь по площади ложа озера по законам механической дифференциации. Его количество зависит от рельефа и литологии водосбора, от внутренних гидрохимических условий озера. Так, средний вклад терригенного Са в сапропеле оз. Минзелинское составил 1,2% при валовом содержании — 24%. Средний вклад терригенного Са в сапропеле оз. Большие Тороки составил 0,9% при валовом содержании — 10%. Вклад терригенного Са в сапропели озер Котокель и Духовое составил около 100% от валового содержания кальция, значения которого составляли в среднем 0,5%. Низкий вклад терригенного кальция в осадках озер юга Западной Сибири объясняется тем, что основная его часть поступала в сапропель хемогенным путем, осаждаясь из озерной воды. Незначительная часть

Са имеет и биогенную природу — это карбонаты раковин моллюсков и карбонаты, образующиеся на клеточных стенках растений-сапропелеобразователей.

Карбонаты в составе известковистых сапропелей представлены кальцитом разной степени магниальности, и арагонитом в составе раковин. Кальцит, в основном, присутствует в материале сапропеля в виде зернистой, бесструктурной массы (рис. 5.8). Карбонаты оз. Иткуль представлены мелкозернистыми агрегатами плохо окристаллизованных частиц Mg-кальцита, а также арагонитом. В сапропелевых осадках озер Котокель, Духовое и Очки карбонаты обнаружены не были (исключение: нижний интервал осадка оз. Котокель). В осадках этих озер Са был преимущественно представлен в составе алюмосиликатов, гипса и ангидрита.

В оз. Большие Тороки в озерной взвеси, состоящей из остатков макрофитов (преимущественно урути сибирской), детрита и небольшого количества диатомовых водорослей, карбонаты были представлены плохо оформленными кристаллами  $\text{CaCO}_3$  (рис. 5.8 А) с примесью Mg до 8 масс. %. В верхних интервалах сапропеля (0–60 см), кальцит был представлен бесструктурной сплошной массой плохо оформленных частиц  $\text{CaCO}_3$ , который содержал в своем составе примесь Mg, около 11–4 масс. % (рис. 5.8 Б). Эта сплошная масса кальцита покрывала ОВ сапропеля, остатки диатомовых водорослей, кластогенный материал (кварц, плагиоклаз и т.д.). Реже кальцит встречался в виде пористых корок и пластин размер 50–70 мкм. Такой кальцит практически не содержал Mg (менее 1 масс. %), но содержал незначительные включения Sr (~0,5 масс. %). В самом нижнем интервале осадка (125–130 см) в торфянистом сапропеле наряду с «обычными» Mg- $\text{CaCO}_3$  были обнаружены агрегаты кристаллов кальцита (рис. 5.8 В) в органическом матриксе, практически не содержащих в своем составе магния (Mg < 0,5 масс. %), зато содержащих Mn (на уровне 0,1–0,5 масс. %). Кристаллики кальцита в таких агрегатах были более оформленными и гораздо крупнее, чем в карбонатных образованиях из верхних интервалов сапропеля.

Похожая картина наблюдалась и в оз. Минзелинское (рис. 5.8 Г–Е). В верхних интервалах осадка уже в первых 5 см была обнаружена сплошная масса плохо оформленных кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , покрывающая собой материал сапропеля (рис. 5.8 Г). Однако такой кальцит содержал в своем составе примесь Mg на уровне 1,0–0,5 масс. %. В материале сапропеля были обнаружены и кальцитовые корки. В нижних интервалах осадка (315–320 см) в торфянистом сапропеле в большом количестве были обнаружены агрегаты кристаллов кальцита (рис. 5.8 Д), схожие с карбонатными образованиями из нижних горизонтов оз. Большие Тороки. Такие агрегаты практически не содержали в своем составе Mg (менее 0,5 масс. %). Помимо этого на поверхности растительных остатков были обнаружены сферолиты кальцита микронной размерности (рис. 5.8 Е), содержащие в своем составе примеси Mg и Mn (около 0,5 масс. %). Такие микрочастички  $\text{CaCO}_3$  собирались в крупные скопления размерностью до 5 мкм.

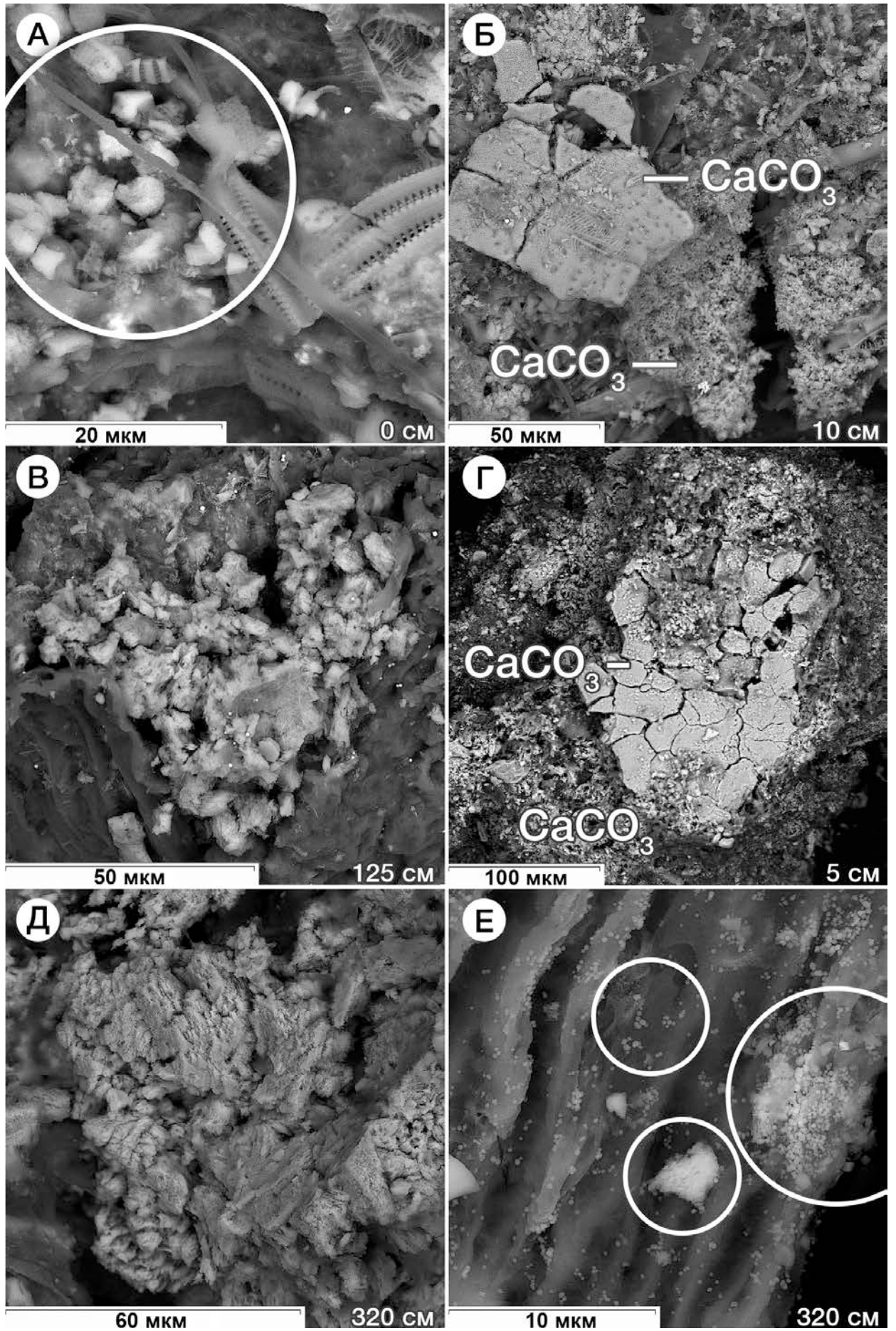


Рис. 5.8. Карбонаты из разных интервалов сапропелей оз. Большие Тороки (А–В) и оз. Минзелинское (Г–Е)

На стадии седиментогенеза в осадках озер Большие Тороки и Иткуль встречается высокомагнезиальный кальцит, особенно в оз. Большие Тороки, где в верхних интервалах осадка высокомагнезиальный  $\text{CaCO}_3$  преобладает над низкомагнезиальным  $\text{CaCO}_3$  (рис. 5.2, 5.3). Известно [Гмид, 2006], что в умеренных широтах в условиях гумидного климата карбонаты первоначально выпадают в виде низкомагнезиального, т.е. «обычного» кальцита, тогда как в аридных обстановках первичной фазой чаще бывает арагонит и высокомагнезиальный кальцит. Озера Большие Тороки и Иткуль, расположенные в лесостепной ландшафтной зоне, тяготеют к «аридному типу» осадконакопления. В оз. Минзелинском, расположенном в увлажненной подзоне южной подтайги, напротив, карбонаты выпадают в осадок преимущественно в виде низкомагнезиального кальцита (рис. 5.4). Однако, наличие Mg-кальцита в нижних интервалах осадка свидетельствует о смене седиментационных и внутриводоемных условий в данный период осадконакопления, благоприятных для осаждения высокомагнезиального кальцита (засушливый климат и/или сильное обмеление водоема).

Таблица 5.2. Среднее содержание элементов в сухой массе макрофитов и планктона. I — оз. Минзелинское, II — оз. Большие Тороки, III — оз. Иткуль, IV — оз. Котокель

Образец	Fe (%)	Al (%)	Ca (%)	Mg (%)	Mn (г/т)	Cu (г/т)	Zn (г/т)	Озеро
Гидрилла мутовчатая <i>Hydrilla verticillata</i>	0,14	0,087	2,9	0,78	261	1,8	33	I
Водокрас обыкновенный <i>Hydrocharis morsus-ranae</i>	0,18	0,10	1,6	0,83	233	2,0	51	I
Телорез алоэвидный <i>Stratiotes aloides</i>	0,051	0,011	1,9	1,2	273	0,8	13	I
Тростник обыкновенный <i>Phragmites australis</i> (листья)	0,012	0,0037	0,64	0,25	263	3,7	25	I–III
Тростник обыкновенный <i>P. australis</i> (корни)	0,029	0,0086	0,15	0,12	57	1,41	8	I–III
Рогоз широколистный <i>Typha latifolia</i> (листья)	0,007	0,0020	1,2	0,57	145	1,8	17	I, II
Рогоз широколистный <i>T. latifolia</i> (корни)	0,145	0,0345	0,6	0,34	63	0,94	19	I, II
Рдест пронзеннолистный <i>Potamogeton perfoliatus</i>	0,278	0,755	1,26	0,9	59–1560	2,1	18,5	III, IV
Рдест гребенчатый <i>Potamogeton pectinatus</i>	0,074	0,15	0,6	1,4	74	2,4	9	II, III
Рдест туполистный <i>Potamogeton obtusifolius</i>	0,975	0,12	0,86	0,65	42–2190	1,8	15,5	III, IV
Элодея канадская <i>Elodea canadensis</i>	1,6	0,12	1,3	0,23	2390	2,5	67	IV
Уруть сибирская <i>Myriophyllum sibiricum</i>	0,11	0,13	1,2	1,24	240	1,9	18	II
Кладифора сборная <i>Cladophora glomerata</i>	0,11	0,11	2,8	0,86	416	4,3	56	II
Планктон	0,45	0,092	1,05	0,22	27–673	6,35	44,65	III, IV
Пленки цианобактерий <i>Microcystis aeruginosa</i>	0,18	0,062	0,36	0,19	190	1,2	22	IV
Среднее содержание	0,29	0,12	1,22	0,65	156–601	2,34	27,8	

*Биогенные источники карбонатов.* Помимо хемогенного осаждения еще одним источником  $\text{CaCO}_3$  в донных отложениях могут служить растения (табл. 5.2). В минеральном составе растений-сапропелеобразователей и планктоне озер Минзелинское, Большие Тороки, Иткуль и Котокель содержание кальция варьирует в пределах 0,15–2,9% при средней зольности растений 12,7%. Состав зольной части растений-сапропелеобразователей одного и того же вида растений, произрастающих в различных водоемах, колеблется в довольно широких пределах. Так, рдест пронзеннолистный, произрастающий в оз. Иткуль, содержит в зольной части 0,73% Ca, а тот же вид рдеста из озера Котокель — 1,8%. Содержание кальция в планктоне, в целом, выдержанно и составляет 0,9–1,2%. Погруженные макрофиты (гидриллы, телорез, элодея, уруть) имеют высокие содержания кальция. Максимальные концентрации кальция установлены для макрофита гидриллы мутовчатой (*Hydrilla verticillata*) — 2,9% и нитчатой водоросли кладофоры скученной (*Cladophora glomerata*) — 2,8%. Это объясняется прежде всего тем, что данные растения погружены полностью или частично в водную толщу водоема и на стенках их стеблей и листьях хемогенным путем отлагаются карбонаты из воды озера. Помимо этого, в этих растениях возможно и биогенное накопление карбонатов кальция, что в целом хорошо известно для погруженных растений и водорослей.

Так, карбонат кальция откладывается в водорослях в виде двух различных кристаллических модификаций — кальцита и арагонита. При этом арагонит чаще всего обнаруживается у морских форм, а кальцит — у пресноводных согласно данным [Билан, 2001; Куприянова, 2011; Kawaguchi, 2002; Andre, 2014]. Биохимическая реакция отложения  $\text{CaCO}_3$  (кальцификация) тесно связана с процессами фотосинтеза, и представляет собой сложный многоступенчатый процесс, суть которого можно отразить следующей реакцией, на примере харовых водорослей согласно [Lucas, 1979; Borowitzka, 1982]:

1.  $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$  — фотосинтез.
2.  $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$  — кальцификация.

По [Borowitzka, 1982] существует три различных типа кальцификации: 1) внеклеточная и межклеточная кальцификация; 2) кальцификация клеточных стенок; 3) внутриклеточная кальцификация. В изученных озерах нами был установлен первый тип кальцификации макрофитов (рис. 5.9).

Электронно-микроскопические исследования выявили в оз. Минзелинское у макрофита рдеста гребенчатого (*Potamogeton pectinatus*) внеклеточную кальцификацию — наиболее простой тип отложения карбоната кальция. Кристаллы кальцита образуются снаружи от клеточных стенок на поверхности растения, что согласуется с предположениями [Билан, 2001], что кристаллизация  $\text{CaCO}_3$  протекает пассивно вследствие изменения pH на поверхности клеточных стенок. По данным электронной микроскопии  $\text{CaCO}_3$  с примесью Mg и Sr



формируется на поверхности рдеста гребенчатого в оз.Минзелинское в виде корок, которые покрывают «панцирем» растительный субстрат (рис. 5.9 А).

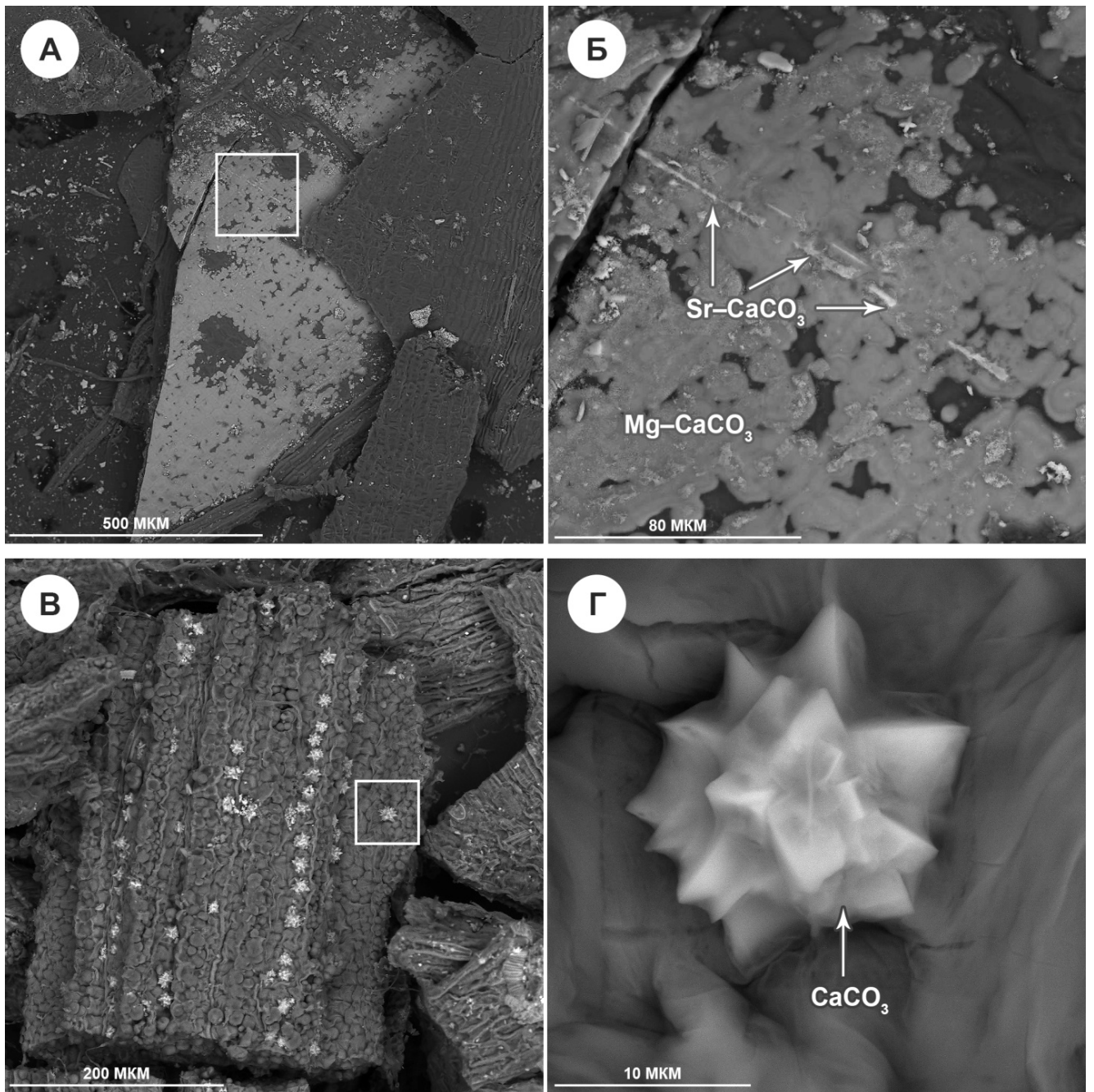


Рис. 5.9. А, Б — Рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus*) из озера Минзелинское с корками сложного по составу Mg-карбоната ( $\text{Ca}_{0,72} \text{Mg}_{0,26} \text{Sr}_{0,02}[\text{CO}_3]$ ), белые пятна — это низко Mg-карбонат состава ( $\text{Ca}_{0,85} \text{Sr}_{0,12} \text{Mg}_{0,03}[\text{CO}_3]$ ); В, Г — Уруть сибирская (*Myriophyllum sibiricum*) из озера Большие Тороки, на снимке видны расположенные между клеточных стенок в характерной последовательности кристаллы кальцита. Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

По своему составу карбонатная корка на растениях неоднородна: темные области представлены Mg-кальцитом, а светлые пятна — низко Mg-кальцитом с повышенным содержанием Sr (рис. 5.9 Б). Темные и светлые области карбонатной корки на фотографии



объясняются принципом работы сканирующего электронного микроскопа (СЭМ): элементы с большим атомным весом имеют больший энергетический импульс и «светятся» на снимках интенсивнее более легких элементов. Поэтому, чем выше примесь Mg (который легче Ca и особенно Sr) в кальците, тем на снимке он смотрится темнее и наоборот, карбонаты, содержащие больше стронция, на снимке смотрятся ярче.

По данным СЭМ (рис. 5.9 В) в оз. Большие Тороки в макрофите урути сибирской (*Myriophyllum sibiricum*) установлена межклеточная кальцификация — это особый случай внеклеточной кальцификации, когда  $\text{CaCO}_3$  откладывается также снаружи от клеточных стенок, но между клетками. Внутри растения уруть, закономерно, по определённым направлениям, отлагаются агрегаты кальцита в виде одноразмерных (10 мкм) сферолитов (рис. 5.9 Г). Форма и размеры агрегатов свидетельствуют об одновременном их зарождении и быстром росте. Кальцит содержит незначительную (менее 1 масс. %) примесь Mg и Sr.

В целом, декальцинирующее по отношению к воде воздействие макрофитов на процессы карбонатакопления, несомненно. Пока не совсем ясно их количественное участие в процессах аккумуляции карбонатного вещества в сапропелях исследуемых озёр. Установленный факт разброса содержания кальция в зольном веществе растений и планктона свидетельствует об избирательном его поглощении и зависит от внутренних условий водоёма.

Рассчитана средняя аккумуляция Ca в составе биогенного (фитогенного) карбоната в донных осадках исследованных озёр с использованием данных по величине первичной продукции ОВ, взятых из публикаций [Зарубина, 2013; Романов, Ермолаева, 2014]. Вклад кальция в сапропель оз. Минзелинское, поступающего при отмирании растений-сапропелеобразователей в составе погруженных макрофитов составляет —  $13,2 \text{ мг/см}^2$  в год, полупогруженных —  $8,2 \text{ мг/см}^2$  в год. Для оз. Большие Тороки вклад кальция в составе погруженных макрофитов составляет —  $7,8 \text{ мг/см}^2$  в год, полупогруженных —  $18,3 \text{ мг/см}^2$  в год. Для оз. Иткуль вклад Ca в сообществах погруженных макрофитов составляет —  $0,2 \text{ мг/см}^2$  в год, полупогруженных —  $5,1 \text{ мг/см}^2$  в год. Для оз. Котокель вклад кальция в составе фито- и зоопланктона составляет —  $0,19 \text{ мг/см}^2$  в год.

Еще одним источником биогенного поступления карбонатов в донные осадки озёр в виде арагонита служат раковины беспозвоночных организмов (рис. 5.10) — брюхоногих моллюсков (*Gastropoda*), и в частности катушек (*Planorbidae*) и двустворчатых моллюсков (*Bivalvia*), а также рачков остракод (*Ostracoda*). В некоторых интервалах осадка раковины составляют мощные прослои. Например, в донном осадке оз. Иткуль на глубине 1,3 м обнаружен 2-сантиметровый белесый прослой с высоким содержанием карбонатов (до 65%), состоящий из большого количества обломков раковин остракод и гастропод (рис. 5.10 Б). Макрофитогенный сапропель оз. Большие Тороки мощностью 1,2 м имеет в своем составе включения раковин

брюхоногих моллюсков и остракод (рис. 5.10 А), особенно обильные в нижних интервалах. В торфянистом сапропеле оз. Минзелинское обнаружены большие скопления раковин катушек и двустворчатых моллюсков мощностью почти 1 м (рис 5.10 В). В планктоногенном сапропеле озер Котокель, Духовое и Очки раковины обнаружены не были. По своему составу раковины из всех исследуемых озер юга Западной Сибири представляют собой арагонит с примесью Mg и Sr, иногда до 0,1 масс. %.

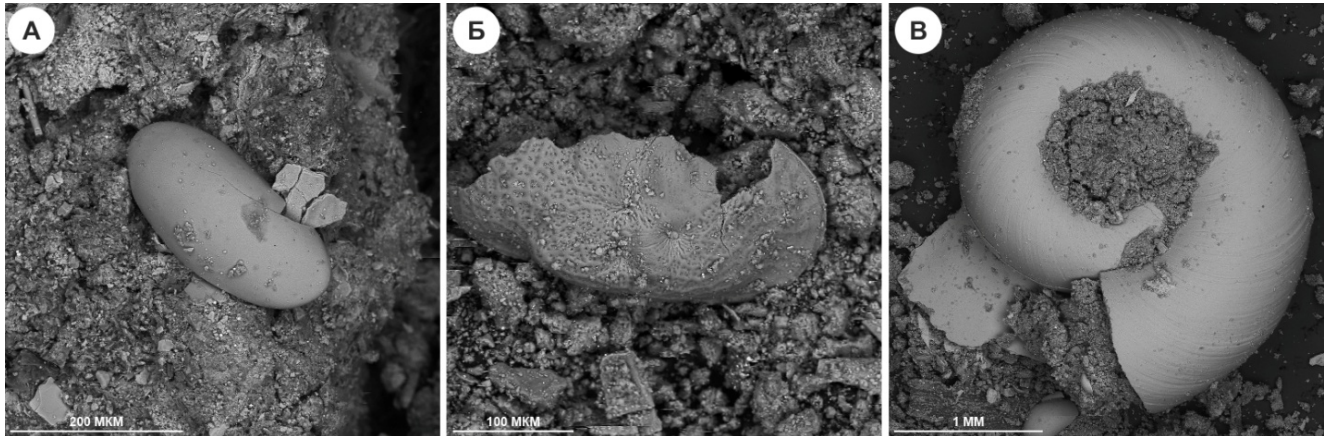


Рис. 5.10. А — Сапропель оз. Большие Тороки, интервал 2 см, раковина остракоды в карбонатно-органическом матриксе, диаметром 200 мкм, состоящая из арагонита состава  $(Ca_{0,99} Mg_{0,01})[CO_3]$ . Б — минерально-органический сапропель оз. Иткуль, интервал 136 см, раковина остракоды рода *Cypris* в глине диаметром 300 мкм, состоящая из арагонита состава  $(Ca_{0,99} Mg_{0,01})[CO_3]$  и следами Sr. В — интервал торфянистого сапропеля (450 см) оз. Минзелинское, раковина катушки (*Planorbidae*) диаметром 2,5 мм, состоящая из арагонита со следовыми включениями Mg и Sr. Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

*Распределение карбонатов и Са по разрезам сапропелей.* Распределение Са и карбонатов по разрезам донных отложений озер юга Западной Сибири: Большие Тороки, Иткуль, Минзелинское (максимальные содержания Са и карбонатов) и Прибайкалья: Котокель, Духовое и Очки представлено на рис. 5.11. Во всех озерах юга Западной Сибири сапропели в своем составе содержат в среднем 25–50% карбонатов, в то время как озера Прибайкалья не содержат в своем составе карбонатов. Только в самых нижних интервалах оз. Котокель в осадке появляются карбонаты, здесь же увеличиваются содержания Са.

Так, в оз. Большие Тороки в верхнем интервале макрофитогенного сапропеля (0–75 см) содержание карбонатов составляет 27–29%, в среднем интервале (80–120 см) — оно максимальное (40–48%). Здесь же установлены и самые высокие содержания Са. В слое торфянистого сапропеля (120–160 см) содержание карбонатов падает до 10–17%, а в подстилающих глинах (160–180 см) оно резко падает и составляет менее 1%.

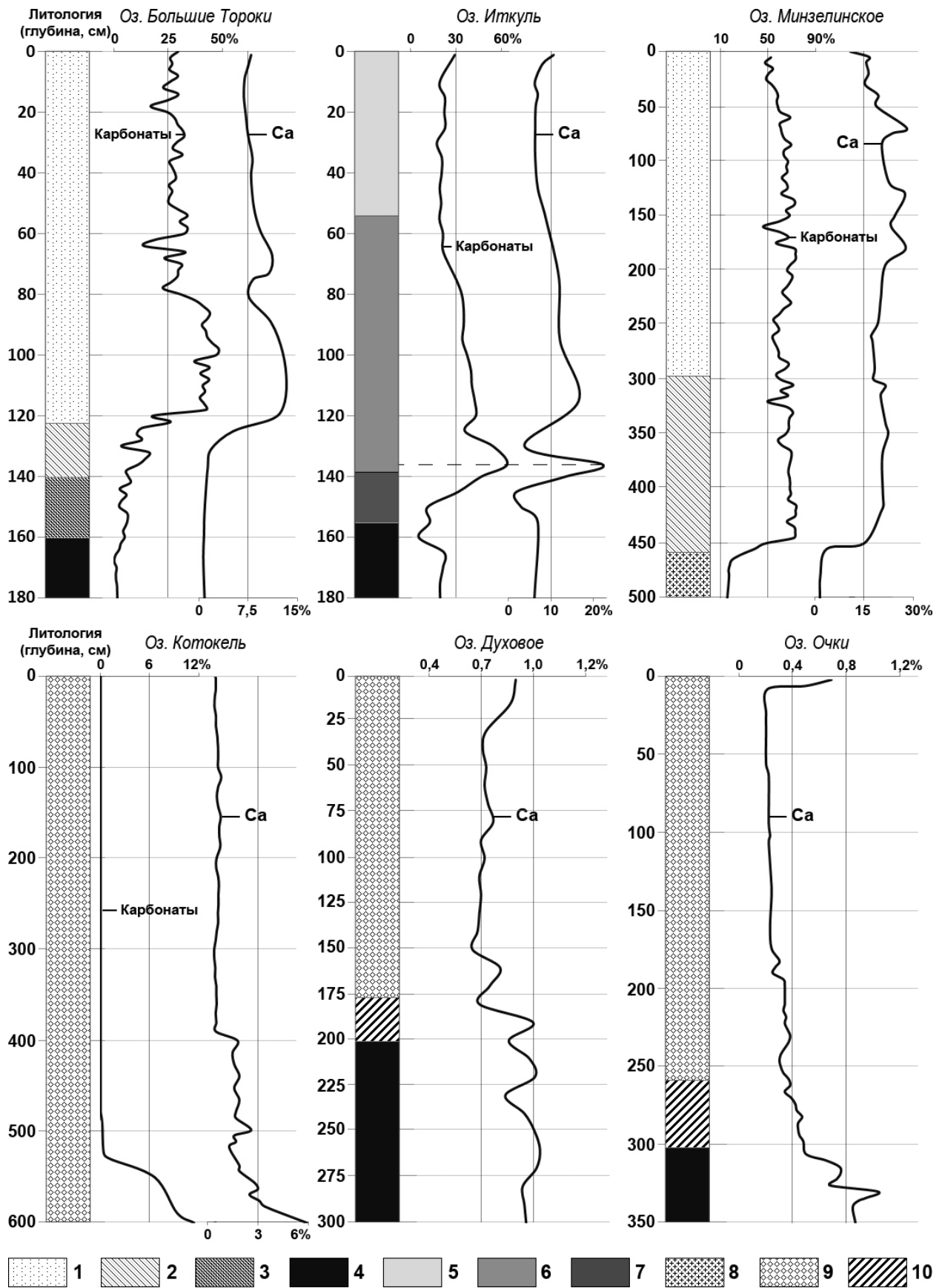


Рис. 5.11. Вертикальное распределение карбонатов и Ca (%) по разрезам сапропелей: 1. макрофитогенный сапропель; 2. торфянистый сапропель; 3. торфянистый сапропель, смешанный с глиной; 4. подстилающие глины. 5. рыхлый глинистый материал; 6. темная опесчаненая глина; 7. темно-коричневый глинистый материал; 8. песок; 9. планктоногенный сапропель; 10. планктоногенный сапропель, смешанный с глиной

В целом, карбонаты составляют около 50–70% от всей зольной части осадка. Они представлены, в основном, кальцитом аутигенной природы. Остальная часть зольности (50–30%) приходится на терригенные компоненты: Si, Al, Fe и др.

В минеральном осадке оз. Иткуль, расположенном рядом с оз. Большие Тороки, содержание карбонатов, в целом, сопоставимо. Также в осадке оз. Иткуль, как и в сапропеле оз. Большие Тороки, наблюдается увеличение карбонатов вниз по разрезу. В верхнем интервале разреза оз. Иткуль (0–50 см) содержание карбонатов по глубине седиментационного разреза составляет 20%, а ниже по разрезу содержание карбонатов в осадке увеличивается и составляет 40%. В 2-сантиметровом белесом прослое осадка (136–138 см) содержание карбонатов максимальное, и составляет 64%. В интервале керна 145–156 см наблюдается резкое падение содержания карбонатов до 10%. По-видимому, расположение двух озер в одной ландшафтной зоне обусловило схожие условия седиментогенеза на протяжении голоцена, и как следствие, схожее распределение  $\text{CaCO}_3$  по разрезам.

В оз. Минзелинское распределение карбонатов по разрезу достаточно однородно, а их содержание плавно увеличивается от 50% в верхних слоях (0–290 см) макрофитогенного сапропеля до 60% в нижележащих слоях торфянистого сапропеля (290–360 см). В слое подстилающего песка (460–500 см) содержание карбонатов резко снижается. Содержания Ca по всему разрезу сапропеля довольно высокие 15–25% и в целом синхронно повторяют распределение карбонатов.

В планктоногенных сапропелях исследованных прибайкальских озер (Котокель, Духовое, Очки) не выявлено присутствие карбонатов и содержание Ca в них значительно меньше по сравнению с макрофитогенными сапропелями западносибирских озер. Распределение Ca здесь соответствует распределению зольности и элементов, соответствующих терригенной составляющей осадка (Si, Al, Fe и др.). Практически весь Ca в сапропелях этих озер входит в состав алюмосиликатов зольной части осадка. Отсутствие карбонатов в осадках данных озер обусловлено, в первую очередь, химическим составом поверхностных вод, их низкой минерализацией и внутриводоемными условиями (температура, баланс углекислого газа и т.д.). Стоит отметить появление карбонатов в нижних (5,3–6,0 м) интервалах осадка оз. Котокель, что, по-видимому, соответствует изменению климатических и внутриводоемных условий осадконакопления в данный временной период осадконакопления, благоприятных для осаждения  $\text{CaCO}_3$ .

Таким образом, поступая с водосборных площадей в озера, карбонатный материал осаждается вместе со взвешенными частицами, или, находясь в растворимой форме, поглощается живыми организмами и поступает в осадок после их отмирания, пройдя биогенный путь миграции. Однако основным источником поступления карбонатов в донные

отложения водоемов юга Западной Сибири, несомненно, является их химическое осаждение из озерной воды, связанное с состоянием карбонатно-кальциевого равновесия.

*Карбонатно-кальциевое равновесие и механизмы хемогенного осаждения карбонатов.* Известно [Лукашев и др., 1971], что образование карбоната в водоемах, его растворение или выпадение и стабилизация в осадке связано с состоянием карбонатно-кальциевых равновесий природных вод. Неустойчивость состояния карбонатно-кальциевого равновесия определяется показателями величин  $\text{CO}_2$  агрессивной и степени насыщенности воды по  $\text{CaCO}_3$ , а также отношением произведения активностей (S/St)  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  к значению  $\text{CaCO}_3$  согласно [Алекин, 1962]. В летний период карбонатно-кальциевое равновесие смещается в сторону карбонатообразования (перенасыщение), в зимний период — в сторону растворения  $\text{CaCO}_3$ . При этом в каждом водоеме можно предполагать наличие трех зон: карбонатообразования, растворения и накопления карбоната согласно [Лукашев и др., 1971]. В целом по представлениям [Страхов, 1951], на процессы карбонатообразования влияют четыре фактора, определяя их результативность: 1)  $\text{CO}_2$  в воздухе и его концентрация в водном растворе, 2) температура воды, 3) концентрация и состав солей, растворенных в озерной воде, и 4) влияние живого вещества.

В озерах Большие Тороки, Иткуль и Минзелинское зона карбонатообразования охватывает всю водную толщу в теплый летний период и полностью исчезает в холодный. В таблице 5.3 приведены основные показатели состояния карбонатно-кальциевого равновесия ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , растворенный кислород и S/St) водной массы исследованных озер юга Западной Сибири в летний период. В качестве сравнения приведено «безкарбонатные» озера Котокель и Духовое.

Таблица 5.3. Состояние карбонатно-кальциевого равновесия водной массы исследованных озер в летний период.  $\text{CaCO}_3$  — содержание карбонатов в неконсолидированном (НО) осадке (0–2 см). S/St — отношением произведения активностей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  к значению  $\text{CaCO}_3$ .  $K_x$  — коэффициент водной миграции Ca

Озеро	Глубина, м	t, °C	pH	$\Sigma$ ионов, мг/л	$\text{HCO}_3^-$ мг/л	$\text{Ca}^{2+}$ мг/л	$\text{O}_2$ раств. мг/л	$\text{CaCO}_3$ %	S/St	$K_x$
Озера юга Западной Сибири										
Минзелинское	0,6	24,1	8,3	226,8	158	20	4,3	57	7,53	0,8
Большие Тороки	0,8	22,4	9,5	1081,3	646,6	15,2	6,5	30	4,26	0,2
Иткуль	1,9	19,0	9,1	2097,9	1220	24	6,5	18	2,25	0,1
Озера Восточного Прибайкалья										
Котокель	0–0,5	16,9	6,9	86,3	48,8	8,8	9,9	0,3	$0,03 \times 10^{-3}$	21,7
	0,5–3,0	16,8	6,6	86,9	54,9	8,0	8,9			
Духовое	2,8	25,3	7,1	121,7	58,6	9,0	14,1	> 0,1	—	9,3

Примечания:  $K_x = m_x \times 100 / a \times n_x$ , где  $m_x$  — содержание элемента x в воде, г/л;  $n_x$  — содержание элемента x в донном осадке, % вес.; a — минерализация, г/л [Перельман, 1982]. Прочерк — нет данных

Так, основу химического состава водной массы исследованных озер представляют анионы гидрокарбоната и катионы кальция, магния и натрия. Самые высокие содержания гидрокарбоната (1220) и  $\text{Ca}^{2+}$  (24 г/л) установлены для оз. Иткуль. Самые низкие концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  (48,8) и  $\text{Ca}^{2+}$  (8,8 мг/л) наблюдались в оз. Котокель. Хорошо видно, что в озерах юга Западной Сибири, где образуются известковистые сапропели, концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  значительно выше, чем в озерах Восточного Прибайкалья, где образуются бескарбонатные органические сапропели. Отношение произведения активностей (S/St)  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  к значению  $\text{CaCO}_3$  также намного выше в озерах юга Западной Сибири, данные озера характеризуются стабильными условиями пресыщения (S/St > 1). Таким образом, в озерах Большие Тороки, Иткуль и Минзелинское карбонатно-кальциевое равновесие природных вод смещено в сторону карбонатообразования.

Еще одной характеристикой карбонатно-кальциевого равновесия природных вод может служить интенсивность миграции Са (табл. 5.3), выраженная коэффициентом водной миграции ( $K_x$ ), предложенным [Перельман, 1982]. В воде озер юга Западной Сибири интенсивность миграции Са довольно низкая (0,1–0,8) для этого элемента, и в этих водоемах он является средним мигрантом, что не характерно для рядов миграции данного элемента (от n до 10n) в поверхностных водах большинства пресноводных озер с гидрокарбонатным классом вод согласно [Перельман, 1982]. Это свидетельствует в пользу того, что кальций в этих озерах активно участвует в процессах карбонатообразования, поэтому и интенсивность миграции кальция невысокая, так как он исключается из системы озерных вод и уходит в твердую фазу осадка в виде  $\text{CaCO}_3$ . В озерах Котокель и Духовое, где выпадение карбонатов не происходит, Са, напротив, является сильным мигрантом и  $K_x$  составляет до 21,7.

Величина общей минерализации вод также влияет на процессы карбонатообразования согласно [Перельман, 1982]. В солоноватых водах озер Большие Тороки и Иткуль, насыщенных  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , растворяющая способность ослаблена и при небольшом повышении общей минерализации воды из нее могут осаждаться труднорастворимые соли, обуславливающие карбонатизацию донных осадков.

Влияние живых организмов, обитающих в озерных водах, связано не только с непосредственным использованием кальция животными для построения их скелетов, но и с воздействием главным образом фотосинтезирующих растений на режим  $\text{CO}_2$ , а через него на карбонатное равновесие согласно [Лукашев и др., 1971]. В теплый период года в условиях наибольшей прогреваемости, активного действия фотосинтезирующей водной растительности и свободного газообмена с атмосферой, верхние более теплые слои водной массы водоемов представляют зону минимальных концентраций свободной двуокиси углерода. Можно предположить, что в мелководных озерах юга Западной Сибири, где максимальные глубины не

превышают 0,6–1,9 м, отсутствует стратификация по температуре, а большая часть дна озер покрыта ковром из макрофитов (озера Большие Тороки и Минзелинское), концентрации свободной  $\text{CO}_2$  будут снижаться и смещать карбонатное равновесие в сторону нерастворимого состояния  $\text{CaCO}_3$ .

Оз. Котокель, напротив, имеет стратификацию водной толщи: на разных участках акватории оз. Котокель согласно [Озеро Котокельское..., 2013] величины  $\text{CO}_2$  достигают значений от 6,2 до 10,1 мг/л, а замеренные нами показатели растворенного кислорода в поверхностных и придонных водах составляют 9,9 и 8,9 мг/л соответственно (табл. 5.3). Обильное накопление органических осадков, малое количество фотосинтезирующих макрофитов, вспышки развития цианобактерий, приводят к повышенным концентрациям двуокиси углерода в придонных участках воды. Это сдвигает карбонатно-кальциевое равновесие вод озера в сторону растворения  $\text{CaCO}_3$ , что не благоприятствует осаждению карбонатов.

Таким образом, условия современного карбонатообразования в различных бассейнах седиментации на примере озер юга Западной Сибири и Прибайкалья существенно отличаются. Пресыщение водной массы по отношению к  $\text{CaCO}_3$ , его растворение и выпадение в осадок имеют различную стабильность, определяя зональный характер карбонатообразования и результативность современного карбонатонакопления. Установлены озера с положительными условиями карбонатообразования — озера юга Западной Сибири и отрицательными условиями — озера Восточного Прибайкалья.

Повышение температуры, минерализации, увеличение рН и уменьшение парциального давления  $\text{CO}_2$  благоприятствуют осаждению карбоната кальция в твердой фазе. Все эти факторы присутствуют в озерах юга Западной Сибири, в которых активно идет хемогенное карбонатообразование. Эти озера характеризуются стабильными условиями пресыщения ( $S/St > 1$ ), отсутствием, либо минимальными значениями агрессивной двуокиси углерода. Такие условия, как правило, создаются в озерах благодаря сложному строению котловин, где обширные открытые участки мелководья превалируют над ограниченными по площади глубоководными впадинами согласно [Лукашев и др., 1971]. Озера Минзелинское, Большие Тороки и Иткуль идеально подходят под данную характеристику. Они мелководны и имеют пологую котловину, а зона карбонатообразования занимает в них участки широкой литорали. Озера Котокель и Духовое характеризуются отрицательными условиями карбонатообразования, как и большинство малых озер Прибайкалья. В озерах Котокель и Духовое карбонатно-кальциевое равновесие смещено в сторону растворения  $\text{CaCO}_3$ , что связано с низкой минерализацией вод, с малыми концентрациями  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , сезонными колебаниями концентраций  $\text{CO}_2$ , стратификацией водной массы, сезонными изменениями газового и

температурного режимов. Поэтому, сапропели озер Котокель, Духовое и Очки, образующиеся в современных условиях, не содержат в своем составе карбонатов.

### **5.3. Особенности обогащения химическими элементами сапропелей разного генезиса — макрофитного и планктонного**

*Распределение химических элементов по разрезам сапропелей.* Впервые для озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья установлены особенности вертикального распределения широкого спектра химических элементов (от 21 до 23 в разных озерах) в длинных кернах (1,8–14,5 м). Полученные данные представлены в *Приложении* (табл. 1–6).

Сравнивая распределение химических элементов в разных типах сапропелей (минерально-органических, органоминеральных, органических) с минеральным осадком оз. Иткуль, видно, что сапропели разного генезиса имеют свою специфику в накоплении тех или иных элементов, а в сравнении с минеральным осадком все сапропели (независимо от их генезиса) имеют общие закономерности по содержанию ряда элементов. Это, прежде всего, более высокие содержания в макрофитогенных сапропелях элементов группы кальция (Ca, Mg и Sr) в сравнении с планктоногенными сапропелями. Это определяется, в первую очередь, внутриводоемными условиями (высокая минерализация, высокие концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ , щелочные значения pH и т.д.) озер юга Западной Сибири, а также их ландшафтной геохимией (наличие в регионе карбонатных пород, почвы с высоким содержанием  $\text{CaCO}_3$  и т.д.). Сравнивая сапропели с минеральным осадком оз. Иткуль можно заключить, что верхние горизонты всех органогенных осадков содержат более высокие концентрации биогенных элементов Cu и Zn. Стоит отметить, что верхние интервалы осадков всех исследованных озер содержат повышенные концентрации элементов Pb и Hg, образующих летучие соединения, что связано с антропогенной нагрузкой в XX и XXI веках. Помимо этого, верхние интервалы сапропелей содержат более высокие концентрации Ag.

Полученные данные по содержанию химических элементов по вертикальным разрезам сапропелевых отложений позволили выявить особенности обогащения элементами сапропелей разного генезиса (макрофитного и планктонного) и сравнить их с минеральным осадком.

*Коэффициенты обогащения.* Органические, органоминеральные, минеральноорганические и минеральные донные осадки способны накапливать химические элементы в разной степени. Степень накопления элемента в осадках можно выразить отношением концентрации изучаемого элемента к концентрации некоторого опорного элемента, в нашем случае Al или Sc (подробнее методику см. в главе 2). Такое отношение называется коэффициентом обогащения



(Enrichment Factor — EF), и оно показывает степень обогащения донного осадка тем или иным химическим элементом относительно кларков осадочной породы — например, глинистого сланца [Li, 1991]. В целом, коэффициент обогащения позволяет количественно оценить степень вклада автохтонной компоненты осадка по отношению к аллохтонной (терригенной) компоненте, а также хорошо подходит для выявления геохимических особенностей при сравнении разных типов донных отложений.

Проведено сравнение усредненного элементного состава макрофитогенного и торфянистого сапропелей озера Большие Тороки и Минзелинское, планктоногенных сапропелей озера Котокель и Духовое, сапропеля смешанного генезиса оз. Очки, минерального осадка оз. Иткуль с кларковыми концентрациями элементов в глинистом сланце по [Li, 1991] с предварительным нормированием на алюминий (рис. 5.12 А).

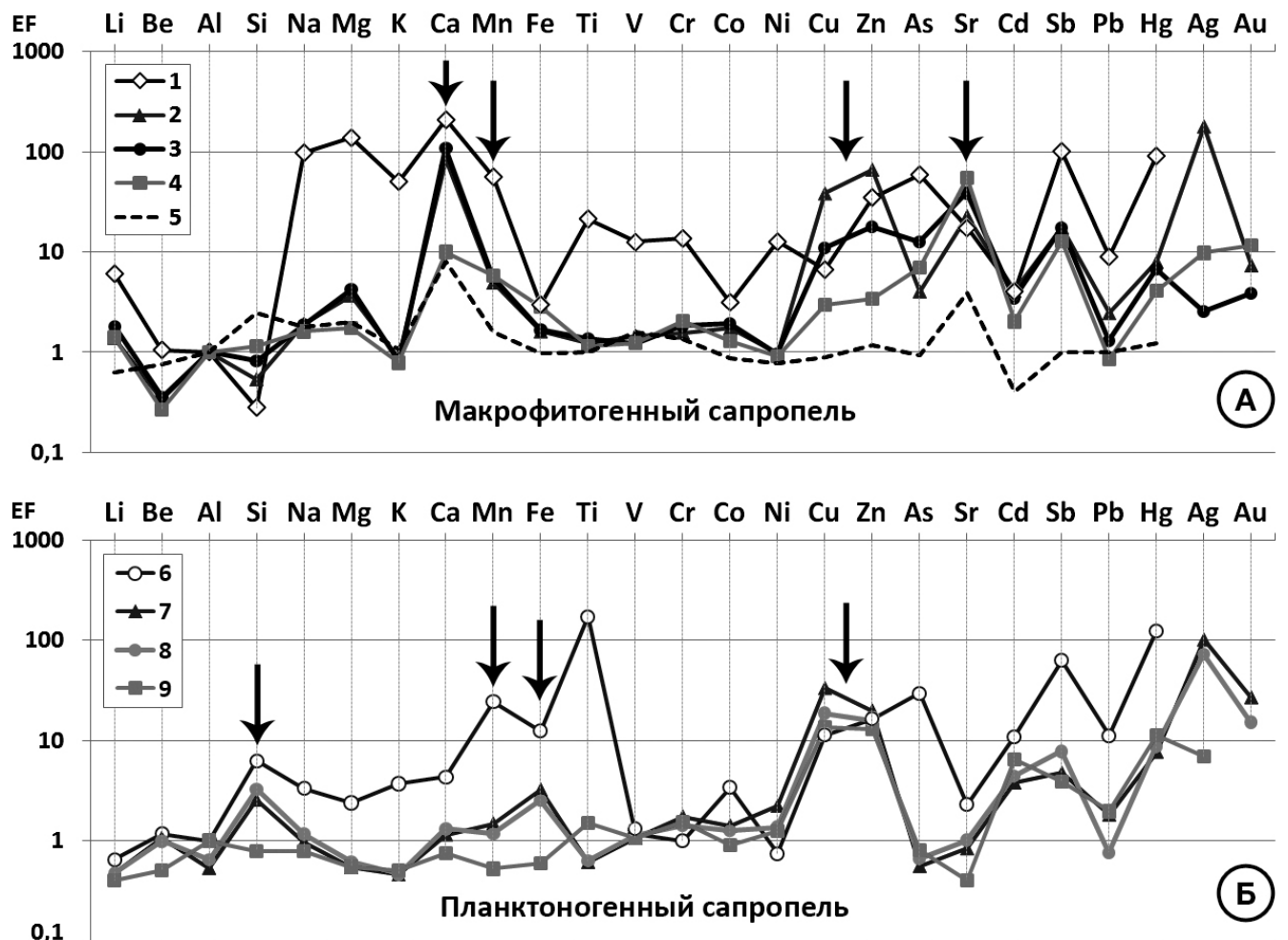


Рис. 5.12. Коэффициенты обогащения (EF) продуцентов ОБ и разных типов сапропелей химическими элементами относительно кларков глинистых сланцев с предварительным нормированием на алюминий. Макрофитогенный сапропель и продуценты оз. Большие Тороки и Минзелинское: 1. макрофиты, 2. неконсолидированный осадок, 3. макрофитогенный сапропель, 4. торфянистый сапропель, 5. мергелистая глина оз. Иткуль. Планктоногенный сапропель и продуценты оз. Котокель и Духовое: 6. планктон, 7. неконсолидированный осадок, 8. планктоногенный сапропель, 9. планктоногенно-торфянистый сапропель оз. Очки

Для всех типов сапропелей озер юга Западной Сибири установлено обогащение Ca: EF=109 и EF=10 в макрофитогенном и торфянистом сапропеле соответственно, связанное с хемогенным осаждением  $\text{CaCO}_3$  из озерной воды (автохтонный карбонат). Выявлено существенное обогащение Sr (EF=39 и EF=55) и незначительное Mg (EF=4 и EF=2) для макрофитогенного и торфянистого сапропеля соответственно. Макрофитогенный и торфянистый сапропель незначительно обогащены Mn: EF равен 5 и 6 соответственно. Установлено существенное обогащение неконсолидированного осадка (НО) Cu и Zn, коэффициенты обогащения для которого составляют 39 и 67 соответственно. Также отмечается высокое обогащение НО серебром (EF=180). Отмечается существенное обогащение продуцентов ОВ (макрофиты) Na (EF=97), Mg (EF=138), K (EF=50), Ca (EF=208), Mn (EF=56), Sb (EF=101) и Hg (EF=91).

В сравнении с минеральным осадком оз. Иткуль хорошо видно, что сапропели наследуют от продуцентов ряд халькофильных элементов Sb, Cu, Zn и Hg, а также As и Sb. Обогащение донных осадков западносибирских озер Ca и Sr есть отражение специфики внутриводоемных (и ландшафтных) условий благоприятных для осаждения карбонатов. Осадки всех исследованных озер юга Западной Сибири, несмотря на разное содержание в них ОВ, имеют высокие значения EF для Ca и Sr. Для Zn и Cu, наоборот, степень содержания ОВ в осадках играет ведущую роль, так макрофитогенные и торфянистые сапропели обогащены этими элементами в отличии от минеральных осадков оз. Иткуль

Таким образом, сравнительный анализ коэффициентов EF макрофитогенных сапропелей озер юга Западной Сибири (Большие Тороки и Минзелинское) указывает на сходные геохимические особенности — обогащение их кальцием и стронцием. Это известковистые сапропели, формирующиеся в типовых макрофитных озерах.

Проведено сравнение усредненного элементного состава планктоногенных сапропелей озер Котокель и Духовое, а также сапропеля гетерогенного генезиса из оз. Очки с кларковыми концентрациями элементов в глинистом сланце по [Li, 1991] с предварительным нормированием на алюминий (рис. 5.12 Б). Хорошо видно отличие планктоногенного сапропеля от макрофитогенного (и торфянистого) в распределение EF. Так, планктоногенный сапропель и неконсолидированный осадок (НО) обогащены Si (EF=3) и Fe (EF=3) соответственно. Сравнивая продуцентов ОВ разных типов сапропелей — планктон и макрофиты, видно, что планктон существенно богаче Si (EF=6) и Fe (EF=12), чем макрофиты. Однако, гетерогенный сапропель (планктоногенно-торфянистый) оз. Очки не показывает обогащение Si (EF=0,8) и Fe (EF=0,6), а наоборот, даже некоторое обеднение этими элементами. Наблюдается (как и в макрофитогенном сапропеле) обогащение НО планктоногенного сапропеля Cu (EF=33) и Zn (EF=20), а также Ag (EF=101). Хорошо видно, что

основным источником Cu и Zn может служить планктон, который имеет схожие значения EF для этих элементов.

#### 5.4. Геохимическая специфика макрофитогенных и планктоногенных сапропелей

Геохимическая специфика сапропелей озер юга Западной Сибири и Прибайкалья, выявленная при сравнении их коэффициентов обогащения, выражается в следующем: 1) обогащение планктоногенных сапропелей озер Восточного Прибайкалья биогенным Si (источником являются кремневые створки диатомовых водорослей), а также Fe (источником которого может являться планктон); 2) обогащение макрофитогенных сапропелей озер юга Западной Сибири Ca и Sr (источником являются седиментационные карбонаты). Общими для макрофитогенных и планктоногенных сапропелей является обогащение Zn и Cu, источником которого являются преимущественно продуценты ОВ — макрофиты и планктон. Детально рассмотрим каждую из этих особенностей.

*Распределение биогенных элементов Cu и Zn.* Биогенные элементы — это химические элементы, постоянно входящие в состав организмов и тем самым концентрирующиеся в органическом веществе согласно [Вернадский, 1978, 2001]. Для растений и водорослей, это, прежде всего, Fe, Mg, Cu и Zn, которые обеспечивают функции фотосинтеза, азотного обмена и т.д. Установлены повышенные значения халькофильных элементов Cu и Zn в верхних интервалах всех типов сапропелей (рис. 5.13).

В минеральном осадке оз. Иткуль, обедненном органическим веществом, повышенных значений Cu и Zn в верхних интервалах не отмечено. Исходя из этого, можно предположить, что такое повышение Cu и Zn в верхних интервалах сапропелей связано с поступлением этих элементов с живым веществом в осадок и, как следствие, — накопление в верхних горизонтах.

Понижение значений Cu и Zn в нижних интервалах сапропелей обусловлено выщелачиванием этих элементов из ОВ осадка в поровую воду (рис. 5.13). По-видимому, разрушаясь, лабильные компоненты органического вещества легко теряют данные элементы из своего состава. В поровых водах наблюдается увеличение концентраций Cu и Zn вниз по разрезам сапропеля. На примере оз. Духовое установлено, что основными формами растворенных в поровых водах Cu и Zn являются: для меди акваион —  $\text{Cu}^{2+}$  (~10%) и соединения меди с растворенным органическим веществом (гуматами)  $\text{Cu-Humate}^0$  (до 21%) и фульватами  $\text{Cu-Fulvate}^0$  (до 63%), для цинка —  $\text{Zn}^{2+}$  (до 78%).

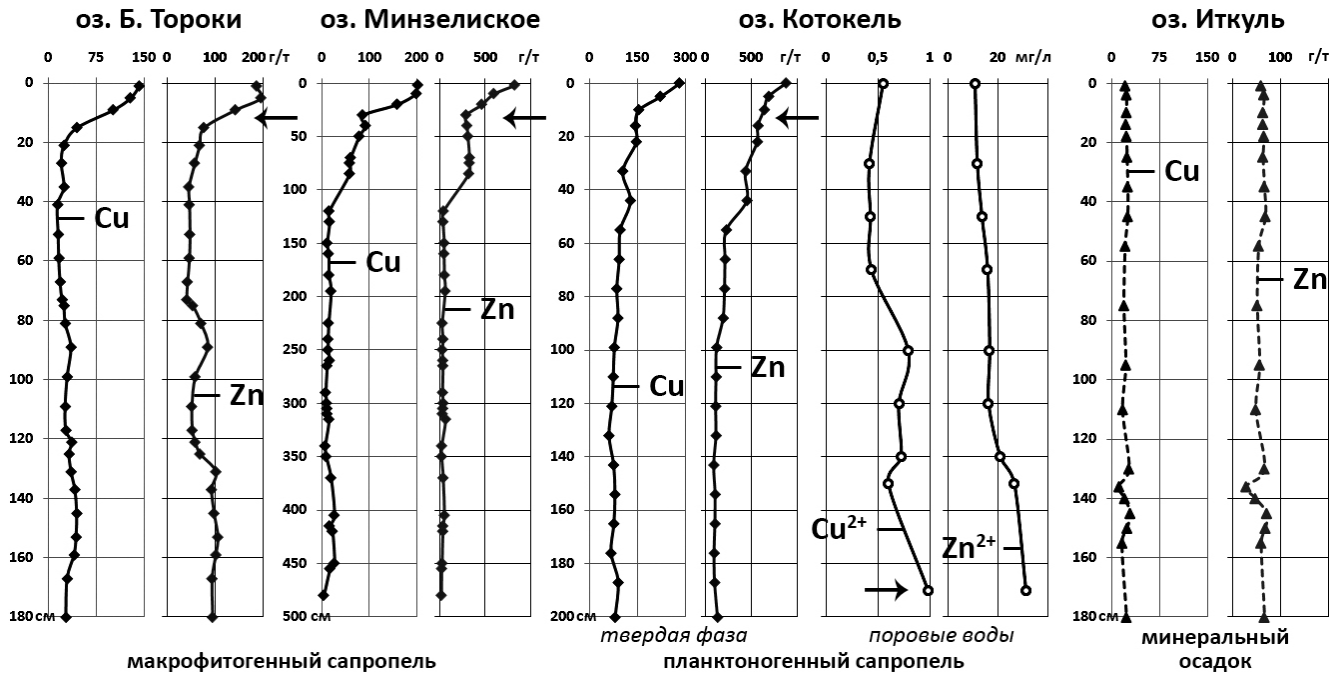


Рис.5.13. Особенности вертикального распределения Cu и Zn по колонкам разных типов донных отложений (органогенных и минеральных), на примере озер юга Западной Сибири и Восточного и Прибайкалья. Для оз. Котокель также показано распределение Cu и Zn в поровых водах осадка

Учитывая высокие скорости осадконакопления (см. главу 4.2) и огромные массы отмирающего живого вещества, поступающие в образующиеся сапропели, вполне логично ожидать и более высокие концентрации Cu и Zn (выше на порядок) в материале сапропеля в сравнении с содержанием в исходных продуцентах органического вещества. Зная первичную продукцию, возраст осадка, скорости осадконакопления и средние содержания Cu и Zn в продуцентах можно рассчитать количественное накопление этих элементов в сапропеле за определенный период времени. Так, в сапропеле оз. Большие Тороки при средних значениях первичной продукции, составляющей  $1056 \text{ г/м}^2$  в год, и при средних скоростях осадконакопления  $0,17 \text{ мм/год}$ , в верхних 30 см осадка возрастом 1880 лет могло накопиться  $123,7 \text{ мг/кг}$  Cu и  $235,1 \text{ мг/кг}$  Zn, с учетом того, что средние содержания Cu и Zn в основных продуцентах ОВ составляют  $2,8$  и  $21,0 \text{ мг/кг}$  сухой массы соответственно. Полученные значения хорошо соотносятся с валовыми концентрациями Cu и Zn, полученными методом ААС в верхних 20 см сапропеля и составляющими  $104,8 \text{ мг/кг}$  для Cu и  $174,3 \text{ мг/кг}$  для Zn. Из данных таблицы 5.2 хорошо видно, что самые высокие значения Cu и Zn обнаружены в планктоне. Возможно именно поэтому, и самые высокие концентрации этих элементов характерны именно для планктоногенного сапропеля оз. Котокель. Также, в материале сапропеля оз. Котокель по данным СЭМ в верхних интервалах 0–2 см в составе колоний микромицетов (грибы и грибообразные организмы микроскопических размеров) были обнаружены включения Zn микронной размерности.

Вертикальное распределение концентраций Cu и Zn по данным ААС в разрезах сапропелей хорошо подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которые иллюстрируют, что органическое вещество верхних интервалов сапропеля действительно содержит в своем составе данные элементы (рис. 5.14 А).

Таким образом, повышенные содержания Cu и Zn в материале сапропеля являются проявлением концентрационной функции живого вещества, являющегося продуцентом органического вещества, поступающего в сапропели. Вполне возможно, что высокие значения халькофильных элементов Cu и Zn в верхних интервалах сапропелевых отложений есть следствие антропогенного воздействия, которое способствует накоплению летучих соединения этих элементов в атмосферном аэрозоле, а затем при выпадении на водную поверхность озер накапливаются в водных организмах, продуцентах ОВ — планктоне и растениях (рис. 5.14 Б).

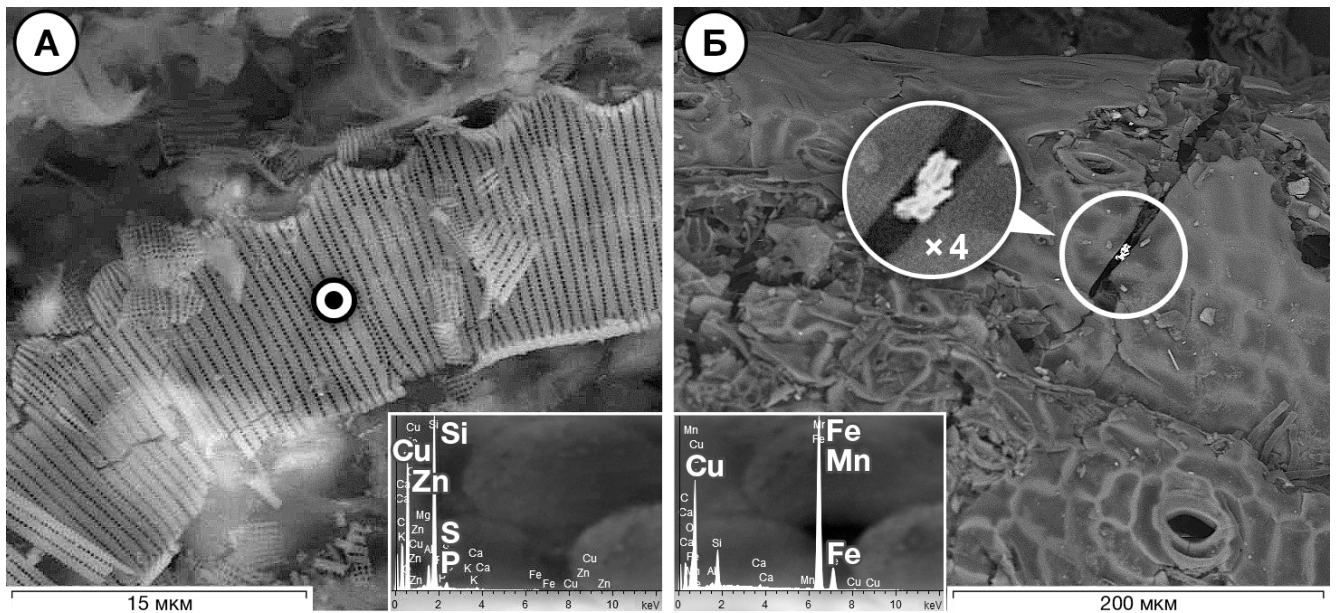


Рис. 5.14. А. Верхний интервал (10–15 см) сапропеля оз. Очки с остатками фитопланктона и зеленых мхов, которые содержат в своем составе Cu и Zn. Б. Твердый раствор Cu-Fe-Mn на листе телореза *Stratiotes aloides* (полупогруженный макрофит) из оз. Минзелинского. Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

*Особенности распределения Si в сапропелях разного генезиса — планктонного и макрофитного.* Еще одним отличием макрофитогенных и планктоногенных сапропелей является высокое содержание биогенного кремния (представленного створками диатомовых водорослей) в составе последнего. Данная закономерность хорошо прослеживается на примере сапропелей оз. Большие Тороки — макрофитогенный сапропель и оз. Котокель — планктоногенный сапропель (рис. 5.15).

Известно, что в озерных осадках Si может накапливаться тремя основными путями. 1. В качестве компонентов терригенного привноса в составе кварца, алюмосиликатов и т.д.

2. Выпадение кремниевой кислоты в осадок в виде аморфного кремнезема при увеличении концентрации раствора или при уменьшении рН (до кислых значений) насыщенного раствора.
3. Извлечение кремния из раствора и накопление его живыми организмами, в основном диатомовыми водорослями.

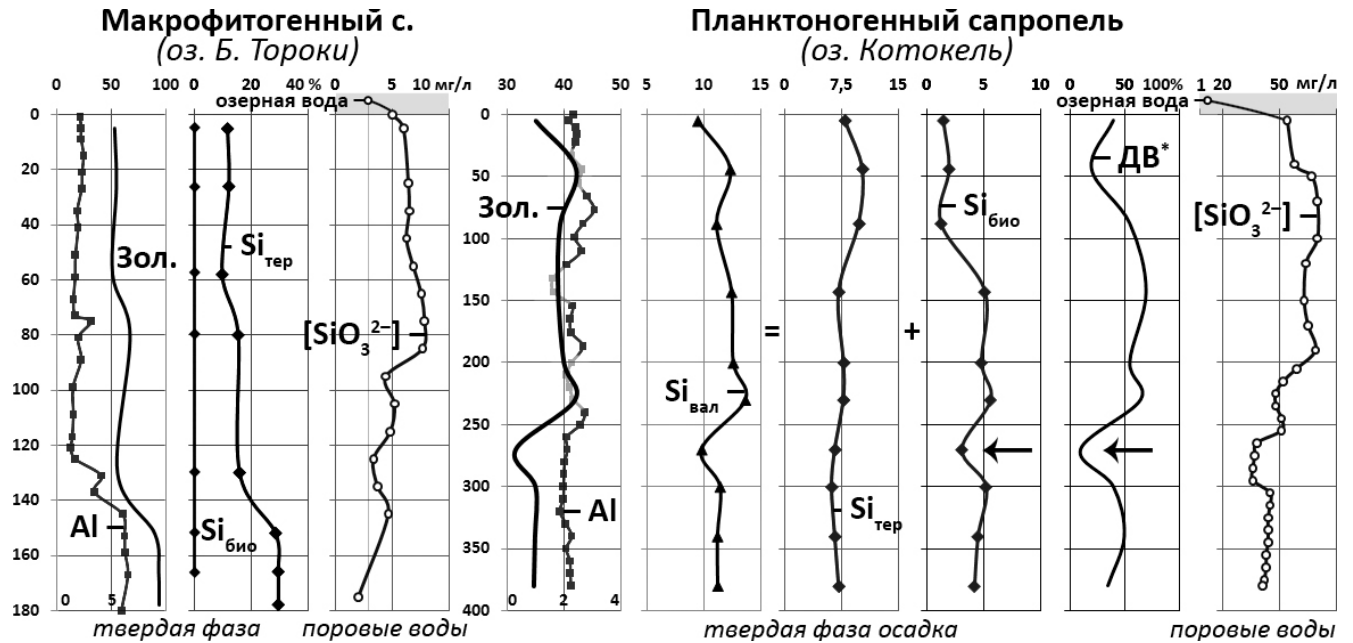


Рис. 5.15. Распределение по разрезу сапрпелей оз. Большие Тороки и оз. Котокель зольности, Al, валового ( $Si_{вал}$ ), терригенного ( $Si_{тер}$ ) и биогенного кремния ( $Si_{био}$ ), общей численности диатомовых водорослей (ДВ) по [Кордэ, 1968], а также содержание Si в поровых водах и поверхностной воде

Фитопланктон являлся основным источником автохтонного органического вещества на протяжении всего периода формирования сапрпелевых отложений оз. Котокель. Синезеленые водоросли создают основу органической массы сапрпеля, а диатомовые водоросли (ДВ) — биогенный кремнезем в минеральной части осадка. В оз. Большие Тороки формировался сапрпель растительной природы (макрофитогенный), органическое вещество которого образуется в основном за счет макрофитов, а продуцирующая роль фитопланктона в озере подчиненная.

Планктоногенный сапрпель оз. Котокель обогащен биогенным (аморфным) кремнием в отличие от макрофитогенного сапрпеля оз. Большие Тороки, где весь Si представлен в основном терригенной компонентой ( $Si_{тер}$ ). Так, в составе сапрпеля оз. Котокель валовый кремний ( $Si_{вал}$ ) составляет в среднем 11% по разрезу, из которого почти половина приходится на биогенный ( $Si_{био}$ ) кремнезем в составе створок диатомовых водорослей (ДВ) (рис. 5.15). Кривая распределения численности диатомей по [Кордэ, 1968] хорошо совпадает с распределением  $Si_{био}$ .

Данные по распределению Si в поровых водах сапропелей двух озер показывают, что концентрации Si в поровых водах планктоногенного сапропеля оз. Котокель на порядок выше, чем в макрофитогенном сапропеле оз. Большие Тороки. В целом, концентрации Si в поровых водах обоих озер выше концентраций Si в озерных водах. Увеличение концентраций кремния в поровых водах сапропелей, по-видимому, связано с растворением створок диатомовых водорослей. Известно [Россолимо, 1971], что аморфный характер кремнезема в диатомите заметно отличает его от обычного кремнезема — он значительно легче и полнее растворяется в щелочах, поэтому при захоронении в осадках может легко растворяться и переотлагаться по глубине разрезов отложений.

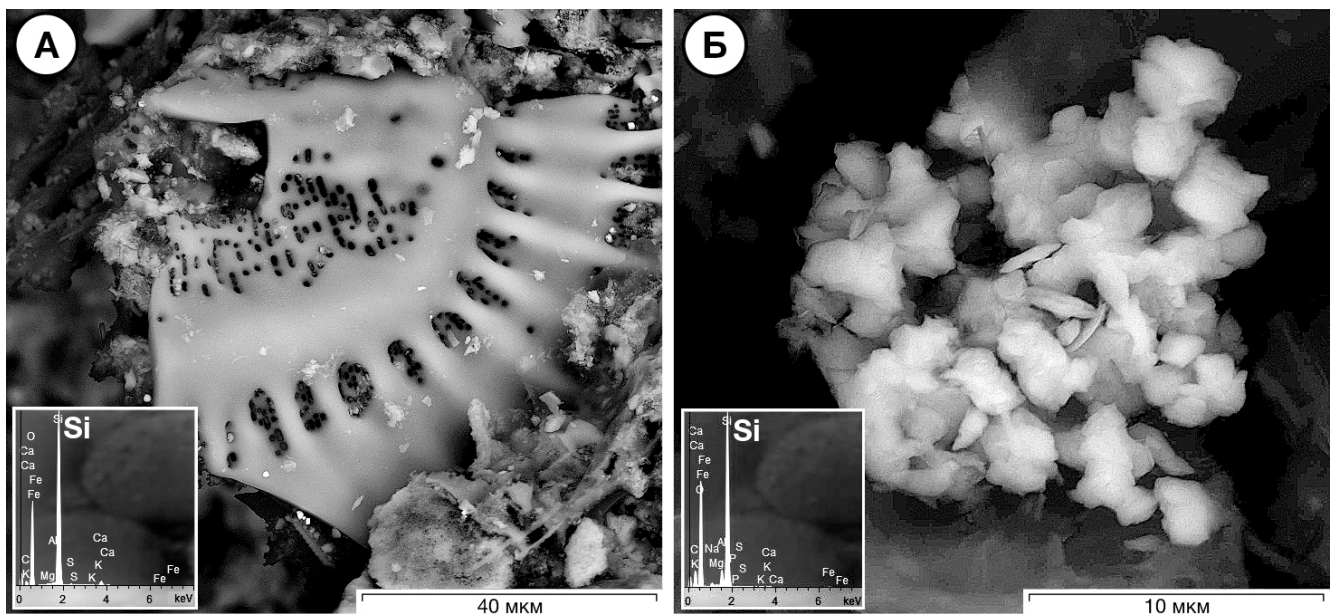


Рис. 5.16. Разновидности Si на примере сапропеля оз. Большие Тороки. А. Биогенный Si из створки диатомовой водоросли, с заметными следами растворения (интервал 88–90 см). Б. Аморфный (переотложенный-?) Si в органическом матриксе сапропеля (интервал 120–122 см). Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

Это хорошо видно на примере сапропеля оз. Большие Тороки, где в верхних горизонтах обнаружены единичные створки диатомовых водорослей (ДВ) с заметными следами растворения (рис. 5.16 А), а ниже по разрезу створки ДВ исчезают и в поровых водах увеличивается концентрация растворенного Si (рис. 5.15). В этих же нижних горизонтах установлено присутствие аморфного (возможно переотложенного) кремнезема в органическом матриксе сапропеля (рис. 5.16 Б). Что согласуется с локальным понижением значений pH к нижним интервалам осадка в сравнении с верхними горизонтами с 8,0 до 6,9 — смена щелочных условий среды на нейтральные благоприятна для выпадения растворенного Si в осадок из поровых вод. А также подтверждается литературными данными по геохимии кремния в условиях смены значений pH поровых вод. Так, по [Фролов, 1992; Юдович, Кетрис, 2011]

щелочной характер поровых вод карбонатных осадков приводит к максимальной степени стягивания и концентрации кремнезема, который становится химически подвижным, кремневые створки диатомовых водорослей растворяются, и вещество может диффундировать через пористый и водонасыщенный осадок к центрам стягивания, где оно снова выпадает в твердую фазу. Такими центрами чаще всего становятся микроучастки осадка с низким рН, например, у остатков организмов и других скоплений ОВ, разложение которых генерирует органические кислоты и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Выявлены более высокие концентрации Si в поверхностных водах оз. Большие Тороки (3 мг/л) по сравнению с концентрациями Si в водах оз. Котокель (0,6 мг/л). Это объясняется тем, что в щелочных условиях среды (рН 9,5) поверхностных вод оз. Большие Тороки кремний имеет большую подвижность, чем в нейтральных условиях (рН 6,9) поверхностных вод оз. Котокель. Не исключено также, что низкие содержания Si в поверхностных водах оз. Котокель являются результатом потребления растворенного коллоидного кремния диатомовыми водорослями.

Таким образом, на примере оз. Котокель показано, что в сапропелях планктоногенного генезиса часть  $\text{SiO}_2$  может иметь биогенную, «диатомовую» природу. Этот биогенный аморфный Si дает «повышенные» значения зольности планктоногенного сапропеля оз. Котокель, которые являются самыми высокими среди всех планктоногенных сапропелей исследованных озер Прибайкалья. В макрофитогенном сапропеле оз. Большие Тороки почти в два раза выше значения  $\text{Si}_{\text{тер}}$ , чем в планктоногенном сапропеле оз. Котокель.

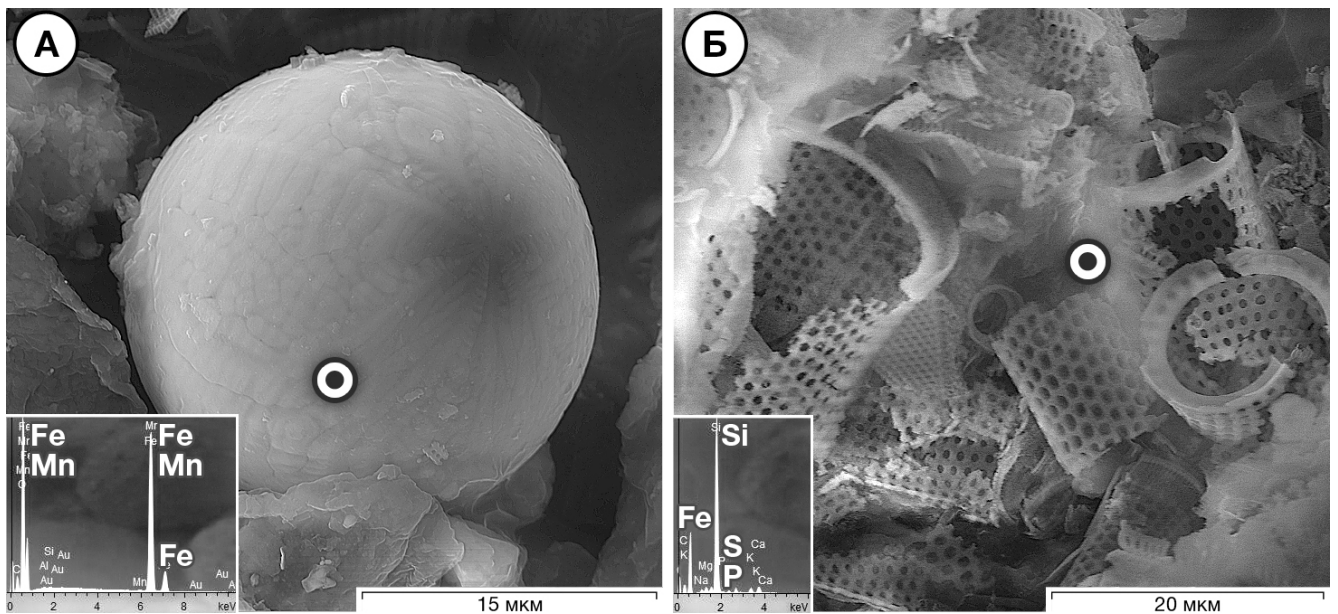


Рис. 5.17. Проявления концентрационной функции живого вещества. А. Циста водоросли, содержащая в своем составе Fe и Mn из сапропеля оз. Очки (интервал 210–215 см). Б. Фитопланктон из оз. Котокель, содержащий в своем составе Fe. Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU



*Особенности обогащения Fe планктоногенных сапропелей.* Высокие значения коэффициентов обогащения (EF) для железа в планктоне, а также в планктоногенном сапропеле озер Восточного Прибайкалья подтверждаются данными, полученными на сканирующем электронном микроскопе (рис. 5.17). Так, в материале сапропеля оз. Очки было найдено большое количество цист водорослей, содержащих в своем составе Fe (рис. 5.17 А). Есть предположение, что внутри цисты накапливаются Fe-Mn частицы микронной размерности. Фитопланктон из оз. Котокель также содержал в своем составе Fe (рис. 5.17 Б).

*Особенности распределение элементов карбонатного ряда (Ca, Mg и Sr) в разных типах сапропелей.* Высокие содержания карбонатов в сапропелях озер юга Западной Сибири определяют геохимию ряда элементов, таких как Sr, отчасти Mg и Mn, распределение которых совпадает с распределением Ca. В сапропелях озер Восточного Прибайкалья, в составе которых не содержатся карбонаты, распределение этой группы элементов иное и совпадает с распределением элементов, отвечающих за терригенную компоненту осадка, в частности Fe.

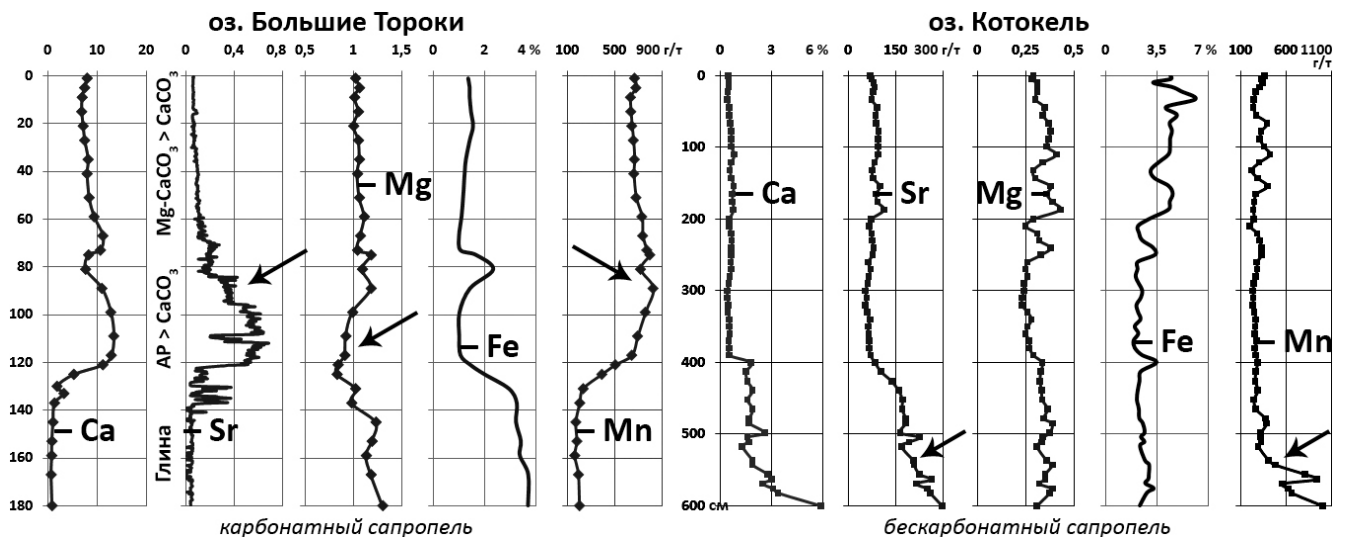


Рис. 5.18. Распределение элементов группы Ca в сравнении с распределением Fe и Mn в разных типах сапропелей — карбонатных и бескарбонатных

Распределение элементов группы кальция (Ca, Sr и Mg) для разных типов сапропелей (карбонатных макрофитогенных и бескарбонатных планктоногенных) представлено на рис. 5.18. Интервалы сапропелевых отложений с высоким содержанием Ca имеют и повышенные содержания Sr. Содержания Sr по разрезу карбонатного сапропеля оз. Большие Тороки в целом выше кларковых (340 г/т) и для интервала 60–120 см они составляют до 6776 г/т (в среднем для этого интервала 4380 г/т). Это связано с большим (до 70% от валового содержания карбонатов) количеством арагонита в этом прослое, который представлен раковинами моллюсков и рачков остракод. Как известно [Юдович, 2007], арагониты в среднем в 20–30 раз богаче стронцием, чем кальциты, т.к. координационное число ионов в

кристаллической структуре  $\text{SrCO}_3$  (стронцианит) равно 9 (так же, как и у арагонита) в отличие от кальцита, в котором оно равно 6. Поэтому ионы Sr «легче» замещают ионы Ca в арагоните, чем в кальците — стронцианит изоструктурен с арагонитом.

Являясь «геохимическим аналогом» кальция стронций входит и в состав кальцита, поэтому во всех осадках с высоким содержанием карбонатов (макрофитогенные сапропели) наблюдается корреляция в распределении Ca и Sr. Это хорошо видно на примере бескарбонатного планктоногенного сапропеля оз. Котокель, где в нижних интервалах осадка (400–600 см) установлено незначительное (3–12%) присутствие карбонатов (наличие арагонита не установлено) и увеличение концентраций Ca с 0,5 до 5,9%, здесь же с увеличением количества Ca идет синхронное увеличение Sr (рис. 5.18).

Магний, в основном, представлен в составе терригенной компоненты сапропелей и только его незначительная часть входит в состав магнезиальных кальцитов. Сравнение данных ААС с данными рентгенофазового анализа показало, что интервалы сапропеля, содержащие Mg- $\text{CaCO}_3$ , имеют более высокие значения по Mg в отличие от участков сапропеля, не содержащих Mg- $\text{CaCO}_3$ , на фоне выдержанных значений Fe и Al. Особенно в этом плане показателен сапропель оз. Большие Тороки (интервал 80–120 см) (рис. 5.18), в котором не установлено присутствие  $\text{CaCO}_3$  и много арагонита, здесь значительно снижаются концентрации Mg на фоне выдержанных значений Fe.

В распределении Mn в карбонатных сапропелях западносибирских озер наблюдается хорошая корреляция с распределением Ca, и обратная корреляция с распределением Fe. По-видимому, часть Mn входит в состав карбонатов. Особенно хорошо это видно на примере прибайкальского озера оз. Котокель, где в нижних интервалах осадка с ростом значений Ca увеличивается содержание Mn на фоне выдержанных значений Fe.

Таким образом, участки сапропеля с высоким содержанием арагонита характеризуются повышенным содержанием стронция и низкими значениями магния, т.к. он не входит в состав арагонита. В интервалах осадка с низкими содержаниями (или отсутствием) Mg- $\text{CaCO}_3$  также значения Mg падают, т.е. в интервалах осадка с высокими содержаниями Mg- $\text{CaCO}_3$  много магния и наоборот. Такая же картина наблюдается и для стронция. Магний не в такой степени зависит от распределения кальция, так как большая его часть входит в состав алюмосиликатов. В макрофитогенных сапропелях с высокими содержаниями карбонатов озер юга Западной Сибири распределение Mn совпадает с распределением Ca. Можно заключить, что по содержанию Ca и карбонатов, согласно [Лукашев и др., 1971], макрофитогенные сапропели юга Западной Сибири относятся к типу высококальциевых карбонатных сапропелей, а планктоногенные сапропели к низкокальциевым бескарбонатным сапропелям.

### 5.5. Формы нахождения элементов в карбонатных и бескарбонатных сапропелях

Более детально понять особенности геохимического распределения элементов по разрезам донных отложений позволяют формы нахождения химических элементов, которые связаны с определенной компонентой осадка (минеральной или органической). Выделяют следующие формы нахождения элементов: водорастворимая и обменная (наиболее подвижные формы); связанная с карбонатами; связанная с оксидами и гидроксидами; связанная с органическим веществом и сульфидами; остаточная, характеризующая в большей степени терригенную (кластогенную) часть осадка, связанную с алюмосиликатами (подробнее см. методику в главе 2).

*Формы нахождения элементов.* Проведено сравнение форм нахождения элементов, составляющих терригенную (обломочную) часть донных осадков (Al, Na, K), входящих в состав карбонатов (Ca, Sr, Mg), элементов группы железа (Fe, Mn) в разных типах сапропелей — макрофитогенных карбонатных (известковистых) и планктоногенных бескарбонатных. Также проведено сравнение форм нахождения элементов в органических осадках (сапропели) и минеральных (на примере оз. Иткуль).

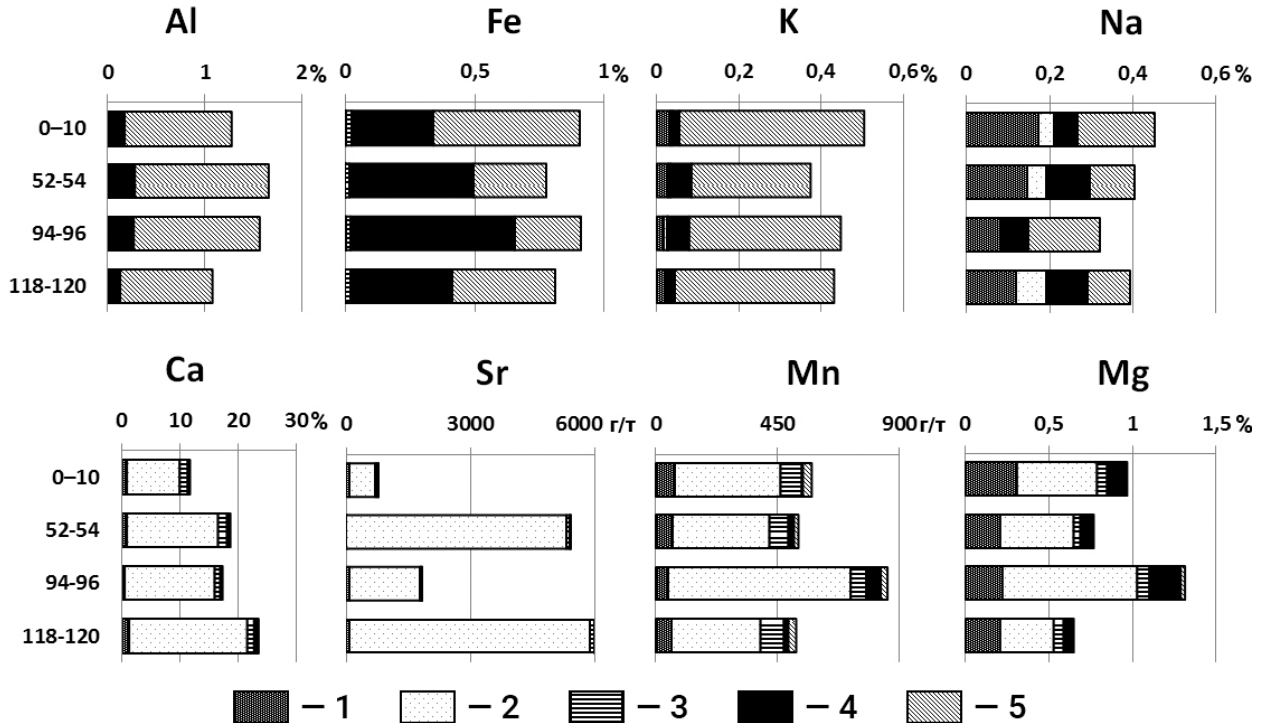


Рис. 5.19. Формы нахождения элементов из разных интервалов карбонатного сапропеля оз. Большие Тороки. 1. обменная форма, 2. форма, связанная с карбонатами (для Mn в эту форму частично могут входить оксиды и гидроксиды), 3. форма, связанная с оксидами и гидроксидами, 4. форма, связанная с ОВ и сульфидами, 5. остаточная (твердая) форма

В известковистом сапропеле оз. Большие Тороки основная часть терригенных элементов (Al и K) представлена остаточной (твердой) формой в составе глинистых минералов (рис. 5.19). Формы нахождения Na менее однородны, половина приходится на остаточную форму, а половина на обменную форму, представленную, по-видимому, NaCl, который по данным СЭМ встречался в материале сапропеля. Небольшая часть Na приходится на карбонатную форму и форму, связанную с ОВ. Для Fe основными формами являются две — остаточная форма и форма, связанная с ОВ и сульфидами (которые по данным рентгенофазового анализа представлены преимущественно пиритом). Основной формой элементов группы кальция (Ca, Sr и Mg) является форма, связанной с карбонатами. Также часть Mg приходится на обменную форму и форму, связанную с ОВ. Интересно, что для Mn в известковистом сапропеле основной формой является карбонатная, хотя из-за особенностей метода ступенчатого выщелачивания в эту форму частично могут входить оксиды и гидроксиды Mn.

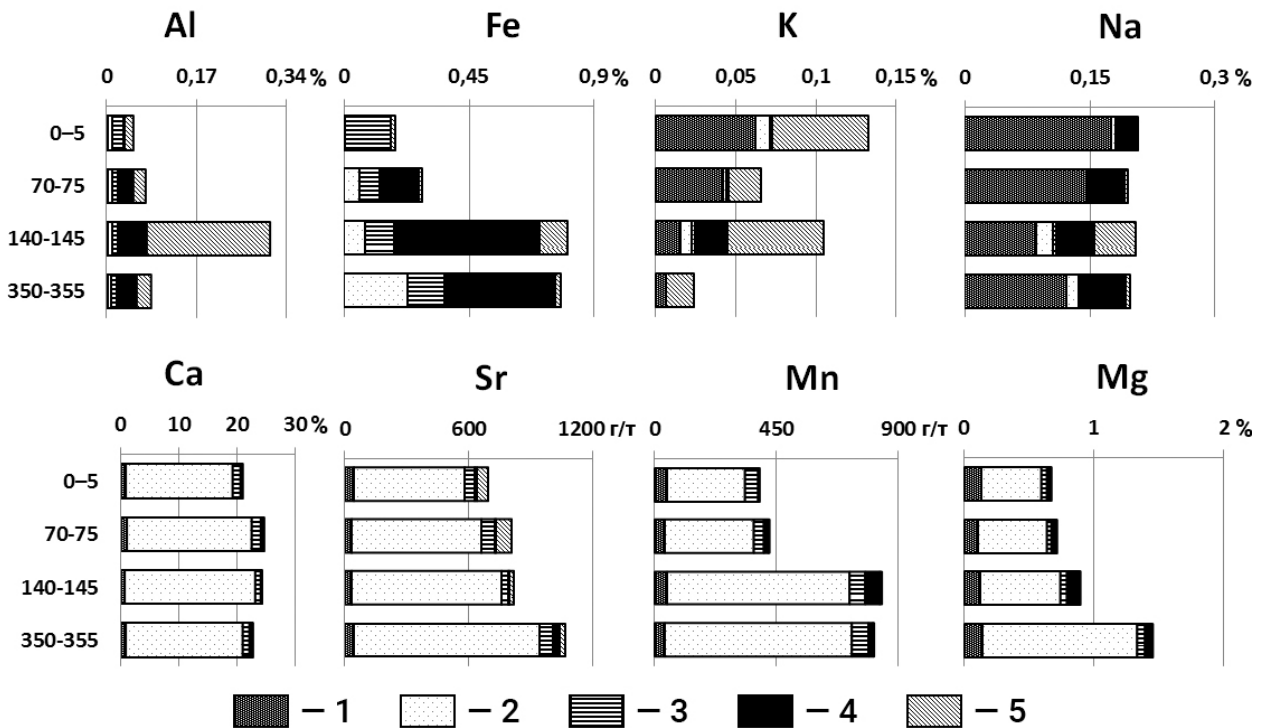


Рис. 5.20. Формы нахождения элементов из разных интервалов карбонатного сапропеля оз. Минзелинское. Легенда: см. рис. 5.19

Высокоизвестковистый сапропель оз. Минзелинского, который характеризуется небольшой долей терригенной компоненты в составе осадка, имеет очень низкие значения (в 2–3 раза меньше, чем в сапропеле оз. Большие Тороки) элементов, составляющих терригенную часть осадка (рис. 5.20). Для Al, K и Na наблюдается существенное разнообразие форм нахождения, но доля остаточной формы в сапропеле оз. Минзелинское значительно меньше по

сравнению с таковой в оз. Большие Тороки. Для Fe тоже наблюдается отличие в распределении его форм нахождения. Так, в верхнем интервале осадка почти всё железо представлено окисленной формой, здесь методом рентгенофазового анализа было обнаружено много гётита. Ниже по разрезу основной формой Fe является форма, связанная с ОВ и сульфидами. По данным рентгенофазового анализа в этих интервалах обнаружено присутствие пирита. Стоит отметить, что в нижних интервалах осадка появляется форма Fe, связанная с карбонатами. Для Ca, Sr и Mg основной формой нахождения, как и в сапропеле оз. Большие Тороки, является форма, связанная с карбонатами. Для Mn в известковистом сапропеле оз. Минзелинское также основной формой является карбонатная форма.

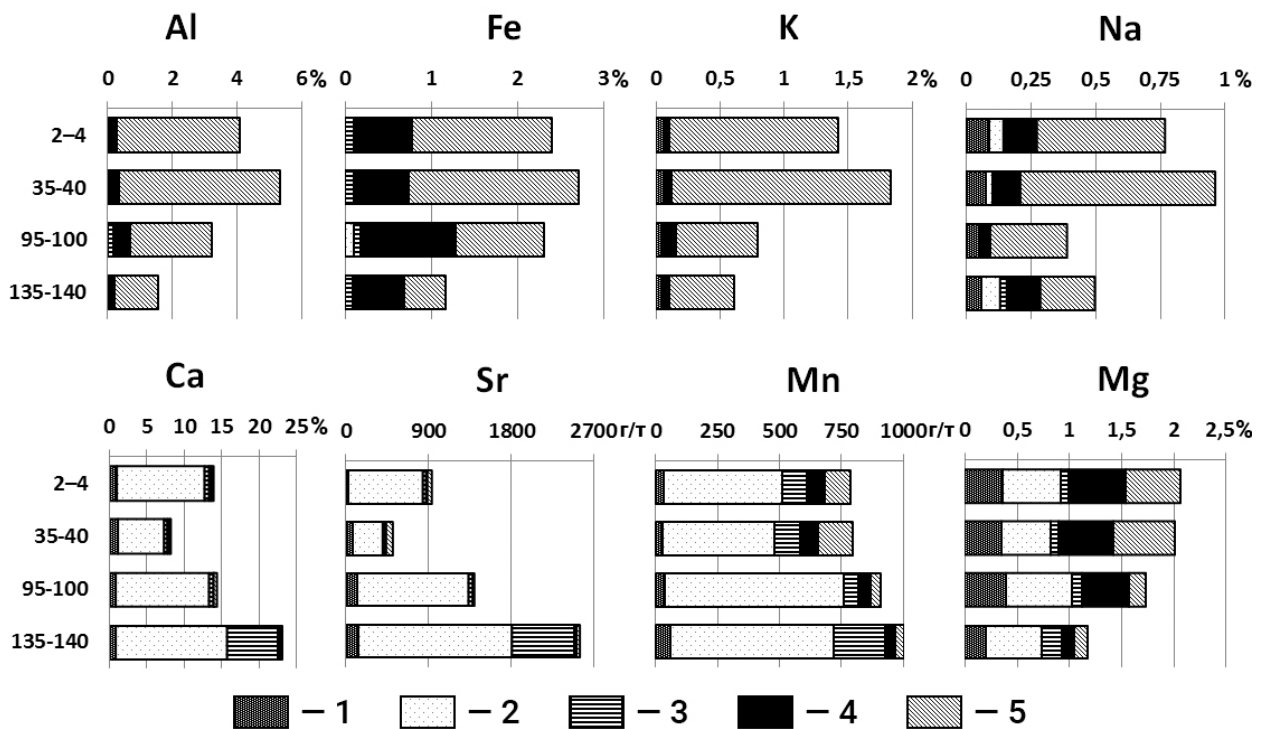


Рис. 5.21. Формы нахождения элементов из разных интервалов осадка оз. Иткуль. Легенда: см. рис. 5.19

Представляет интерес сравнить формы нахождения элементов в минерально-органическом (известковистом) сапропеле озер Большие Тороки и Минзелинское с минеральным осадком (мергелистые глины) оз. Иткуль. Так, в минеральном осадке оз. Иткуль для терригенных элементов Al, K и Na еще сильнее выражена остаточная форма (рис. 5.21). Для железа также выявлена форма нахождения, связанная с ОВ и сульфидами. Так как содержание ОВ в осадке невелико (не более 10%) — это железо, преимущественно входящее в состав пирита. Для Ca и Sr также основной является карбонатная форма, однако в интервале 135–140 см появляется и окисленная форма этих элементов. А вот для Mg наблюдается существенное разнообразие форм, среди которых доля карбонатной формы ниже, чем в

сапропелях озер Большие Тороки и Минзелинское, а доля остаточной форма, наоборот, намного выше, что объясняет состав осадка, представленный мергелистыми глинами. Для Mn, как и в известковистых сапропелях, основной формой нахождения является форма, связанная с карбонатами, однако здесь намного выше доля остаточной формы Mn, особенно в верхних интервалах осадка.

Отдельно стоит бескарбонатный сапропель оз. Котокель (Восточное Прибайкалье), где основной формой всех элементов является форма, связанная с твердым (нерастворимым) веществом осадка (рис. 5.22). Существенная доля карбонатной формы выявлено только для Mn, особенно в верхних интервалах осадка, где были обнаружены карбонаты Mn, представленные Са-родохрозитом. С этим минералом, по-видимому, можно связать и наличие в бескарбонатном сапропеле карбонатной формы Са. Стоит отметить, что для Fe наблюдается увеличение в нижнем интервале (88–99 см) формы, связанной с сульфидами. В этих интервалах по данным рентгенофазового анализа, а также данных СЭМ, установлено увеличение содержания пирита.

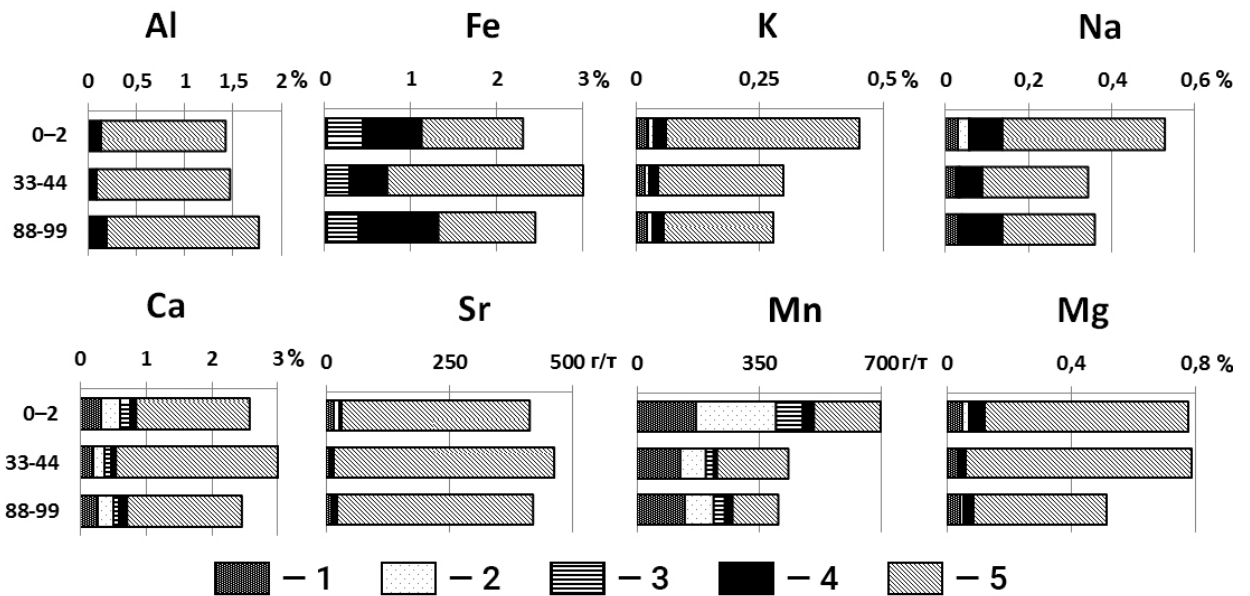


Рис. 5.22. Формы нахождения элементов из разных интервалов бескарбонатного сапропеля оз. Котокель. Легенда: см. рис. 5.19

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что важным отличием сапропелей озер юга Западной Сибири от сапропелей озер Прибайкалья является доминирование карбонатной формы для Ca, Sr, Mn и частично Mg. Все эти элементы в большей или меньшей степени входят в состав аутигенных карбонатов, образующихся в озерах юга Западной Сибири. В озерах Прибайкалья карбонатообразование не установлено, поэтому элементы группы кальция представлены преимущественно остаточной (твердой) формой —

данные элементы связаны с терригенной (аллохтонной) компонентой осадка, в основном с различными алюмосиликатами и слюдами.

*Особенности поведения Sr, Mn и Fe в карбонатных сапропелях.* Полученные данные по формам нахождения показали, что в карбонатных сапропелях Sr, Mn, отчасти Fe представлены формами, связанными с карбонатами. Вхождение Sr, Mn и Fe в состав карбонатов (помимо Mg) хорошо описано в литературе [Mitterer, 1972; Veizer, 1983; Ambatsian et al., 1997; Юдович и др., 1980; Юдович, 2011; Кузнецов, 2013 и др.]. Это объясняется различными факторами: близостью ионных радиусов (для Sr), с окислительно-восстановительным потенциалом среды (для Mn и Fe) и т.д.

Таблица 5.4. Содержание Mn в карбонатах из разных интервалов осадков озер юга Западной Сибири, полученные методом ЭПР. Валовые значения Mn получены методом ААС. Минеральные фазы Ca получены методом рентгенофазового анализа

Интервал, см	Содержание Mn в CaCO <sub>3</sub> , мг/кг	Валовые значения Mn, мг/кг	% Mn в CaCO <sub>3</sub> от общего Mn	Карбонаты, %	Отношения минеральных фаз Ca
Оз. Большие Тороки					
1–10	166	636	26,1	27,4	Mg-K > CaCO <sub>3</sub> >>> AP
52–54	91	683	13,3	29,5	Mg-K > CaCO <sub>3</sub> >>> AP
94–96	159	761	20,9	42,9	CaCO <sub>3</sub> > Mg-K >> AP
118–120	77	508	15,2	42,3	AP > CaCO <sub>3</sub> >> Mg-K
Оз. Иткуль					
2–4	256	799	32,0	29,4	CaCO <sub>3</sub> > Mg-K
35–40	422	774	54,5	20,7	CaCO <sub>3</sub> > Mg-K
95–100	189	834	22,7	37,6	CaCO <sub>3</sub> > AP > Mg-K
135–140	251	628	39,9	55,3	AP > Mg-K > CaCO <sub>3</sub>
Оз. Минзелинское					
0–5	128	390	32,8	52,6	CaCO <sub>3</sub>
70–75	64	428	15,0	61,0	CaCO <sub>3</sub>
140–145	68	450	15,1	65,3	CaCO <sub>3</sub>
350–355	47	742	6,3	58,7	CaCO <sub>3</sub> >> AP

Примечания: Mg-K — магнезиальный кальцит (среднее содержание Mg = 0,7%), AP — арагонит

Большое влияние на вхождение Mn и Fe в состав карбонатов оказывает окислительно-восстановительный потенциал среды, поскольку для замещения позиции Ca эти элементы должны быть в двухвалентном состоянии. В сильноокислительной обстановке, такой как поверхностная озерная вода, ионы Mn и Fe не могут входить в состав карбонатных фаз. Лишь по мере нарастания изоляции осадка от взаимодействия с поверхностным кислородом, происходит постепенное смещение потенциала в сторону восстановительных условий, что сопровождается обогащением карбонатов первоначально Mn, а затем Fe согласно [Ambatsian et al., 1997; Кузнецов, 2013].

Однако, для изученных озер юга Западной Сибири, уже в первых 5 см осадка наблюдаются восстановительные условия среды ( $E_h \leq 0$ ), в которых уже на начальных стадиях

карбонатообразования часть Mn (возможно и Fe) все же может входить в состав образующихся карбонатов. Стоит отметить, что щелочные воды, характерные для озер юга Западной Сибири, не благоприятны для миграции большинства металлов, которые осаждаются уже на стадии седиментогенеза в форме плохо растворимых карбонатов согласно [Перельман, 1982]. Данные по химическому составу поровых вод показали, что основной формой (до 90%) железа и марганца в верхних интервалах осадка являются формы: Fe (II) и Mn (II), поэтому они вполне могут заменять позиции Ca в седиментационных карбонатах. Определение содержания Mn в составе  $\text{CaCO}_3$  методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало, что, действительно, часть марганца входит в состав седиментационных карбонатов (табл. 5.4).

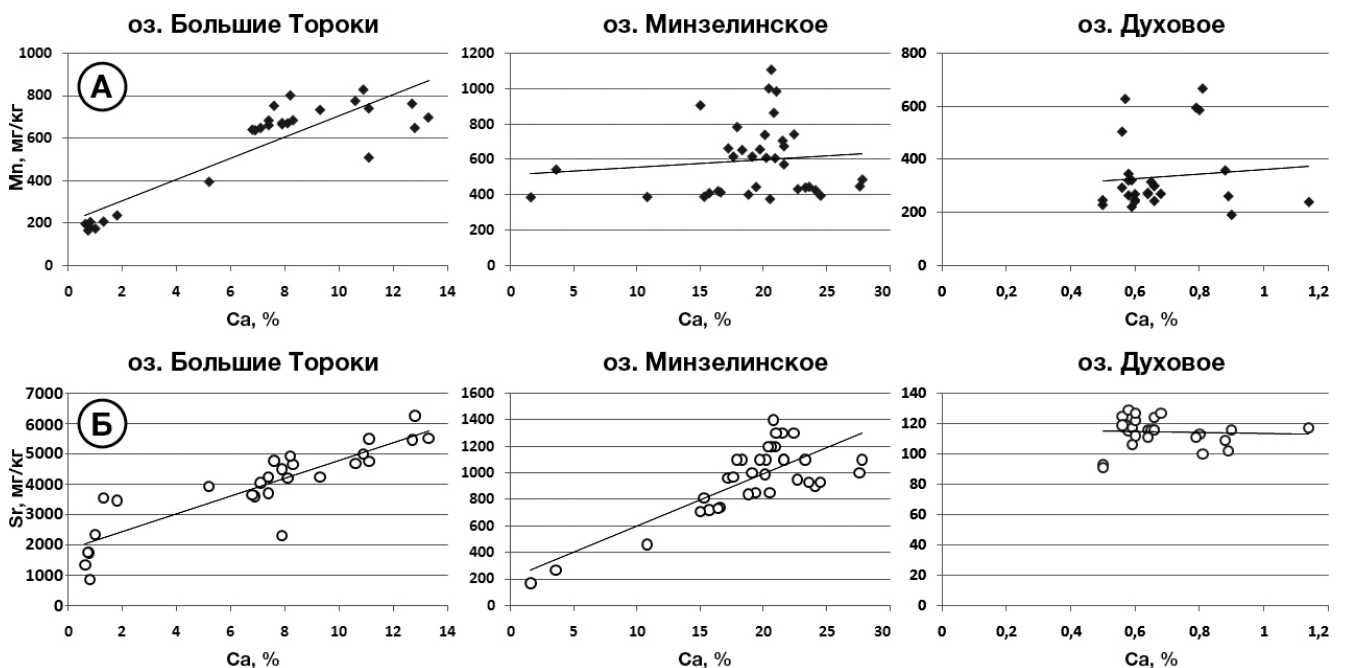


Рис. 5.23. Линейная зависимость концентраций Mn (А) и Sr (Б) от содержания Ca в разных типах сапропелей

Установлено, что в известковистых сапропелях озер Большие Тороки и Минзелинское в составе карбонатов содержится от 47 до 166 мг/кг Mn, что составляет 10–30% от валового содержания Mn в осадках. Данные рентгенофазового анализа показали отсутствие собственных минералов марганца в материале известковистых сапропелей. Горизонты сапропеля, в которых встречается арагонит, характеризуются меньшими значениями Mn в составе карбонатов, т.к. арагонит в отличие от кальцита, как правило, не содержит в своем составе Mn. Также, наблюдается хорошая линейная зависимость количественных значений Mn от концентраций Ca в карбонатных сапропелях озер юга Западной Сибири, которая не наблюдается в бескарбонатных сапропелях озер Восточного Прибайкалья (рис. 5.23 А).

Таким образом, марганец в осадках исследованных озер почти не образует собственных минералов, являясь одним из немногих элементов-примесей, связанных преимущественно с их



карбонатной частью. В известковистых сапропелях озер юга Западной Сибири Mn входит в состав седиментационных (автохтонных) карбонатов, осаждающихся хемогенным путем из озерных вод.

Железо в карбонатных и бескарбонатных сапропелях представлено преимущественно пиритом. Однако, в нижних интервалах некоторых сапропелей (оз. Большие Тороки и Котокель), там где количество  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах минимально, появляются и карбонаты железа, представленные сидеритом ( $\text{FeCO}_3$ ). Так, для Fe наблюдается появление его карбонатной формы к нижним интервалам известковистых сапропелей оз. Минзелинское (рис. 5.20), а в оз. Большие Тороки в нижних интервалах осадка появляется сидерит (рис. 5.2 III), что свидетельствует об обогащении карбонатов первоначально Mn, а затем Fe по глубине разрезов сапропелей.

Миграционные характеристики Sr в зоне гипергенеза определяются его сходством с Ca: у них довольно близкие ионные радиусы — соответственно 1,20 и 1,04 Å согласно [Юдович, 2011]. Вследствие этого, в кальцитах часто происходит изоструктурное замещение кальция стронцием. Поэтому основной формой нахождения в известковистых сапропелях озер юга Западной Сибири для стронция является карбонатная форма. Это подтверждает и хорошая линейная зависимость Sr от Ca — максимальные концентрации стронция соответствуют максимальным концентрациям кальция (рис. 5.23 Б). В бескарбонатных сапропелях прибайкальских озер такая зависимость не наблюдается.

Стоит отметить, что максимальные концентрации Sr соответствуют интервалам сапропеля с максимальным содержанием арагонита. Это хорошо видно на примере сапропеля оз. Большие Тороки, где в интервалах с большим скоплением раковин моллюсков установлены и аномально высокие (выше кларка) до 0,6% содержания Sr (рис. 5.18, 5.19). В этих же интервалах по данным рентгенофазового анализа установлено существенное доминирование арагонита над кальцитом. Такое обогащение арагонита Sr объясняется тем, что в кристаллической решетке ионы  $\text{Sr}^{2+}$  преимущественно занимают позиции с восьмерной координацией, поэтому арагониты, обладающие ромбической сингонией, в отличие от тригональных кальцитов, особенно обогащены (в среднем в 20–30 раз) стронцием согласно [Юдович, 2011; Кузнецов, 2013]. Данную закономерность подтверждают данные полученные нами из горизонтов карбонатных сапропелей озер юга Западной Сибири с высоким содержанием арагонита, где наблюдается обогащение осадка Sr примерно в 10 раз (в сравнении с другими интервалами), а если сравнивать эти значения с бескарбонатными сапропелями прибайкальских озер — то почти в 15 раз.

## Выводы

Зольная часть сапропелевых отложений исследованных озер юга Западной Сибири в основном представлена карбонатами хемогенной природы. Это низко- и высокомагнезиальные кальциты с примесью Sr и Mn. Также в материале осадка часто встречается арагонит, представленный раковинами моллюсков и микроскопических рачков остракод. Высокое содержание CaO и карбонатов является одной из основных геохимических особенностей, отличающих сапропели озер юга Западной Сибири от озер Прибайкалья. Для прибайкальских озер характерно полное отсутствие карбонатов в минеральном составе осадков. Можно заключить, что геохимической особенностью донных осадков малых озер юга Западной Сибири является высокое содержание Ca в составе карбонатов в отличие от сапропелевых отложений озер Прибайкалья.

В мелководных озерах юга Западной Сибири, густо заросших водной растительностью, в условиях интенсивного фотосинтеза, щелочных значениях pH и высоких концентрациях  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  происходит снижение концентраций углекислого газа и карбонатное равновесие смещается в сторону образования  $\text{CO}_3^{2-}$  из  $\text{HCO}_3^-$ . В результате увеличения содержания  $\text{CO}_3^{2-}$ , при незначительной величине произведения растворимости  $\text{CaCO}_3$ , в летнее время создаются условия для выпадения карбонатов: низко- и высокомагнезиального кальцита. Поэтому, в озерах юга Западной Сибири образуются известковистые сапропели ( $C_{\text{орг}}$  до 22%, CaO до 35%).

Дополнительным источником поступления карбонатов в сапропели является отмирающая водная растительность. Так, электронно-микроскопические исследования выявили внеклеточную кальцификацию у макрофита рдеста гребенчатого (*Potamogeton pectinatus*) из оз. Минзелинское. Кристаллы  $\text{CaCO}_3$  с примесью Mg и Sr формируются на поверхности рдеста в виде корок, которые покрывают «панцирем» растительный субстрат. По своему составу карбонатная корка на растениях неоднородна: темные области представлены Mg-кальцитом, а светлые пятна — низко Mg-кальцитом с повышенным содержанием Sr. В оз. Большие Тороки в макрофите урути сибирской (*Myriophyllum sibiricum*) между клеточных стенок по определенным направлениям отлагаются агрегаты кальцита в виде одноразмерных (10 мкм) сферолитов, которые содержат незначительную (менее 1 масс. %) примесь Mg и Sr.

Высокие содержания карбонатов в сапропелях озер юга Западной Сибири определяют геохимию ряда элементов, таких как Sr, Mg, отчасти Mn, распределение которых совпадает с распределением Ca. В бескарбонатных сапропелях озер Прибайкалья распределение этих элементов иное и совпадает с распределением элементов, отвечающих за терригенную компоненту осадка, в частности Al и Fe. Горизонты сапропелей с высоким содержанием Mg-кальцита характеризуются повышенным содержанием карбонатной формы Mg, а интервалы

сапропелей с высоким содержанием Sr (и доминированием карбонатной формы Sr) характеризуются большим количеством остатков раковин, состоящих из арагонита, который обычно очень богат этим элементом.

Геохимической особенностью бескарбонатных сапропелей прибайкальских озер является накопление биогенного Si в зольной части сапропеля в составе створок диатомовых водорослей. Планктоногенные сапропели, в целом, обогащены биогенным кремнием в отличие от макрофитогенных сапропелей, где весь Si представлен терригенной компонентой. В планктоногенном сапропеле оз. Котокель почти половина валового Si приходится на биогенный кремнезем в составе створок диатомовых водорослей. Распределение численности диатомовых водорослей по разрезу сапропеля оз. Котокель хорошо совпадает с распределением биогенного Si. Данные по составу поровых вод планктоногенного сапропеля этого озера показывают, что они на порядок богаче растворенным Si в отличие от поровых вод макрофитогенных сапропелей. Высокие концентрации кремния в поровых водах оз. Котокель определяются, по-видимому, растворением створок диатомовых водорослей вследствие понижения значений pH по глубине разреза.

Установлены повышенные значения Cu и Zn в верхних интервалах всех типов сапропелей, что связано с поступлением этих элементов в составе живого вещества в осадок и, как следствие, — накопление в верхних горизонтах сапропелевых отложений. В минеральном осадке оз. Иткуль, обедненного органическим веществом, не установлено повышенных концентраций Cu и Zn в верхних интервалах осадка. Понижение значений меди и цинка в нижних горизонтах сапропелевых отложений связано с выщелачиванием этих элементов из органического вещества твердой фазы в поровую воду.

## Глава 6. Аутигенное минералообразование в раннем диагенезе озерных сапропелей

### 6.1. Особенности распределения и формы нахождения Fe в сапропелях

*Минералы Fe в сапропелях. Пирит.* В сапропелевых осадках исследуемых озер методом рентгеноструктурного анализа установлено, что среди минералов железа наиболее распространены сульфиды (пирит), реже встречаются окислы (гётит) и сульфаты (ярозит), и еще реже фосфаты (вивианит-?) и карбонаты (сидерит).

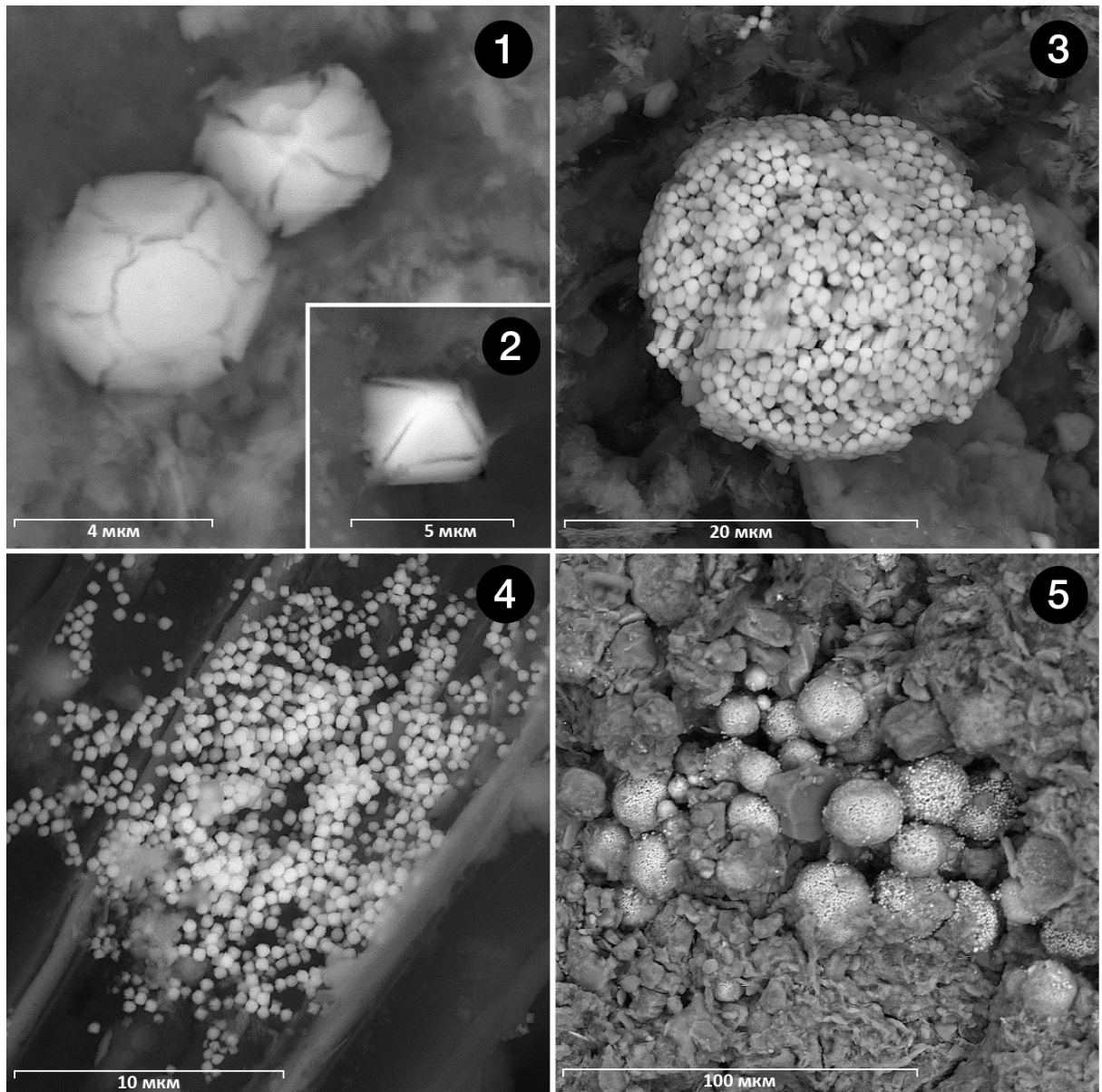


Рис. 6.1. Кристаллы и фрамбоиды пирита из разных интервалов оз. Большие Тороки: 0–2 см (1), 60–62 см (2) 125–126 см (3,4) и 140–150 см (5). Здесь и далее фото: электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

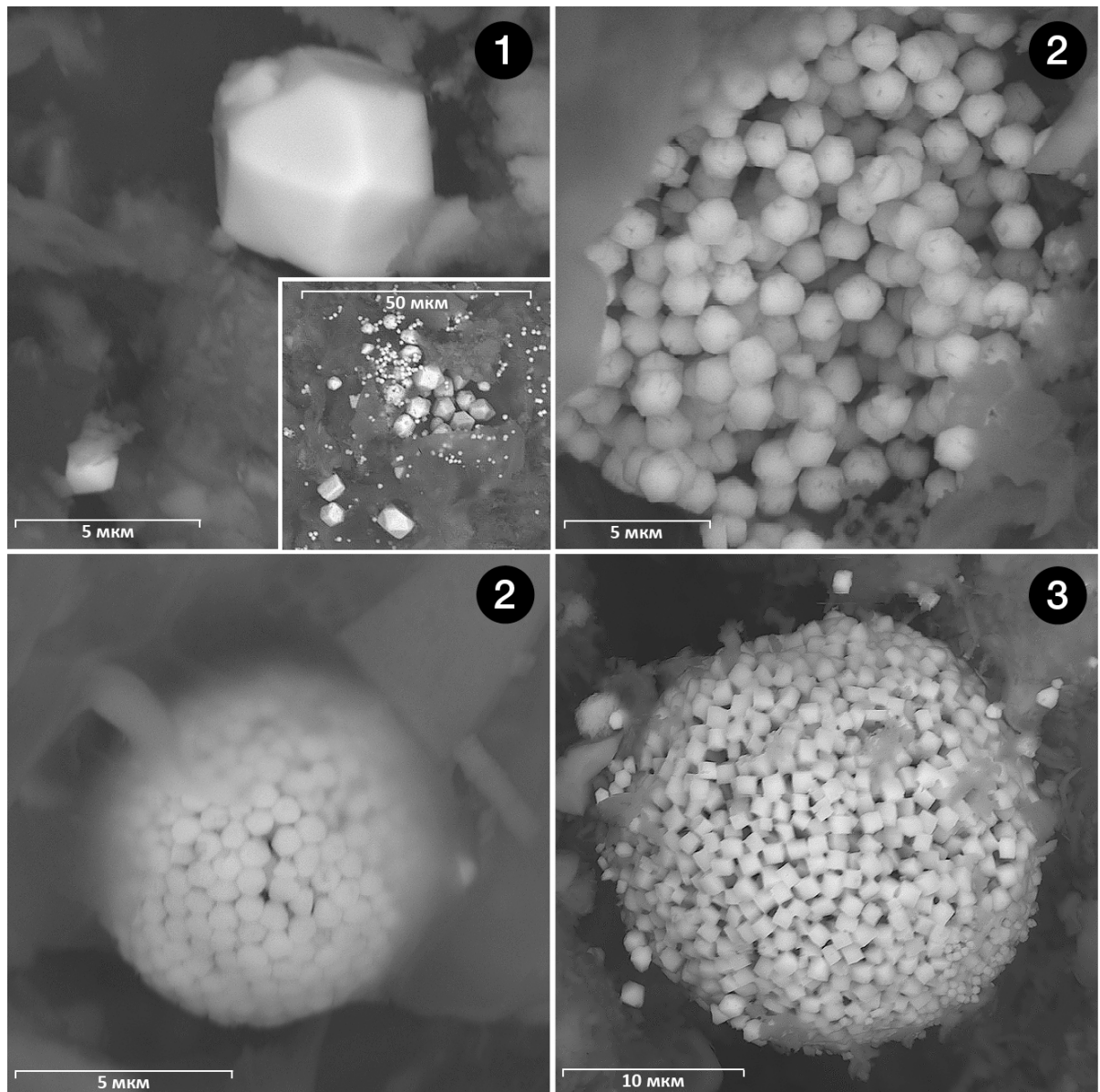


Рис. 6.2. Кристаллы и фрамбоиды пирита из разных интервалов оз. Котокель: 28 см (1), 40 см (2,3) и 230 см (3)

Пирит — наиболее распространенный аутигенный диагенетический минерал сапропелей изученных водоемов (рис. 6.1, 6.2), содержание которого, по результатам пересчета на восстановленную серу, варьирует от 0,2 до 2,3 вес. % при допущении, что вся сера связана в  $\text{FeS}_2$ . Пирит в озерных осадках чаще всего представлен фрамбоидами — сферическими или овальными агрегатами размером от 10 до 30 мкм (преобладающий размер 20 мкм), которые сложены микрокристаллами пирита размерностью, не превышающей  $\sim 1$  мкм, как в озерах Большие Тороки (горизонт 120–125 см и 140–150 см, рис. 6.1) и Котокель (горизонт 40 см, рис. 6.2). Помимо фрамбоидов в осадках обнаружены отдельные микрокристаллы пирита, например в оз. Большие Тороки (горизонт 0–2 см, рис. 6.1), а также россыпи кристаллов, которые, по-видимому, когда-то слагали фрамбоиды, ныне разрушенные. Кристаллы пирита представлены либо одиночными формами, либо образуют скопления, в которых насчитывается

от 2 до 10 и более кристаллов. Большая часть кристаллов представлена октаэдрами, размер которых составляет около 2–3 мкм, но может достигать и до 5–7 мкм. Очень часто все морфологические типы пирита (отдельные кристаллы и фрамбоиды) приурочены к сохранившимся в исследованных озерных осадках растительным остаткам или рассеяны в органическом матриксе. Установлено, что самые большие скопления фрамбоидального пирита сосредоточены в нижних высокозольных интервалах осадка с содержанием  $C_{\text{орг}}$  менее 10%. В минеральном осадке оз. Иткуль также по всему разрезу было установлено присутствие фрамбоидов пирита, в верхних 10 см осадка пирит был представлен одиночными кристаллами. Почти все скопления пирита в минеральном осадке оз. Иткуль были приурочены к растительным остаткам, либо к обломкам раковин моллюсков.

О биогенном происхождении фрамбоидального пирита можно говорить достаточно уверенно согласно [Астафьева и др., 2005; Kohn et al., 1998 и др.]. Образование фрамбоидальных структур связано с бактериальной переработкой и последующей минерализацией органического вещества [Folk, 2005]. Участие органики и продуктов ее разложения в образовании фрамбоидов пирита имеет очень важное значение [Farrand, 1970].

Интересен факт образования в оз. Духовое отдельных кристаллов пирита в гладких сферических капсулах — цистах золотистых водорослей (*Chrysophyceae*). Пирит по всему разрезу сапропеля отмечен только внутри цист в виде одиночных кристаллов или скоплений из 2–6 кристаллов (рис. 6.3). Кристаллы крупные, имеют размерность до 5–7 мкм. В нижних интервалах (170–180 см) цисты водорослей разрушаются, и кристаллы пирита встречается свободно в материале сапропеля. Такие кристаллы имеют хорошо выраженные следы разрушения и растворения, вероятно, это следы деятельности микроорганизмов. Возможно, что цисты водорослей являются благоприятной средой (например, содержат легкодоступную органику) для развития сульфатредуцирующих бактерий. Ниже горизонта 200 см в подстилающих сапропель глинистых илах ( $C_{\text{орг}}$  9,6%) появляются большие скопления (более 40 в группе) фрамбоидов пирита размерностью до 30 мкм. Стоит отметить, что по данным СЭМ в интервале 0–180 см в материале сапропеля оз. Духовое встречаются фосфаты и сульфаты (возможно, гидротроилит  $\text{FeS} \times n\text{H}_2\text{O}$ ) железа размерностью до 30 мкм.

В оз. Очки по всему 4,5-метровому разрезу сапропелевых осадков пирит обнаружен не был. Это обусловлено тем, что воды озера, сопряженного с верховым болотом Выдринское, имеют слабокислую среду (pH 5,4) и содержат в среднем 8,3 мг/л растворенного  $C_{\text{орг}}$ . Вероятнее всего в кислых условиях среды и в присутствии гумусовых веществ в воде оз. Очки все железо связано с органическими лигандами и образует устойчивые металлорганические комплексы, а реакционноспособных форм Fe (II) практически нет. Вследствие этого не возможен и процесс сульфидообразования. По данным [Холодов, 2006] такие формы нахождения железа обычно

оказываются стабильно устойчивыми на протяжении всей стадии микробиологической сульфатредукции и слабо реагирует на воздействие образующегося  $H_2S$  и выделяют реакционноспособное железо Fe (II) значительно позднее главного этапа сульфидообразования.

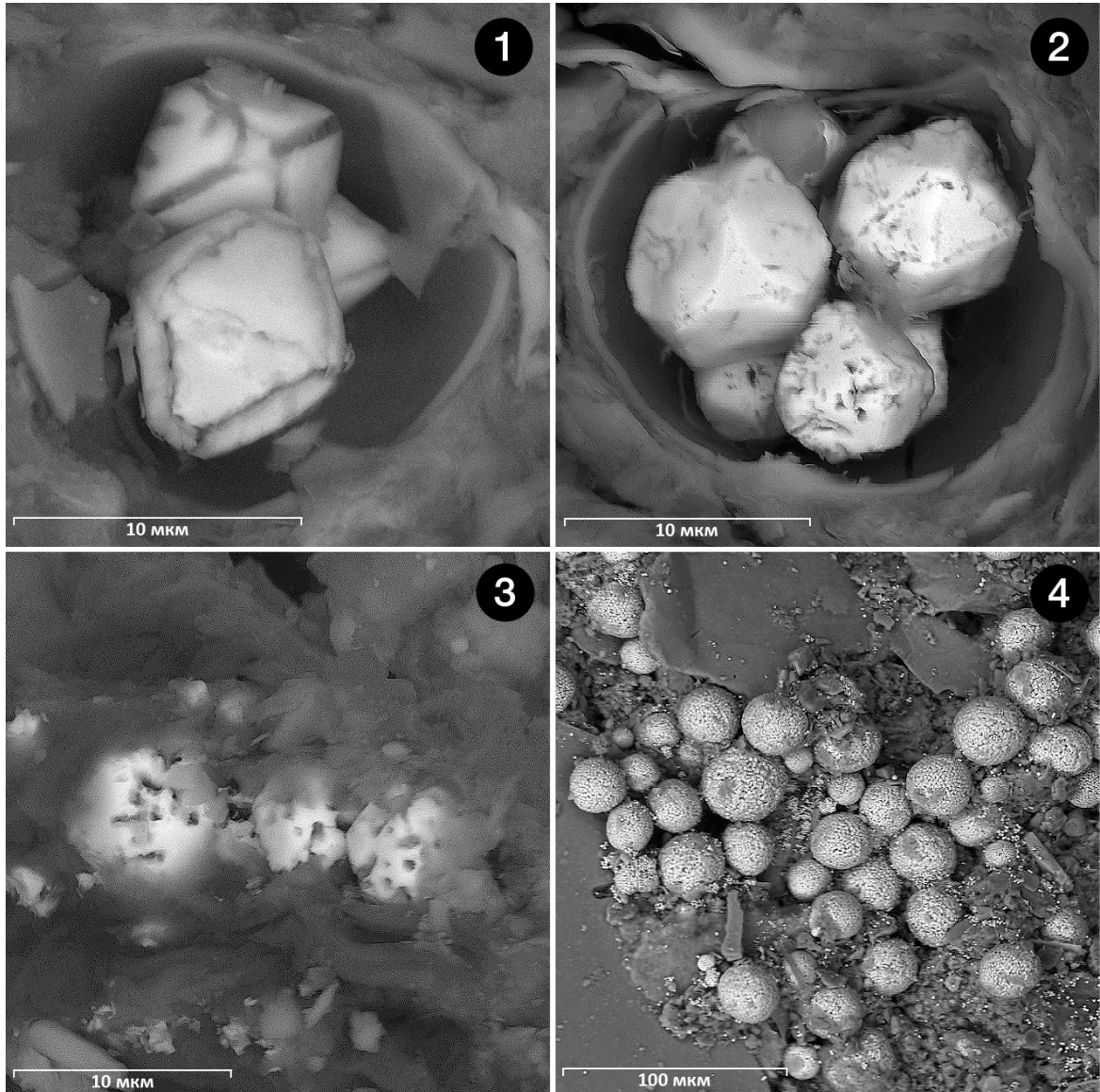


Рис. 6.3. Кристаллы пирита в цистах водорослей и фрамбонды пирита в материале сапропеля оз. Духовое: 135 см (1,2), 180–185 см (3) и 200–205 см (4)

Предположение о том, что все Fe связано с органическими лигандами подтверждается результатами по исследованию форм нахождения железа в поверхностных водах оз. Очки [Леонова и др., 2015]. В слабокислых поверхностных водах оз. Очки могут сохраняться только фульвокислоты, так как гуминовые кислоты нерастворимы в данных условиях. Для Fe существуют необходимые термодинамические данные по образованию фульватов, которые и были использованы для расчета металлоорганических форм железа, с использованием программного комплекса «Селектор-С». Расчеты показали, что железо в водах оз. Очки



преобладает в виде фульватов ( $\text{Fe-Fulvate}^0 = 51,69\%$ ) и гидроксидных комплексов  $\text{Fe(III)}$  ( $\text{Fe(OH)}_2^+ = 45,64\%$ ,  $\text{FeOH}^{2+} = 2,28\%$  и  $\text{Fe(OH)}_3^0 = 0,36\%$ ). Гидратированных катионных форм железа очень мало:  $\text{Fe}^{3+} = 0,01\%$ .

Возможно также, что в таких кислых условиях среды развитие сульфатредуцирующих микроорганизмов затруднено. Это утверждает, в частности, И.И. Волков в своей работе [Волков, 1984], что для жизнедеятельности этих организмов благоприятны величины pH, близкие к нейтральным. По данным [Postgate, 1968] оптимальные значения pH для развития сульфатредуцирующих микроорганизмов составляют от 6,3 до 8,6. Более кислая среда угнетает развитие бактерий.

*Формы нахождения железа в осадках.* В донных осадках исследованных озер валовое содержание железа ( $\text{Fe}_{\text{вал}}$ ) в среднем составляет 0,5–4,5% (рис. 6.4 А). Установлено, что в осадках озер юга Западной Сибири, представленных макрофитогенными сапропелями, содержание  $\text{Fe}_{\text{вал}}$  более низкое (0,6–1,4%), чем в планктоногенных сапропелях озер Прибайкалья (2,1–4,5%). Особняком стоит оз. Очки, в низкозольном сапропеле которого содержание  $\text{Fe}_{\text{вал}}$  самое низкое и составляет в среднем 0,5–0,7%.

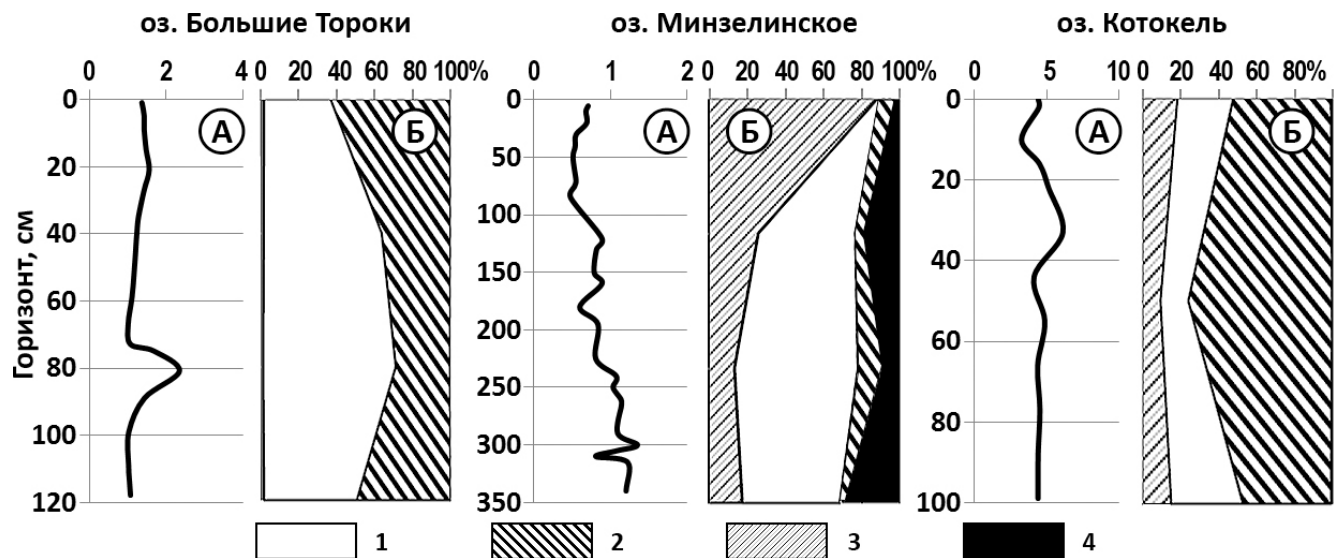


Рис. 6.4. Общее содержание (А) и доля различных форм железа (Б) в озерных осадках, %. Формы нахождения Fe: 1. сульфидная, 2. алюмосиликатная (обломочная), 3. связанная с оксидами, гидроксидами и 4. карбонатами

В макрофитогенном сапропеле оз. Большие Тороки основными формами железа являются сульфидная, доля которой возрастает по глубине разреза с 35 до 64%, и форма, связанная с алюмосиликатами, которая в среднем составляет 62% (рис. 6.4 Б). Форма железа, связанная с оксидами и гидроксидами практически отсутствует.

В макрофитогенном высококальциевом сапропеле оз. Минзелинского ( $\text{CaO} = 30,5\%$ ) выявлена карбонатная форма железа, доля которой возрастает к нижним интервалам от 3 до



29%. В верхних 5 см осадка почти все железо (88%) связано с оксидами и гидроксидами, здесь же было установлено наличие гётита  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Ниже по разрезу доля данной формы Fe существенно снижается. Сульфидная форма железа начинает преобладать к нижним интервалам осадка (51–65%), при этом она практически отсутствует в верхнем интервале. Доля железа, связанного с алюмосиликатами, по всему разрезу минимальна (3–12%).

В планктоногенном сапропеле оз. Котокель основной формой железа (до 76%) является форма, связанная с алюмосиликатами. Доля этой формы железа является самой большой (в %) среди всех исследованных озер. Форма Fe, связанная с сульфидами (до 30%), выявлена уже в верхних интервалах осадка и возрастает по глубине разреза. Небольшая часть железа (9–18%) приходится на форму, связанную с оксидами и гидроксидами.

Таким образом, в осадках исследованных озер, за исключением оз. Очки, установлено присутствие сульфидной формы железа (пирита), характерной для большинства современных восстановленных осадков, что согласуется с литературными данными [Геохимия диагенеза..., 1980; Волков, 1984; Гурский, 2007; Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2011 и др.]. Содержание пирита по данным рентгеноструктурного анализа и СЭМ (количество и размеры фрамбоидов) в изученных осадках увеличивается к нижним интервалам в разрезе. В макрофитогенных сапропелях озер юга Западной Сибири содержание сульфидной формы Fe выше, чем в планктоногенных сапропелях озер Прибайкалья, что может свидетельствовать о более интенсивных процессах сульфатредукции в осадках западносибирских водоемов.

## **6.2. Особенности бактериальной сульфатредукции в сапропелях малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья**

Впервые для малых озер исследуемых регионов на примере длинных ненарушенных кернов бурения (1,8–4,0 м) показаны некоторые особенности механизмов бактериальной сульфатредукции, формы серы в осадках, а также распределение в поровых водах  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  на ранней стадии диагенетического преобразования органогенных отложений.

*Поведение  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах. Распределение сульфатредуцирующих бактерий.* Установлено увеличение концентраций железа в поровых водах всех исследованных озер на фоне уменьшения концентраций ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 6.5, 6.6). Увеличение концентраций железа в поровых водах осадка есть результат смены окислительных условий среды восстановительными. В процессе окисления органического вещества в диагенезе происходит потребление кислорода и, как следствие, снижение значений Eh, при которых нерастворимая

форма Fe (III), восстанавливаясь, переходит в растворимую форму Fe (II) и накапливается в жидкой фазе осадка (в поровых водах).

Снижение концентраций железа в поровых водах нижних интервалов осадка объясняется образованием нерастворимых форм железа вследствие активных процессов бактериальной сульфатредукции, которая сопровождается образованием пирита. Такое снижение  $Fe^{2+}$  в поровых водах идет совместно со снижением концентраций сульфат-ионов. В интервалах, где наблюдается снижение концентраций  $Fe^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , установлены большие скопления фрамбоидального пирита, а также повышение численности сульфатредуцирующих бактерий и валовых содержаний S в твердой фазе осадка.

Установлена разная интенсивность бактериальной сульфатредукции в разных типах сапропелей. Макрофитогенные сапропели характеризуются более интенсивной сульфатредукцией в сравнении с планктоногенными сапропелями (в оз. Очки сульфатредукция вообще не установлена). Особенно хорошо это прослеживается на примере макрофитогенного сапропеля оз. Большие Тороки, в котором процессы сульфатредукции протекают интенсивно, и планктоногенного сапропеля оз. Духовое (рис. 6.5), для которого, напротив, процессы сульфатредукции протекают очень медленно.

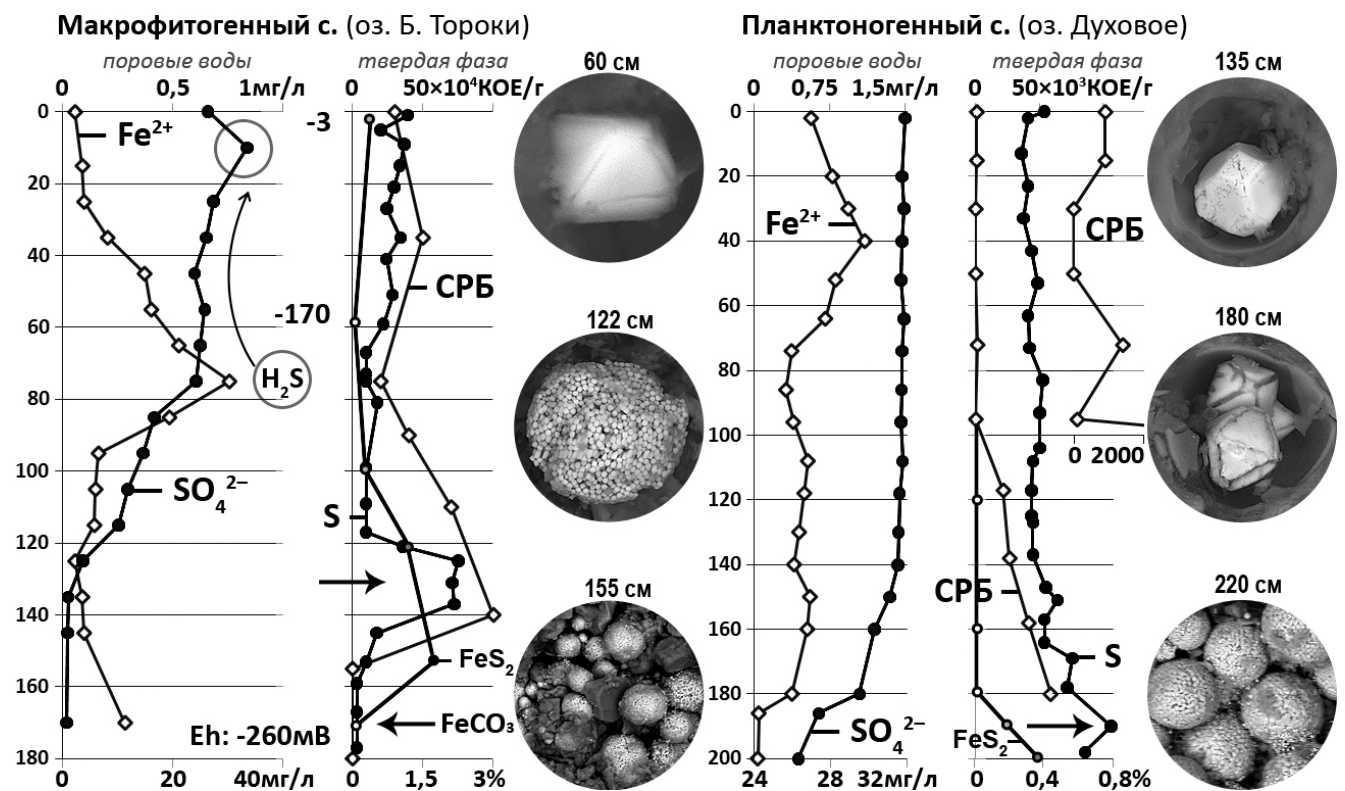


Рис. 6.5. Распределение в поровых водах донных отложений озер Большие Тороки и Духовое — Eh,  $Fe^{2+}$  (мг/л),  $SO_4^{2-}$  (мг/л), в твердой фазе осадка — сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) в колониеобразующих единицах на грамм (КОЕ/г) и S (%). Содержание пирита определено полуколичественным методом рентгеноструктурного анализа: пирит не обнаружен (○), следы (●), мало (●) много (●).  $H_2S$  — запах сероводорода присутствовал при вскрытии керна в интервале 80–100 см

В сапротеле оз. Большие Тороки установлена самая интенсивная сульфатредукция с образованием свободного сероводорода, часть которого (не успевая связаться с  $\text{Fe}^{2+}$ ) поступает в верхние интервалы осадка, где окисляется на редокс-границе опять до сульфатов, повышая, тем самым, здесь их концентрацию (рис. 6.5).

Суть процесса сульфатредукции хорошо отражается на примере нижних интервалов сапротеля оз. Большие Тороки (122–140 см), где экстремальное возрастание содержания серы совпадает с ростом численности сульфатредуцирующих бактерий и высокими содержаниями сульфидов железа (пирита) в осадке на фоне резкого снижения концентраций  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах (рис. 6.5). Интенсивное образование  $\text{H}_2\text{S}$ , в процессе сульфатредукции, который не успевает связаться с  $\text{Fe}^{2+}$ , способствует его диффузии к верхним интервалам осадка, где он окисляется, повышая тем самым концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах верхних горизонтов осадка в сравнении с наддонной водой.

Когда весь сульфат-ион поровых вод израсходован, образование пирита прекращается, и железо вновь накапливается в поровых водах, что хорошо видно в нижних интервалах осадка. При достаточных концентрациях гидрокарбонат-иона (732 мг/л) и при наличии  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах здесь становится возможным образование сидерита, который был установлен методом рентгеноструктурного анализа.

В сапротелевых осадках оз. Духовое (рис. 6.5), где сульфатредукция идет достаточно вяло, в поровых водах накапливается  $\text{Fe}^{2+}$ , а концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах практически не изменяется и содержание сопоставимо  $\text{SO}_4^{2-}$  с таковым в поверхностных водах, которые являются основным источником сульфатов. И только к нижним интервалам осадка, где численность сульфатредуцирующих бактерий возрастает, концентрации растворенного железа и сульфатного иона в поровых водах начинают уменьшаться, а в твердой фазе осадка появляются большие скопления фрамбоидального пирита, который выше по разрезу обнаружен не был (только кристаллы  $\text{FeS}_2$  в цистах водорослей).

В осадках с невысоким содержанием сульфатного иона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) бактериальная сульфатредукция идет по иному сценарию (рис. 6.6). Так, в распределении  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах оз. Котокель с невысоким содержанием сульфатного иона (~4 мг/л) наблюдается следующая особенность — высокие концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах установлены в верхних и нижних интервалах осадка по сравнению с более низкими концентрациями таковых центральной части разреза. Падение концентраций  $\text{Fe}^{2+}$  (а также  $\text{SO}_4^{2-}$ ) в центральной части разреза маркирует начало активного процесса сульфатредукции, при котором  $\text{SO}_4^{2-}$  восстанавливается до  $\text{H}_2\text{S}$  и связывается с  $\text{Fe}^{2+}$  с образованием пирита. Ниже по разрезу концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах опять возрастают, что связано с расходом всего сульфатного иона в процессе деятельности сульфатредуцирующих бактерий на образование сероводорода. В отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$

и в условиях низких значений Eh наблюдается накопление  $\text{Fe}^{2+}$  (без образования пирита) в поровых водах в нижних интервалах осадка (3–4 м). Здесь, по данным рентгеноструктурного анализа, пирит встречается на уровне следов, а еще ниже по разрезу пропадает полностью. По данным СЭМ в интервалах разреза осадка глубже 4 м (там, где исчезает пирит) и на глубине 12 м установлено присутствие сидерита. По-видимому, в условиях отсутствия сульфатредукции,  $\text{H}_2\text{S}$  и активной деструкции ОВ, сопровождающейся увеличением содержания  $\text{HCO}_3^-$  до 100 мг/л и при высокой концентрации в поровых водах  $\text{Fe}^{2+}$  (до 2,5 мг/л) становится возможным образование карбонатов железа  $\text{FeCO}_3$ .

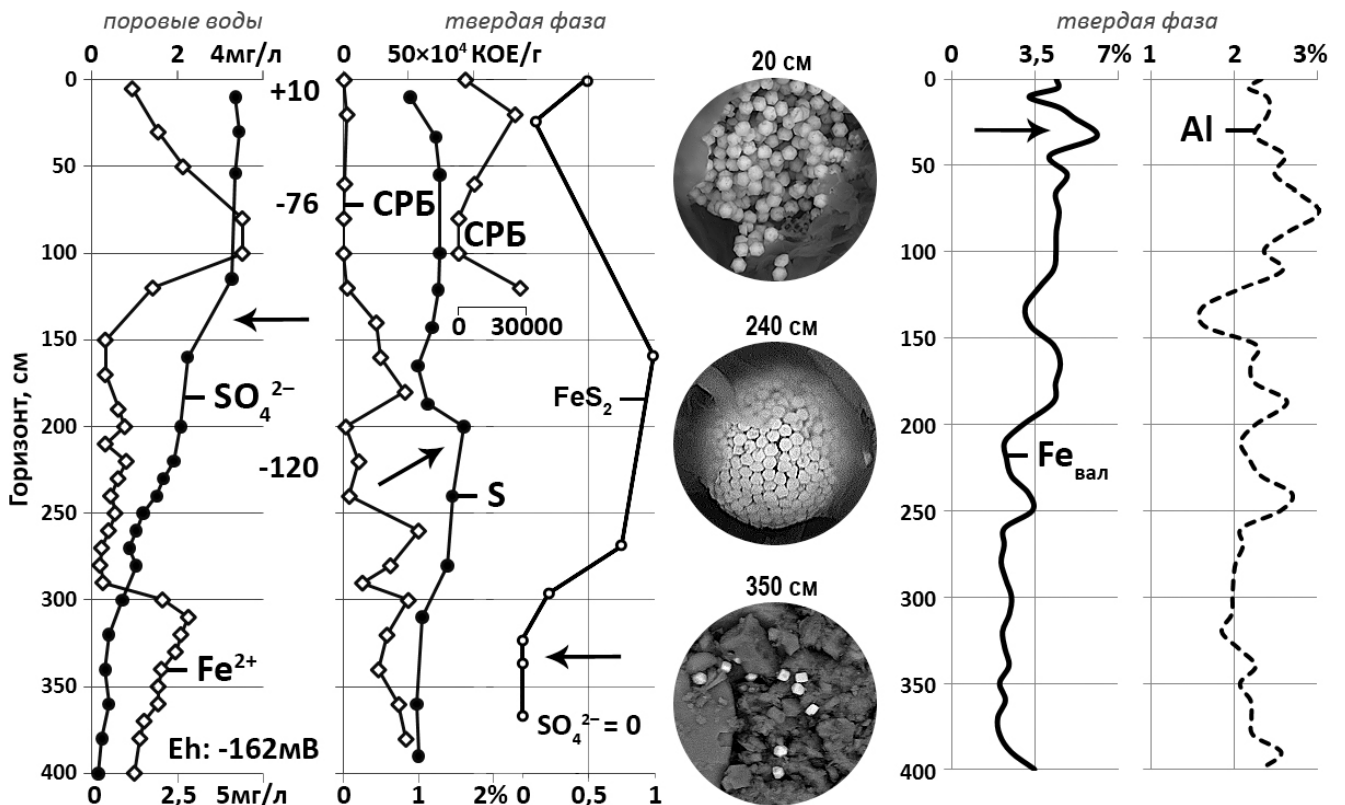


Рис. 6.6. Распределение в поровых водах донных отложений оз. Котокель — Eh,  $\text{Fe}^{2+}$  (мг/л),  $\text{SO}_4^{2-}$  (мг/л), в твердой фазе осадка — сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) в колониеобразующих единицах на грамм (КОЕ/г) и S (%). Содержание пирита определено полуколичественным методом рентгеноструктурного анализа, на шкале (условно): пирит не обнаружен (0), следы (0,5), мало (0,75) много (1)

В верхних интервалах осадка наблюдаются схожие процессы — в отсутствие достаточного количества связующих лигандов ( $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{S}^0$ ) и ввиду высокой обводнённости сапропеля восстановленное железо диффундирует к вышележащим слоям и накапливается в поровых водах. При контакте восстановленного железа с кислородом озерной воды происходит его окисление, что вызывает пополнение окисленными соединениями Fe поверхностных слоев осадка (на что косвенно указывает повышение в верхних интервалах осадка валового Fe) и резкое уменьшение  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах на границе вода–осадок (рис. 6.6).

В целом, как для пресноводных водоемов Западной Сибири, так и Прибайкалья, бактериальная сульфатредукция идет менее интенсивно, чем в морях и океанах, т.к. в воде пресноводных озер мало  $\text{SO}_4^{2-}$ . Известно, что для осадков пресноводных водоемов характерны процессы образования карбонатов железа, в то время как образование пирита часто идет менее интенсивно. Что отражено в ряде литературных источников по данной тематике [Trudinger et al, 1972; Berner, 1984; Логвиненко, 1980; Волков, 1984; Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2011], согласно которым основной особенностью пресноводного диагенеза континентальных водоемов (и сульфатредукции в них) является малое количество  $\text{SO}_4^{2-}$ , что обуславливает выделение такого диагенеза в особый бессульфатный диагенез.

*Формы серы.* Полученные данные по формам серы в осадках озер Котокель и Духовое показали, что в горизонтах с активной сульфатредукцией доминирует S (II), т.е. сера в составе  $\text{H}_2\text{S}$ . Так, в оз. Духовое в верхних интервалах сапропеля, там, где сульфатредукция не установлена, доминирующей формой серы является S (VI), т.е. сера в составе сульфатов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), которая составляет до 60–98% от валовой серы (рис. 6.7). Максимальные содержания S (VI), до 98% от валовой серы, установлены в верхних 2 см осадка. Ниже по разрезу содержания S (VI) снижаются до 60–80% от содержания валовой S. Минимальные значения (20–30%) S (VI) были установлены в интервале 180–200 см на участке активной сульфатредукции, здесь доминировала S (II).

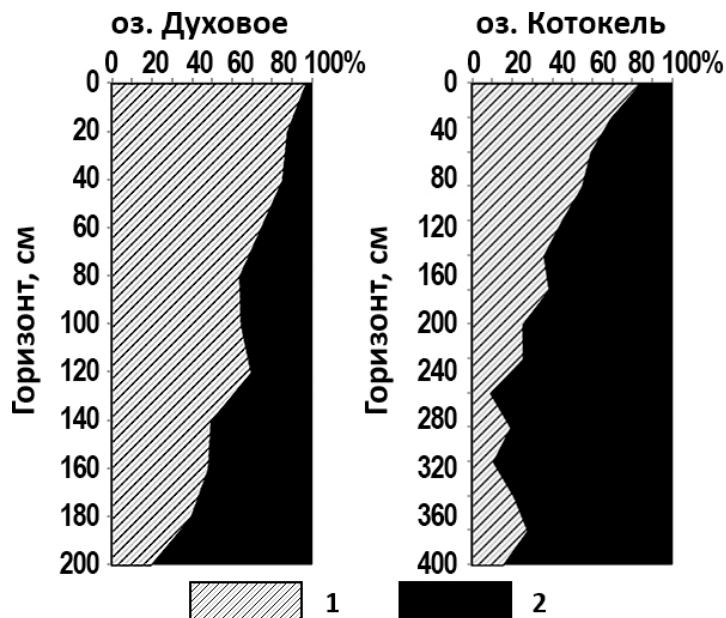


Рис. 6.7. Распределение форм серы в вертикальных разрезах осадков озер Духовое и Котокель: 1. S (VI), 2. S (II)

В оз. Котокель наблюдалась сходная картина. Доминирующая форма S (II) выявлена в интервалах осадка с активной сульфатредукцией (ниже 100 см по разрезу). Самые высокие значения S (VI) выявлены, напротив, преимущественно в верхних интервалах сапропеля.

Однако, интервал 20–40 см характеризовался повышением S (II) до 50% от валовой S. В этом интервале методом СЭМ были обнаружены фрамбоиды пирита.

*Интенсивность сульфатредукции.* Хорошо известно [Геохимия диагенеза., 1980; Волков, 1984; Кокрятская и др., 2012; Титова, Кокрятская, 2014 и др.], что основой процесса, приводящей к образованию всех промежуточных и конечных соединений серы в современных донных осадках, является микробиологическое восстановление сульфатов группой анаэробных микроорганизмов — сульфатредуцирующих бактерий. В исследованных нами озерах сибирского региона наиболее интенсивно сульфатредукция протекает в нижних интервалах осадка, менее интенсивно — в самых верхних горизонтах. При бактериальном восстановлении сульфатов в поровых водах выявлено одновременное понижение концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  и величин Eh, рост восстановленных форм серы. Малое количество сульфатов в озерных водах является сдерживающим фактором развития процессов сульфатредукции, а основным источником сульфатов являются поровые воды, пронизывающие осадки. В свою очередь, большую часть  $\text{SO}_4^{2-}$  поровые воды наследуют из наддонных вод. Поэтому, количество  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах верхних интервалов осадка практически равно количеству  $\text{SO}_4^{2-}$  в озерной воде (табл. 6.1).

Таблица. 6.1. Сравнение содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  (мг/л) в наддонных и поровых водах из горизонта осадка (0–5 см) на примере сапрпелей озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья

Содержания $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	Оз. Большие Тороки	Оз. Котокель	Оз. Духовое
Поверхностные воды	26,8	4,2	31,5
Осадок, 0–5 см	27,3*	4,2	31,5

Примечание. \* — незначительное увеличение  $\text{SO}_4^{2-}$  в поверхностных водах оз. Большие Тороки является следствием динамического максимума сульфатов — окисление  $\text{H}_2\text{S}$  на границе раздела фаз «вода–осадок»

Установлено увеличение концентраций сульфат-иона в поровых водах верхних интервалов осадка оз. Большие Тороки в сравнении с поверхностной (озерной) водой. Это обусловлено тем, что в диагенезе в процессе сульфатредукции выделяется значительное количество  $\text{H}_2\text{S}$ , который в результате диффузионного перераспределения поступает в верхние интервалы осадка из нижележащих горизонтов. В верхних слоях восстановленных осадков значительная часть сульфидов вновь окисляется тионовыми или серными бактериями до сульфата. Вследствие этого в верхней части зоны восстановленных осадков возникает так называемый *динамический максимум сульфата*, согласно [Волков, 1984], в котором концентрации сульфата в поровых водах становятся более высокими, чем в наддонной воде (табл. 6.1, рис. 6.5). Такой динамический максимум сульфатов, установленный только в поровых водах осадка оз. Большие Тороки, может косвенно свидетельствовать о том, что интенсивность процессов сульфатредукции в данном озере самая высокая.

Интенсивность бактериальной сульфатредукции в сапропелях разных озер существенно отличается. Особенно хорошо это заметно при сравнении сульфатредукции в сапропелях озер Большие Тороки и Духовое (рис. 6.5), где в последнем, при схожих содержаниях сульфатов в поровых водах, сульфатредукция идет вяло. Интенсивность сульфатредукции определится рядом факторов: количеством сульфат-иона в поровых водах, численностью сульфатредуцирующих бактерий и т.д., однако еще одним немаловажным фактором является степень доступности органического вещества (степень минерализации, наличие липидов и т.д.).

*Зависимость интенсивности сульфатредукции от степени минерализации органического вещества.* По глубине разрезов сапропелевых осадков всех исследованных озер, за исключением оз. Очки, установлено увеличение числа и размеров фрамбоидов в нижних высокозольных интервалах осадка, где органическое вещество претерпевает максимальную деградацию и минерализацию, что косвенно отражает усиление интенсивности сульфатредукции вниз по разрезу (табл. 6.2). Невысокое содержание органического вещества в этих интервалах способствуют более полной его переработке микроорганизмами. Особенно много фрамбоидального пирита обнаружено в подстилающих сапропели глинистых горизонтах, где выявлены большие скопления крупных (до 10 мкм) фрамбоидов пирита и максимальная численность сульфатредуцирующих бактерий.

Таблица 6.2. Зависимость интенсивности сульфатредукции от степени деструкции ОВ

Глубина, см	ОВ, %	Степень деструкции ОВ			Интенсивность сульфатредукции		
		$S_{орг}$ , % от ОВ	$N_{орг}$ , % от ОВ	C/N	$S_{вал}$ , %	$SO_4^{2-}$ , мг/л	СРБ, КОЕ/г $\times 10^5$
Макрофитогенный сапропель							
Оз. Большие Тороки							
0–5	48,1	48,2	4,0	11,9	0,6	27,3	3,5
30–35	44,6	50,3	3,9	12,9	0,7	27,0	5,0
115–120	41,9	48,3	3,2	15,2	2,3	10,5	7,0
135–140	39,8	45,9	3,1	14,8	2,2	1,1	10,0
Планктоногенный сапропель							
Оз. Духовое							
0–5	67,8	51,4	4,8	10,8	0,7	31,6	0,009
70–80	70,8	53,1	4,6	11,5	0,7	30,9	0,014
110–115	73,5	54,2	4,3	12,6	1,1	30,4	0,218
150–158	75,7	54,9	4,2	13,1	0,9	25,3	0,418
175–180	74,0	54,2	4,0	13,6	1,3	22,1	0,589
190–200	37,4	44,3	3,1	14,3	0,9	13,6	Не определяли
220–225	33,6	31,9	1,6	19,9	0,8	7,0	
Оз. Котокель							
0–5	64,7	49,3	Не определяли			4,2	0,3
115–120	57,1	48,1				4,1	2,7
180–185	54,7	47,0				2,6	4,7
260–265	68,8	43,5				1,3	5,8
315–320	64,7	46,2				0,5	3,3
380–385	64,4	48,1				0,2	4,8

В сапропелевых осадках всех исследованных озер, богатых органическим веществом (на уровне 40–75%) количество и размеры фрамбоидов пирита уступают таковым в нижних высокозольных (глинистых) интервалах. В верхних интервалах изученных озерных сапропелей количество фрамбоидов, как правило, невелико, зачастую они вообще не выявлены, а вместо них встречаются отдельные кристаллы пирита, причем в некоторых интервалах осадка пирит вообще исчезает (например, участок 4–6 м в оз. Котокель). В сапропеле оз. Духовое, например, фрамбоиды пирита вообще не обнаружены, а отдельные кристаллы  $\text{FeS}_2$  встречается только внутри цист золотистых водорослей. Фрамбоиды пирита появляются только в нижних интервалах осадка, представленных глинистым материалом с содержанием органическое вещество на уровне 33%.

На основании полученных результатов микробиологических исследований можно заключить, что сульфатредуцирующие бактерии не в состоянии в полной мере использовать большие массы быстрозахоранивающегося органического вещества в изученных озерах. Они используют или легкодоступные лабильные компоненты органического вещества, например липиды в верхних интервалах осадка, или подверженное глубокой деструкции органическое вещество в нижних горизонтах осадка (вследствие малого его количества и более длительного времени захоронения). Поэтому во всех исследованных озерах максимальные численности сульфатредуцирующих бактерий приурочены к нижним интервалам осадка. Возможно также, что цисты и остатки золотистых водорослей являются благоприятной средой (содержат легкодоступную органику) для развития сульфатредукторов в сапропеле оз. Духовое.

Таким образом, интенсивность сульфатредукции зависит не только от количества органического вещества, но и от степени его минерализации (доступности). Что подтверждается литературными данными [Trudinger et al., 1972; Юдович, Кетрис, 2011] — сульфатредуцирующие бактерии способны утилизировать лишь сравнительно низкомолекулярное органическое вещество, прежде всего, лактат ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ) и пируват ( $\text{CH}_3\text{COCOOH}$ ). Поэтому в природных обстановках сульфатредукция требует предварительной частичной деградации сложных органических молекул путем окислительных и ферментативных реакций, катализируемых другими микроорганизмами. Это означает, что быстрое попадание слабо разложенного органического вещества в анаэробную среду не благоприятствует процессам сульфатредукции и требует более или менее длительного пребывания органики в анаэробных условиях.



### 6.3. Различия в геохимии Mn в карбонатных и бескарбонатных сапропелях.

#### Образование родохрозита

*Минералы и формы Mn в осадках.* Марганец в восстановленных осадках исследованных озер почти не образует собственных минералов, являясь одним из немногих (например, Sr) элементов-примесей, связанных преимущественно с их карбонатной частью. В известковистых сапропелях озер юга Западной Сибири Mn входит в состав автохтонных карбонатов, осаждающихся хемогенным путем внутри водоема. Установлено, что в карбонатных сапропелях озер Большие Тороки и Минзелинское в составе карбонатов содержится от 47 до 166 мг/кг Mn, что составляет 10–30% от валового содержания Mn в осадках (см. гл. 5, табл. 5.4). В этих озерах Mn не образует собственных минералов, так как в процессе хемогенного осаждения карбонатов весь реакционно-способный Mn включается в состав карбонатов.

Напротив, в бескарбонатном сапропеле оз. Котокель в верхнем интервале осадка (40 см) были обнаружены оксиды Mn и карбонаты марганца, представленные родохрозитом с примесью Ca и Fe. Родохрозит был обнаружен и в нижних интервалах осадка на глубине 1120 см.

*Различие миграционных характеристик Mn и Fe в диагенезе. Марганцевое дыхание осадка.* Вертикальное распределение Mn в поровых водах по разрезам осадков существенно отличается от распределения Fe, что хорошо видно на примере оз. Котокель (рис. 6.6, 6.8). В оз. Котокель установлено увеличение концентраций Mn в поровых водах верхних интервалов осадка. В условиях низких значений Eh марганец восстанавливается до  $Mn^{2+}$ , выходит в поровый раствор и по градиенту концентраций диффундирует к верхним интервалам осадка (рис. 6.8). Из-за различия миграционных характеристик Mn и Fe (железо окисляется при более низких значениях Eh), окисления марганца на границе раздела фаз осадок–вода не происходит (в отличие от Fe) и концентрации  $Mn^{2+}$  остаются высокими даже в верхних интервалах осадка со значениями  $Eh > 0$ . Известно [Maynard, 1983; Юдович, 2007 и др.], что поле существования растворенного  $Mn^{2+}$  шире аналогичного поля  $Fe^{2+}$  (рис. 6.9), т.к. в области pH 4–9 и Eh от +900 до –200 мВ железо окисляется и гидролизуется с образованием  $Fe(OH)_3$ . Поэтому, в поровых водах оз. Котокель наблюдается разница в поведении Mn и Fe — содержания Fe резко падает до нуля в верхних интервалах осадка, тогда как концентрации  $Mn^{2+}$  в поровых водах в верхних горизонтах сапропеля не снижаются. Интересно отметить, что по данным СЭМ некоторые фрамбоиды пирита из сапропеля оз. Котокель содержат в своем составе Mn (в среднем  $0,46 \pm 0,12\%$ ).

Таким образом в восстановленных осадках оз. Котокель наблюдается эффект так называемого «марганцевого дыхания» (глобально проявленный феномен в современном

океане) осадка согласно [Юдович, Кетрис, 2014], когда потоки восстановленного  $Mn^{2+}$  по градиенту концентраций нарастают в верхних интервалах поровых вод и далее поступают в наддонную воду.

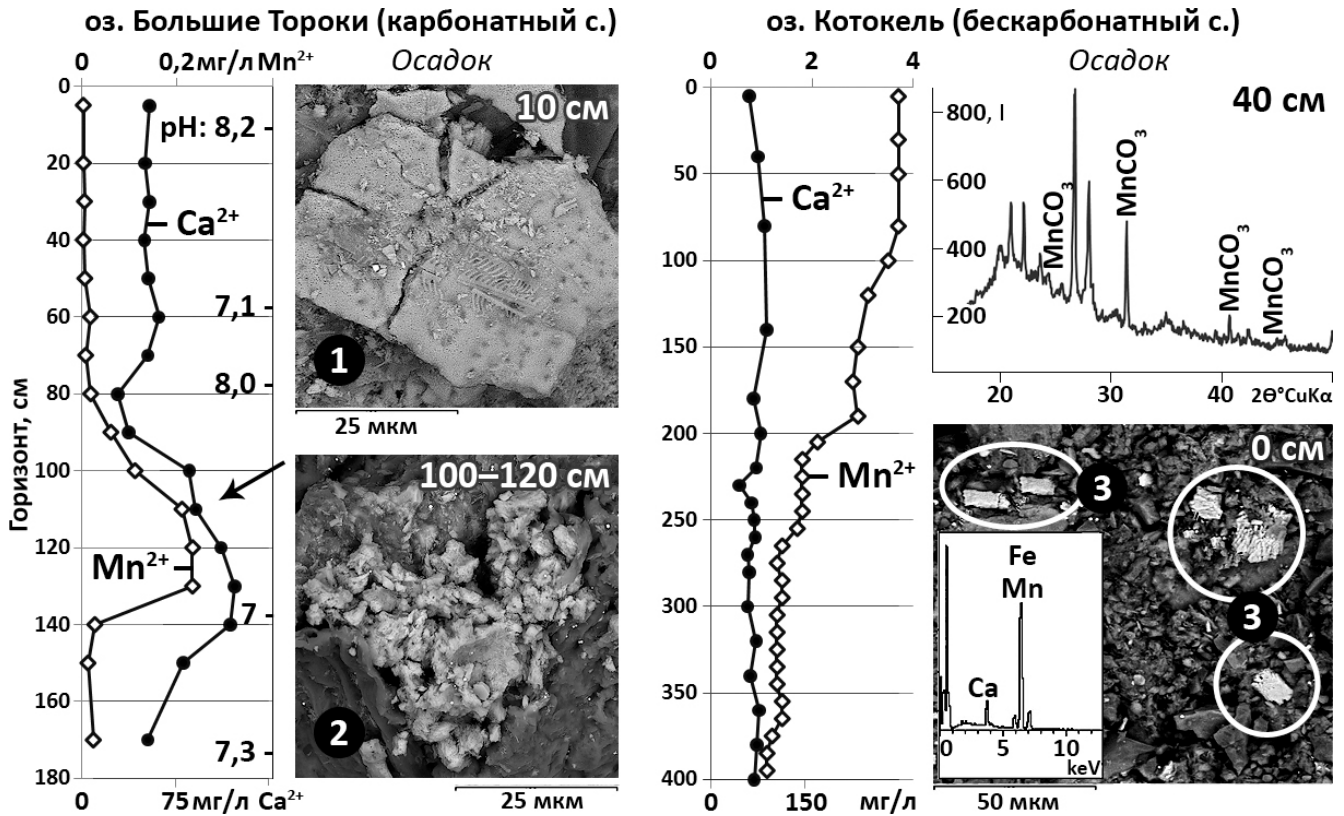


Рис. 6.8. Содержания  $Ca^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  (мг/л) в поровых водах осадков озер Большие Тороки и Котокель. Твердая фаза осадка: 1. хемогенные карбонаты состава  $(Ca_{0,8}Mg_{0,2})(CO_3)$  и 2. диагенетические карбонаты состава  $(Ca_{0,8}Mg_{0,1}Mn_{0,1})(CO_3)$  из сапропеля оз. Большие Тороки; 3. твердый раствор сидерита и Ca-родохрозита из верхних 40 см осадка оз. Котокель по данным СЭМ и рентгеноструктурного анализа

Можно заключить, что на глубине нескольких сантиметров от поверхности раздела осадок–вода в сапропеле оз. Котокель в слабоокислительных условиях среды в поровые воды выщелачивается  $Mn^{2+}$ , в то время как Fe остается в составе окислов, гидроокислов и пирита (присутствие которого было установлено в верхних 10 см) в твердой фазе осадка. Марганец же в виде ионов  $Mn^{2+}$  выносится на поверхность дна и в зависимости от содержаний кислорода в наддонной воде может либо осаждаться на месте, либо растворяться в наддонной воде. Так, наддонные воды оз. Котокель, по-видимому, вследствие подтока  $Mn^{2+}$  из осадка, имеют максимальные (130 мкг/л) концентрации марганца среди всех исследованных озер. В качестве сравнения, поверхностные воды озер юга Западной Сибири имеют минимальные (18–28 мкг/л) значения растворенного  $Mn^{2+}$ , несмотря на более высокую минерализацию (до 1 г/л) воды.

*Поведение Mn в поровых водах карбонатных и бескарбонатных осадков. Образование родохрозита.* Вертикальное распределение Mn в поровых водах по разрезам осадков имеет

свою специфику для карбонатных сапропелей озер юга Западной Сибири и бескарбонатных сапропелей озер Прибайкалья. Так, в поровых водах верхних интервалов (0–80 см) карбонатного сапропеля оз. Большие Тороки в отличие от бескарбонатного сапропеля оз. Котокель наблюдается следующее — содержания  $Mn^{2+}$  очень низкие и составляют 0,004–0,019 мг/л (рис. 6.8), несмотря на восстановительные условия среды в отличие от более высоких концентраций в поровых водах оз. Котокель (2–4 мг/л). Ниже по разрезу (80–110 см) сапропеля оз. Большие Тороки содержания  $Mn^{2+}$  в поровых водах резко возрастают до 0,2 мг/л. В этих интервалах установлены процессы растворения / переотложения карбонатов (вследствие снижения значений pH), в результате которых из растворяющегося  $CaCO_3$  высвобождается  $Mn^{2+}$  и поступает в поровый раствор. Этим и объясняется схожесть в распределении  $Mn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в поровых водах осадка оз. Большие Тороки, которой не наблюдается в сапропеле оз. Котокель.

Поскольку  $Mn^{2+}$  энергично сорбируется карбонатным осадком, то, как правило, поровые воды бескарбонатных осадков оказываются существенно богаче марганцем, нежели осадков с высоким содержанием карбоната согласно [Thomson et al., 1986; Middelburg et al., 1987; Юдович, Кетрис, 2014]. Этим обусловлено более высокие (2–4 мг/л) концентрации марганца в поровой воде бескарбонатного осадка оз. Котокель в сравнении с более низкими (0,05–0,23 мг/л) концентрациями  $Mn^{2+}$  в поровых водах карбонатных осадков оз. Большие Тороки.

Ниже по разрезу в карбонатном сапропеле оз. Большие Тороки концентрации Ca и Mn опять снижаются, здесь возможно повторное осаждение карбонатов. На это указывает облегчение изотопного состава углерода  $\delta^{13}C$  вниз по разрезу (табл. 6.3), а также обогащение марганцем карбонатов из нижних интервалов осадка (рис. 6.8). Облегчение изотопного состава углерода, есть следствие участия в формировании переотложенных карбонатов изотопно-легкого гидрокарбонат-иона, образовавшегося из углекислого газа, выделяемого бактериями-редуцентами, которые участвуют в распаде захороненного органического вещества сапропелей. Облегчение изотопного состава карбонатного углерода, как признак переотложенных карбонатов хорошо описан в ряде работ Я.Э. Юдовича [Юдович, 2010; Юдович, 2011].

Таблица 6.3. Облегчение изотопного состава углерода  $\delta^{13}C$  осадка оз. Большие Тороки по глубине разреза

Глубина, см	Тип осадка	$\delta^{13}C$ , ‰
0	Неконсолидированный осадок	–19,0
2	Макрофитогенный сапропель	–20,5
4	Макрофитогенный сапропель	–20,8
74	Макрофитогенный сапропель	–23,5
130	Торфянистый сапропель	–26,6

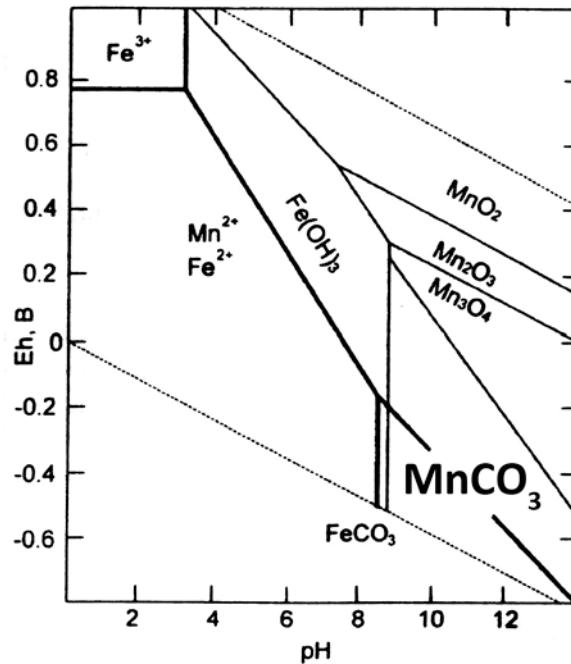


Рис. 6.9. Положение полей  $\text{Mn}^{2+}$ , окислов и карбонатов на pH–Eh диаграмме Пурбе для соответствующих форм  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  [Юдович, 2007]

В верхних интервалах сапропеля оз. Котокель, вследствие накопления в поровых водах высоких концентраций  $\text{Mn}^{2+}$  (до 4 мг/л), в условиях активной минерализации органического вещества, в результате которого выделяется большое количество  $\text{CO}_2$ , нейтральных значений pH  $\sim 7$  (согласно [Озеро..., 2013] в отдельные годы значения pH в озере доходили до 9) и  $Eh < 0$  становится возможным образование родохрозита (рис. 6.9). Так, в верхних 40 см осадка методом рентгеноструктурного анализа были установлены скопления родохрозита (рис. 6.8). Также, методом СЭМ обнаружены частицы Mn в веществе образца фитопланктона в виде твердого раствора сидерита и Са-родохрозита (размерностью 5–10 мкм). Похожие частицы Са-родохрозита были обнаружены и в нижних интервалах осадка на глубине 1120 см. Вероятно в условиях стратификации водной толщи оз. Котокель (верхние слои отличаются высокой гидродинамической активностью, хорошо аэрируются, в них поступает терригенная взвесь с марганцем, а нижние слои воды оказываются застойными) создаются благоприятные условия для осаждения в приповерхностных слоях донных осадков родохрозита.

Измеренные параметры процесса родохрозитообразования на границе раздела фаз вода-осадок (концентрации  $\text{HCO}_3^-$  составили 48,8–54,9 мг/л, pH — 7, значения Eh составили + 10 мВ, а концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  — 3,7 мг/л) в сапропеле оз. Котокель совпадают с условиями среды в ряде сапропелевых озер Белоруссии, где по [Жуховицкая и др., 1986], также было установлено образование родохрозита.

Образование карбонатов марганца в сапропеле оз. Котокель без выпадения карбонатов кальция хорошо объясняется данными [Савенко, 2004; Салихов и др., 2011; Юдович, Кетрис, 2014]. В щелочных условиях среды при попадании раствора, содержащего ионы марганца и кальция в соотношении 1:1, в зону поступления  $\text{CO}_2$  родохрозит выпадает ранее кальцита, т.к. его произведение растворимости преодолевается прежде, чем начнет осаждаться кальцит. Вследствие этого, в диагенезе катионы  $\text{Mn}^{2+}$ , несмотря на то, что концентрация их в поровом растворе существенно меньше, чем концентрация катионов  $\text{Ca}^{2+}$ , будут в первую очередь связываться с анионами  $\text{CO}_3^{2-}$ . Эта закономерность и прослеживается на примере бескарбонатного осадка оз. Котокель, где в диагенезе в первую очередь образуются карбонаты марганца (несмотря на то, что в поровых водах концентрация Mn существенно ниже Ca), а кальций и железо играют роль изоморфных примесей. В карбонатных осадках оз. Большие Тороки в поведении марганца наблюдается иная картина — здесь уже Mn играет роль изоморфной примеси в образующихся в озере карбонатах. В таких карбонатных отложениях марганец «перекачивается» из окружающего осадка в формирующуюся карбонатную конкрецию в виде изоморфной примеси по схеме: Mn (III, IV) твердая фаза осадка  $\rightarrow$   $\text{Mn}^{2+}$  поровый раствор  $\rightarrow$  Mn (II) карбонатная конкреция согласно [Юдович, Кетрис, 2014].

Таким образом, распределение Mn в поровых водах сапропелей имеет свою специфику для карбонатных и бескарбонатных осадков. Поскольку  $\text{Mn}^{2+}$  энергично сорбируется карбонатами, то поровые воды бескарбонатных сапропелей оказываются существенно богаче марганцем, нежели сапропели с высоким содержанием карбоната, что хорошо видно на примере оз. Большие Тороки и Котокель. Процесс восстановительного диагенеза ведет к концентрированию ионов двухвалентного марганца в поровых водах осадка и порождает поток растворенного марганца из осадка в наддонные воды. Вследствие накопления в поровых водах высоких концентраций  $\text{Mn}^{2+}$ , в условиях активной минерализации органического вещества (которая является поставщиком массы  $\text{CO}_2$ ) и нейтральных значений pH, в сапропеле оз. Котокель становится возможным образование родохрозита. Поэтому, именно в бескарбонатных сапропелях, где жидкая фаза осадка существенно обогащена  $\text{Mn}^{2+}$  становится возможным формирование (хотя и довольно вялое) собственных карбонатов марганца. В карбонатных сапропелях оз. Большие Тороки существенного накопления Mn в поровых водах не происходит и только в нижних интервалах осадка наблюдается одновременное повышение концентраций Ca и Mn, что объясняется возможными процессами растворения карбонатов, которые являются источником  $\text{Mn}^{2+}$ , поступающего в поровый раствор осадка.

#### 6.4. Геохимия Ва в раннем диагенезе озерных отложений и образование барита

Накопление в осадке остатков отмерших организмов ведет к образованию и локализации кристаллов барита, который встречается во всех сапропелях исследованных озер. Барит является характерным минералом в донных осадках озер юга Западной Сибири и Прибайкалья. Образование барита в углеродистых осадках возможно в их верхних интервалах при наличии динамического максимума сульфатов, возникающего при диагенезе. При поступлении в поровую воду бария из любого источника — из планктоногенного детрита, карбонатных раковин, поглощающего комплекса глин и т.д. — вместе с повышением концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в слое динамического максимума, возможно создание концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , достаточных для превышения произведения растворимости барита ( $1,1 \times 10^{-10}$  М). Стоит только в одном месте начаться садке барита, как далее она поддерживается диффузией сюда  $\text{Ba}^{2+}$  из других слоев осадка и наддоной воды. Чем мощнее сульфатредукция и чем дольше удерживается в одном месте осадка сульфатный максимум (что определяется скоростью седиментации), тем интенсивнее идет накопление в осадке бария согласно [Юдович, 2007].

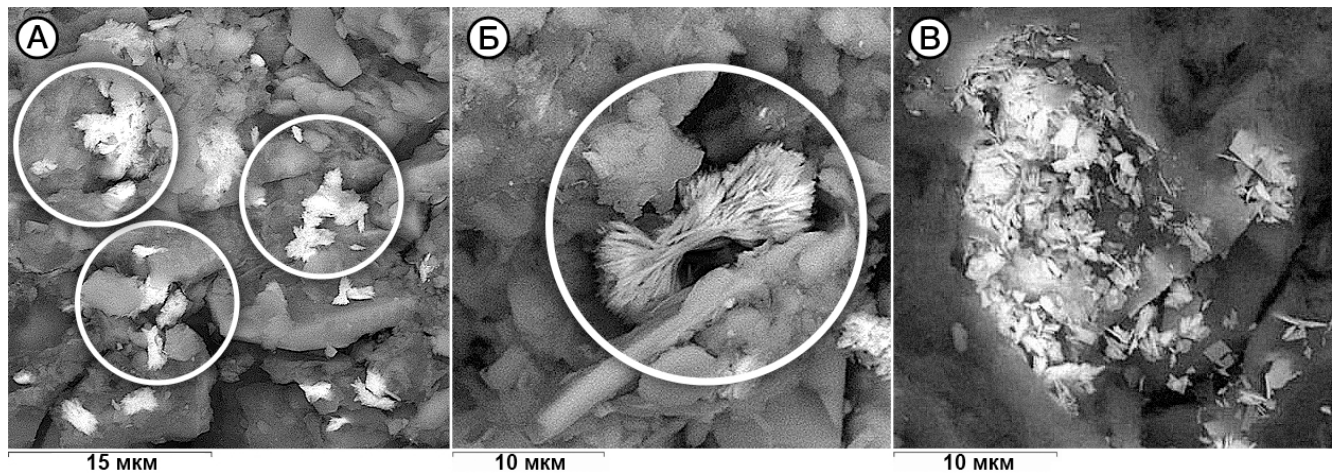


Рис. 6.10. Микрофотографии барита из разных типов сапропелей. А. оз. Большие Тороки, торфянистый сапропель, смешанный с глиной (140 см), Б. оз. Котокель, планктоногенный сапропель, смешанный с глиной (1220 см), В. оз. Духовое, планктоногенный сапропель (135 см). Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

Однако во всех исследованных озерах по данным электронно-сканирующей микроскопии (СЭМ) максимальные скопления барита отмечены в нижних интервалах осадка. По-видимому, концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах достаточно для осаждения барита, и все зависит только от концентраций  $\text{Ba}^{2+}$  (которого становится много в нижних интервалах) Так, много барита было обнаружено в нижних интервалах сапропеля оз. Большие Тороки в местах скопления фрамбоидального пирита на участках с интенсивной сульфатредукцией. Например, большое

количество барита (часто имеющего форму хлопьев) размером до 10 мкм установлено в переходном интервале (140–160 см) осадка оз. Большие Тороки (рис. 6.10 А). В интервале сапропеля 125 см также обнаружены скопления барита размерностью до 5 мкм, которые имеют хлопьевидную форму.

По данным СЭМ в сапропеле оз. Большие Тороки и Минзелинское в верхних 5 см осадка барит обнаружен в виде кристаллов микронной размерности. Здесь не было установлено крупных хлопьевидных скоплений  $BaSO_4$ . Барит встречается и в минеральном осадке оз. Иткуль, но здесь его по данным СЭМ намного меньше, чем в оз. Большие Тороки.

В планктоногенном сапропеле оз. Духовое в нижних интервалах (135 см) установлено большое количество скоплений барита в органическом матриксе (рис. 6.10 В). Такие скопления, размером до 30 мкм, состоят из пластин и хлопьев  $BaSO_4$  размерностью около 3 мкм. Данные скопления барита значительно крупнее, чем в сапропеле оз. Большие Тороки.

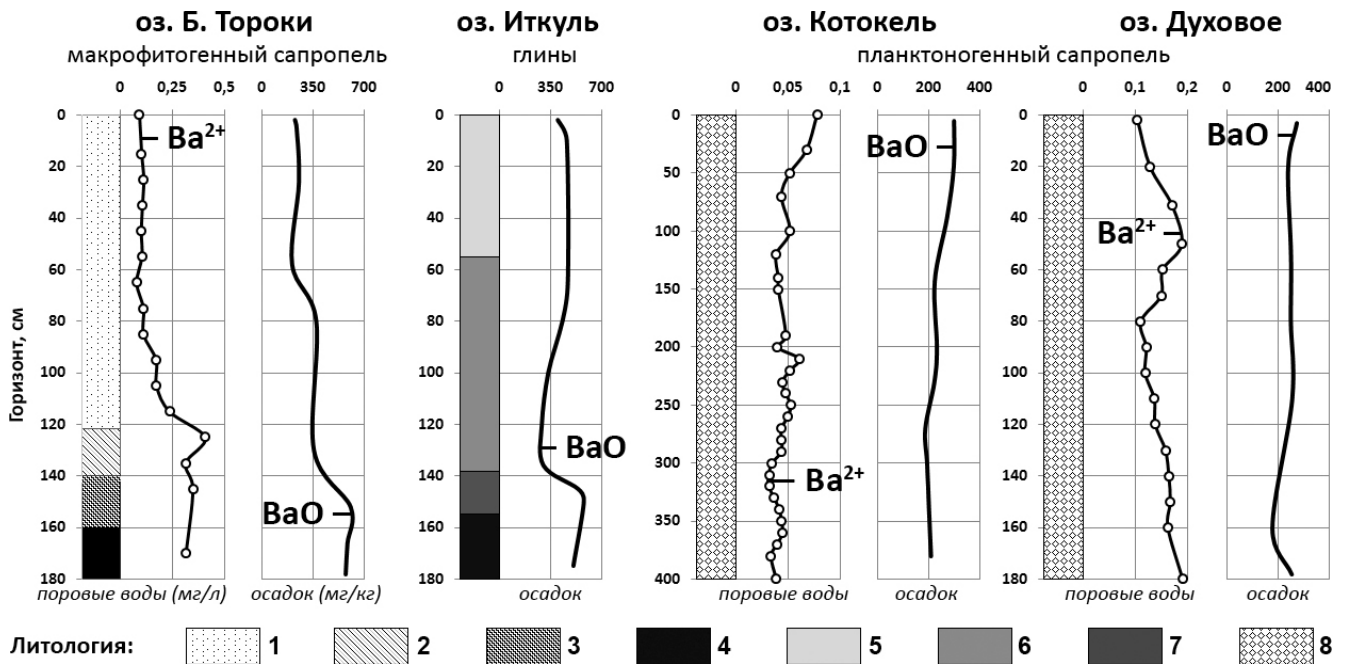


Рис. 6.11. Вертикальное распределение Ва в твердой фазе и в поровых водах в разных типах осадка. 1. макрофитогенный сапропель; 2. торфянистый сапропель; 3. торфянистый сапропель, смешанный с глиной; 4. подстилающие глины. 5. рыхлый глинистый материал; 6. темная опесчаненная глина; 7. подстилающие озерные осадки глины; 8. планктоногенный сапропель

На рис. 6.11 показано распределение Ва в твердой фазе осадка и в поровых водах озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. В планктоногенных сапропелях озер Восточного Прибайкалья распределение ВаО по разрезу довольно выдержанно, наблюдается незначительное увеличение бария в верхних интервалах осадка. В осадках озер Западной Сибири в распределении Ва наблюдается иная картина — резкое его увеличение к нижним горизонтам (подстилающие осадок глины). Так, в макрофитогенном сапропеле оз. Большие

Тороки в подстилающих сапрпель глинах содержания ВаО возрастают почти в два раза — от 375 мг/кг в интервале 80 см до 574 мг/кг в интервале 178 см. При этом, максимальные значения ВаО (609 мг/кг) установлены в переходном интервале (152 см), там, где по данным СЭМ были выявлены большие скопления барита. То же наблюдается и в минеральном осадке оз. Иткуль: резкое увеличение содержания бария в осадке приурочено к нижним подстилающим озерные глины горизонтам.

Установлено увеличение концентраций Ва<sup>2+</sup> в поровых водах сапрпелей озер Большие Тороки и Духовое к нижним интервалам до 0,41 мг/л, что на порядок выше, чем в поверхностных водах (см. гл.3, табл. 3.3). Такое увеличение бария в поровых водах нижних интервалов сапрпелей совпадает со скоплениями барита в твердой фазе осадка. В оз. Духовое отмечено также увеличение бария в поровых водах в интервале 30–70 см до 0,19 мг/л. В оз. Котокель, напротив, самые высокие концентрации бария (до 0,078 мг/л) в поровых водах отмечены в верхних интервалах осадка. Ниже его концентрации падают (среднее 0,043 мг/л) до уровня в поверхностных водах (0,021 мг/л), и довольно выдержанны на протяжении всех 3,5 м. В целом, в поровых водах оз. Котокель наблюдаются самые низкие концентрации Ва, они меньше на порядок, чем в поровых водах озер Большие Тороки и Духовое. В материале сапрпеля оз. Котокель по данным СЭМ барит был обнаружен только в самых нижних горизонтах (12 м), в верхних же 4 метрах он обнаружен не был.

Отношение Sr / Ва хорошо показывает отличие осадков озер юга Западной Сибири от озер Прибайкалья, где этот показатель на порядок меньше, чем в западносибирских озерах. Более высокое отношение Sr / Ва в озерах Большие Тороки и Иткуль, расположенных в Барабинской лесостепи, есть отражение большей «аридности» климата это региона в сравнении с Восточным Прибайкальем. Уменьшение Sr / Ва к нижним интервалам осадка озер Большие Тороки и Иткуль является отражением, во-первых, уменьшения концентраций карбонатов в этих интервалах, а, во-вторых, увеличение валовых концентраций Ва в этих горизонтах.

Таблица 6.4. Сравнение распределений Sr/Ba по разрезам донных отложений озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья

Отношение Sr / Ва							
Юг Западной Сибири				Восточное Прибайкалье			
Гор-нт, см	Оз. Б. Тороки	Гор-нт, см	Оз. Иткуль	Гор-нт, см	Оз. Котокель	Гор-нт, см	Оз. Духовое
2	2,5	2	2,8	5	0,25	3	0,42
5	2,3	10	1,0	44	0,31	20	0,54
26	2,8	64	2,3	88	0,35	55	0,49
58	5,0	80	3,1	143	0,36	80	0,47
80	5,2	100	2,9	200	0,31	110	0,36
130	1,0	120	4,3	230	0,34	160	0,51
152	0,9	136	12,6	270	0,38	178	0,42
166	0,6	145	0,3	300	0,28		
178	0,8	150	0,5	340	0,34		



Таким образом, увеличение скоплений барита в осадке коррелирует с увеличением концентраций бария в поровых водах. По-видимому, при увеличении концентраций бария в поровых водах нижних интервалов осадка и при наличии в поровых водах достаточного количества  $\text{SO}_4^{2-}$  становится возможным выпадения  $\text{BaSO}_4$  в твердую фазу. Самые высокие концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  (более 30 мг/л) в поровых водах установлены в нижних интервалах осадка оз. Духовое, здесь в отсутствие интенсивной сульфатредукции концентрации сульфат-иона не убывают, а с увеличением содержания бария в поровых водах, по-видимому, становится возможным образование барита (самые большие скопления среди всех исследованных озер). В нижних интервалах осадка оз. Большие Тороки также отмечается присутствие барита, однако в условиях интенсивной сульфатредукции, концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах резко сокращаются (с 24,8 до 10,5 мг/л) и количество осажженного барита здесь несколько меньше, чем в оз. Духовое. В оз. Котокель с низкими значениями в поровых водах  $\text{SO}_4^{2-}$  (4,2–1,1 мг/л), активной сульфатредукцией, которая к интервалу 3 м практически исчерпывает весь сульфат-ион (0,5 мг/л), на фоне низких значений  $\text{Ba}^{2+}$  (0,03–0,05 мг/л), образование барита не происходит.

### Выводы

Таким образом, во всех исследованных озерах установлен восстановительный тип диагенеза, в ходе которого происходит трансформация химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов, прежде всего пирита, при непосредственном участии микроорганизмов — сульфатредуцирующих бактерий.

Установлена трансформация поровых вод в процессе раннего диагенеза сапропелевых осадков исследованных озер. Уменьшение же содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах вниз по разрезам отложений есть отражение процесса сульфатредукции вследствие восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  при участии сульфатредуцирующих бактерий. При этом интенсивность уменьшения концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  по разрезам в исследуемых озерах юга Западной Сибири намного выше, чем в озерах Прибайкалья, что свидетельствует в пользу более мощной сульфатредукции в сапропелях западносибирских озер. Это может зависеть как от вещественного состава органического вещества (его доступности для жизнедеятельности сульфатредукторов), так и от валовых концентраций сульфатов в поровых водах, основным источником которого является поверхностная вода озер. Однако это требует дальнейших уточнений и более детальных исследований.

В осадках всех озер, за исключением оз. Очки, выявлено присутствие аутигенного пирита, характерного для большинства современных восстановленных осадков. Сравнительный анализ показал, что в сапропелях озер юга Западной Сибири содержание восстановленных форм Fe и пирита в целом выше, чем в озерах Прибайкалья, что может свидетельствовать о более интенсивных процессах сульфатредукции в западносибирских водоемах. Максимальные скопления пирита были обнаружены в интервалах с самой высокой численностью сульфатредуцирующих бактерий, здесь же было зафиксировано резкое падение  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах, а также самые высокие значения восстановленных форм серы (и валовых значений S) в твердой фазе осадка.

Интересной особенностью диагенетического минералообразования органогенных осадков при наличии процессов сульфатредукции является появление в самых нижних интервалах разрезов (оз. Большие Тороки и Котокель) карбонатов железа (представленных сидеритом  $\text{FeCO}_3$ ) и полное отсутствие пирита. Исчезновение сульфатов в результате их восстановления сульфатредукторами и  $\text{H}_2\text{S}$  в поровых водах сапропелей по глубине разрезов на фоне присутствия в поровых водах Fe (II) и большого количества органического вещества, деструкция которого дает большое количество  $\text{CO}_2$ , создает условия для осаждения уже не сульфидов железа, которые образуются в первую очередь, а его карбонатных форм.

Интенсивность бактериальной сульфатредукции зависит не только от количества органического вещества, но и от степени его минерализации — сульфатредуцирующие бактерии способны утилизировать лишь сравнительно низкомолекулярное органическое вещество. Поэтому в природных обстановках сульфатредукция требует предварительной деструкции органического вещества. Это означает, что быстрое попадание слабо разложенного ОВ в анаэробную среду не благоприятствует процессам сульфатредукции и требует более или менее длительного пребывания органики в анаэробных условиях.

В карбонатных сапропелях озер юга Западной Сибири не образуются собственных минералов марганца, поскольку в процессе хемогенного осаждения карбонатов весь подвижный Mn, по-видимому, включается в состав аутигенного  $\text{CaCO}_3$ . Напротив, в бескарбонатном сапропеле оз. Котокель создаются условия для образования собственных минералов марганца, представленные диагенетическим родохрозитом с примесью Ca и Fe.

Увеличение скоплений барита в осадке большинства озер коррелирует с увеличением концентраций Ba в поровых водах. По-видимому, такое увеличение барита в поровых водах преодолевает произведение растворимости Ba, а при наличии в поровых водах  $\text{SO}_4^{2-}$  становится возможным выпадения  $\text{BaSO}_4$  в твердую фазу.

## Заключение

Из исследованных озер к типично макрофитным относятся западносибирские озера Большие Тороки и Минзелинское, в которых главная роль в образовании органического вещества принадлежит водным высшим растениям (погруженным макрофитам). К типично фитопланктонным озерам относятся прибайкальские озера Духовое и Котокель, в которых главная роль в образовании органического вещества принадлежит микроскопическим водорослям фитопланктона.

Возраст сапропелевых отложений исследованных озер юга Западной Сибири по данным радиоуглеродного датирования оценивается в 5,7–7,8 тыс. лет (средний голоцен), озер Прибайкалья — в ~5,0–10,7 тыс. лет (ранний голоцен). Возраст отложений исследованного 6-метрового интервала керна сапропеля оз. Котокель оценивается в 11,5 тыс. лет, а весь 14,5-метровый разрез сапропеля — в 41,4 тыс. лет.

Биостратификация сапропелевых отложений озер Очки и Минзелинское на основе данных комплексного биологического анализа (последовательное определение остатков организмов) выявила источники поступления и генезис захороненного органического вещества. Установлено, что в оз. Очки на протяжении 10760 лет формировался планктоногенный сапропель (фито- и зоопланктон — автохтонный источник ОВ), а с заболоченных берегов поступали остатки зеленых мхов (аллохтонный источник ОВ). В оз. Минзелинское в период времени в 5905 лет, на стадии обводненного низинного гипнового болота, формировался торфянистый сапропель, в последующие временные периоды (3980–3185 лет) и до настоящего времени началось накопление макрофитогенного сапропеля.

Для планктоногенных сапропелей озер Прибайкалья установлены самые низкие значения отношения  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  (5,7–7,0), которые маркирует автохтонную компоненту в составе органического вещества (фитопланктон). Для озер юга Западной Сибири значения отношения  $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$  более высокие (10–15) и попадают в интервал значений для водной и наземной растительности, маркируя, тем самым, автохтонный (макрофиты) и аллохтонный (гипновые мхи) источники органического вещества.

По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропелевых осадков органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от продуцентов органического вещества — макрофитов и планктона. Сравнительный анализ пирограмм биопродуцентов и сапропеля показывает, что в составе сапропеля уже в первых 5 см отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, характерные для биопродуцентов, а установлено наличие керогена. Это свидетельствует о том,

что распад попадающего в осадки органического вещества и образование керогена начинаются уже в верхних интервалах сапропеля на самых ранних стадиях диагенеза.

На основе микробиологических исследований установлено, что деструкция органического вещества идет при непосредственном участии микроорганизмов в анаэробных условиях, что обуславливает трансформация поровых вод, приводящую к увеличению в них минеральных форм органического вещества ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ), что выявляет механизм анаэробного окисления органического вещества микроорганизмами. Уменьшение же содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах вниз по разрезам сапропелей есть отражение процесса сульфатредукции вследствие восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  при участии сульфатредуцирующих бактерий.

Зольная часть сапропелевых отложений исследованных озер юга Западной Сибири в основном представлена карбонатами хемогенной природы. Это низко- и высокомагнезиальные кальциты с примесью Sr и Mn. Также выявлен карбонаты биогенной природы, и в частности арагонит в составе раковин моллюсков и рачков остракод. Высокое содержание CaO и карбонатов является одной из основных геохимических особенностей, отличающих сапропели озер юга Западной Сибири от озер Прибайкалья. Высокие содержания карбонатов в сапропелях западносибирских озер определяют геохимию ряда элементов, таких как Sr, Mg, отчасти Mn, распределение которых совпадает с распределением Ca.

Геохимической особенностью бескарбонатных сапропелей прибайкальских озер является накопление биогенного Si в зольной части сапропеля в составе створок диатомовых водорослей. Планктоногенные сапропели, в целом, обогащены биогенным кремнием в отличие от макрофитогенных сапропелей, где весь Si представлен терригенной компонентой. В сапропелях озер Прибайкалья распределение Sr, Mg, Mn совпадает с распределением элементов, отвечающих за терригенную компоненту осадка, в частности Al и Fe.

Установлены повышенные значения халькофильных элементов Cu и Zn в верхних интервалах всех типов сапропелей. Повышенные содержания Cu и Zn в материале сапропеля являются проявлением концентрационной функции живого вещества, являющегося продуцентом органического вещества, поступающего в сапропели.

Не исключено, что высокие значения халькофильных элементов Cu и Zn в верхних интервалах сапропелевых отложений есть следствие и антропогенного воздействия, которое способствует накоплению летучих соединения этих элементов в атмосферном аэрозоле, а затем при выпадении на водную поверхность озер накапливаются в водных организмах, продуцентах ОВ — планктоне и растениях

По содержанию органического вещества и составу минеральной части все исследуемые типы сапропелей образуют два вполне определенных осадочных комплекса, которые связаны с географическим положением водоемов. Первый комплекс включает высокозольные

минерально-органические сапропели карбонатного ряда, которые образуются в седиментационных бассейнах исследованных озер юга Западной Сибири. В противоположность первому, второй комплекс представлен бескарбонатными низкочольными сапропелями органоминерального и органического типа, которые образуются в исследованных озерах Прибайкалья.

Во всех исследованных озерах установлен восстановительный тип диагенеза, в ходе которого происходит трансформация химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов, прежде всего пирита, при непосредственном участии микроорганизмов — сульфатредуцирующих бактерий.

Выявлена трансформация поровых вод в процессе раннего диагенеза сапропелевых осадков исследованных озер. Уменьшение содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах по глубине разрезов есть отражение процесса сульфатредукции вследствие восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  при участии сульфатредуцирующих бактерий. При этом интенсивность уменьшения концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  по разрезам в озерах юга Западной Сибири намного выше, чем в озерах Прибайкалья, что свидетельствует в пользу более мощной сульфатредукции в сапропелях западносибирских озер. Это может зависеть как от вещественного состава органического вещества (его доступности для жизнедеятельности сульфатредукторов), так и от валовых концентраций сульфат-ионов в поровых водах, основным источником которых является поверхностная вода озер. Однако это требует дальнейших уточнений и более детальных исследований.

В осадках всех озер, за исключением оз. Очки, выявлено присутствие аутигенного пирита, характерного для большинства современных восстановленных осадков. Сравнительный анализ показал, что в сапропелях озер юга Западной Сибири содержание восстановленных форм Fe и пирита в целом выше, чем в озерах Прибайкалья, что может свидетельствовать о более интенсивных процессах сульфатредукции в западносибирских водоемах. Максимальные скопления пирита были обнаружены в интервалах с самой высокой численностью сульфатредуцирующих бактерий, здесь же было зафиксировано резкое падение  $\text{SO}_4^{2-}$  в поровых водах, а также самые высокие значения восстановленных форм серы (и валовых значений S) в твердой фазе осадка.

Интересной особенностью диагенетического минералообразования органогенных осадков при наличии процессов сульфатредукции является появление в самых нижних интервалах разрезов (оз. Большие Тороки и Котокель) карбонатов железа (представленных сидеритом  $\text{FeCO}_3$ ) и полное отсутствие пирита. Исчезновение сульфат-ионов в результате их восстановления сульфатредукторами до  $\text{H}_2\text{S}$  на фоне присутствия в поровых водах Fe (II) и большого количества органического вещества, деструкция которого обуславливает образование

больших концентраций  $\text{CO}_2$ , создает условия для осаждения уже не сульфидов железа, которые образуются в первую очередь, а его карбонатных форм.

В карбонатных сапропелях озер юга Западной Сибири не образуются собственных минералов марганца, поскольку в процессе хомогенного осаждения карбонатов весь подвижный Mn, по-видимому, включается в состав аутигенного  $\text{CaCO}_3$ . Напротив, в бескарбонатном сапропеле оз. Котокель создаются условия для образования собственных минералов марганца, представленные диагенетическим родохрозитом с примесью Ca и Fe.

Увеличение скоплений барита в осадке большинства озер коррелирует с увеличением концентраций Ba в поровых водах. По-видимому, такое увеличение Ba в поровых водах преодолевает произведение растворимости Ba, а при наличии в поровых водах  $\text{SO}_4^{2-}$  становится возможным выпадения  $\text{BaSO}_4$  в твердую фазу.

**Список сокращений и условных обозначений**

ГК	—	гуминовые кислоты,
ДВ	—	диатомовые водоросли,
ДО	—	донные отложения,
КОЕ	—	корнеобразующие единицы микроорганизмов,
М	—	общая минерализация,
НО	—	неконсолидированный осадок,
ОВ	—	органическое вещество,
ОЧМ	—	общая численность микроорганизмов,
ПВ	—	поровые воды,
РОВ	—	растворенное органическое вещество,
РОУ	—	растворенный органический углерод,
СРБ	—	сульфатредуцирующие бактерии,
ФК	—	фульвокислоты,
$C_{\text{орг}}$	—	органический углерод,
$C_{\text{карб}}$	—	карбонатный углерод,
$N_{\text{орг}}$	—	органический азот,
$Si_{\text{тер}}$	—	терригенный кремний,
$Si_{\text{био}}$	—	биогенный кремний.

## Список литературы

1. Агроклиматический справочник по Волынской области. — Киев: Госиздат с.-х. лит. УССР, 1959. С. 8–12.
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеоздат, 1953. 296 с.
3. Алекин О.А. Химический анализ вод суши. — Л.: Гидрометеоздат, 1954. 202 с.
4. Алекин О.А., Моричева Н.П. Расчет характеристик карбонатного равновесия. Современные методы анализа природных вод. — М., 1962.
5. Алекин О.А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеоздат, 1970. 444 с.
6. Алексейко И.С., Широков В.А., Яременко А.А. Сапропели Приамурья: свойства, добыча и использование. — Благовещенск: Изд-во ДВО РАН Дальнев. гос. аграр. ун-т., 2003. 210 с.
7. Аненхонов О.А., Пыхалова Т.Д., Сэкулич И.Р., Кривобоков Л.В., Суткин А.В., Найданов Б.Б., Тубанова Д.Я. Растительность района оз. Котокельское // Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. С. 57–74.
8. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. — Новосибирск: Изд-во ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. 219 с.
9. Артемьев В.Е. Геохимия органического вещества в системе река–море. — М.: Наука, 1993. 204 с.
10. Астафьева М.М., Розанов А.Ю., Хувер Р. Фрамбоиды: их структура и происхождение // Палеонтологический журнал. 2005. № 5. С. 3–9.
11. Атлас Байкала / Под ред. Г.И. Галазия. — М.: Роскартография, 1993. 160 с.
12. Базарова Б.Б., Неронов Ю.В. Водная растительность озера: современное состояние и временные изменения // Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. С. 172–176.
13. Бакаев В.А., Савченко Н.В. Зональные особенности гидрохимического состояния малых озер Новосибирской области // Мир науки, культуры и образования. 2013. №5 (42). С. 430–434.
14. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журнал аналитической химии. 1986. Т. XLI. Вып. 3. С. 389–401.
15. Бездина С.Я. Экологические основы водопользования. — М.: ВНИИА, 2005. 224 с.
16. Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., Забелина Ю.С. Озеро Котокель — опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири // ДАН. 2008. Т. 420. № 2. С. 248–253.



17. Безрукова Е.В., Тарасов П.Е., Кулагина Н.В., Абзаева А.А., Летунова П.П., Кострова С.С. Палинологическое исследование донных отложений озера Котокель (район озера Байкал) // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 2. С. 586–595.
18. Белкина Н. А. Изменение процессов окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений Онежского и Ладожского озер под воздействием антропогенных факторов: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Санкт-Петербург, 2003. 25 с.
19. Белова В.А. Растительность и климат позднего кайнозоя юга Восточной Сибири. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1985. 160 с.
20. Беляев Н.А. Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря: автореф. дис. ...к-та геол.-мин. наук. М., 2015. 24 с.
21. Березовский Н.И., Курзо Б.В., Слыш В.М. Торфяные и сапропелевые месторождения: учебно-методическое пособие. — Минск: БНТУ, 2011. 46 с.
22. Билан М.И., Усов А.И. Полисахариды известковых водорослей и их влияние на процесс кальцификации // Биоорганическая химия. 2001. Т. 27. № 1. С. 4–20.
23. Биогеохимия океана / Под ред. А.С. Мониной, А.П. Лисицына. — М.: Наука, 1983. 368 с.
24. Бобров В.А., Леонова Г.А., Страховенко В.Д. Формирование микроэлементного состава донного осадка планктоногенной природы в озере Очки (Байкальский биосферный заповедник) // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Матер. XV Геологического съезда Республики Коми. — Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. Т. II. С. 263–266.
25. Бобров В.А., Леонова Г.А., Федорин М.А., Кривоногов С.К., Бычинский В.А., Краснобаев В.А. Элементный состав органогенных осадков озера Очки (Прибайкалье), сформировавшихся в голоцене // Успехи органической геохимии: Матер. Всерос. науч. конф. — Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010. С. 40–44.
26. Бобров В.А., Федорин М.А., Леонова Г.А., Маркова Ю.Н., Орлова Л.А., Кривоногов С.К. Исследование элементного состава образцов сапропеля озера Кирек (Западная Сибирь) методом РФА СИ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012. № 5. С. 90–96.
27. Бобров В.А. Редкоземельные элементы (лантаноиды) в голоценовом разрезе сапропеля озера Котокель (Прибайкалье) // Геология морей и океанов: Матер. XXI Междунар. научн. конф. (Школы) по морской геологии. — М.: ГЕОС, 2015. Т. I. С. 115–119.
28. Борзенко С.В., Замана Л.В. Сульфатредукция как фактор формирования содовых вод озера Доронинское (Восточное Забайкалье) // Вестник Томского государственного университета. 2008. № 312. С. 188–193.
29. Боч М. С., Мазинг В. В. Экосистемы болот СССР. — Л.: Наука, 1979. 186 с.

30. Бракш Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. — Рига, 1971. 282 с.
31. Вассер С.П., Кондратьева Н.В., Масюк Н.П. и др. Водоросли. Справочник. — Киев: Наукова думка, 1989. 608 с.
32. Вебер К.А. Опыт обзора растительности посттретичного времени в средних областях Европы // Ежегодник по геол. и минерал. России. — М. 1902. Т. 5, вып. 6–7.
33. Верещагин Г.Ю. К познанию водоемов, расположенных у берегов Байкала // Тр. Комиссии по изучению оз. Байкал. 1918. Т.1. Вып. 1. С. 56–104.
34. Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1. Вып. 1. — Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936. С. 403–562.
35. Вернадский В.И. Живое вещество. — М.: Наука, 1978. 358 с.
36. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. — М.: Наука, 2001. 376 с.
37. Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н. Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря // Геохимия. 2008. № 2. С. 183–195.
38. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. — Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. 234 с.
39. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. М., 1944. С.44–57.
40. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. Избр. труды. — М.: Наука, 2001. 620 с.
41. Волков И.А. Плейстоценовая субэральная толща и динамика природной среды (на примере Западной Сибири) // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 4. С. 364–372.
42. Волков И.А. Роль катастрофических стоков в формировании первой террасы основных рек Сибири // Фундаментальные проблемы квартера: итоги изучения и основные направления дальнейших исследований: Матер. V Всерос. совещ. по изучению четвертич. периода. — М.: ГЕОС, 2007. С. 60–61
43. Волков И.А., Волкова В.С., Задкова И.И. Покровные лессовидные отложения и палеогеография юго-запада Западной Сибири в плиоцен-четвертичное время. — Новосибирск: Наука, 1969. 331 с.
44. Волков И.А., Кривоногов С.К. Научные и методические принципы изучения и картографирования геолого-геоморфологической основы ландшафта // Геология и геофизика. 1994. Т. 35. № 4. С. 44–49.
45. Волков И.И., Логвиненко Н.В., Соколова Е.Г., Леин А. Ю. Родохрозит // Литология и геохимия осадков Тихого океана (транстихоокеанский профиль). — М.: Наука, 1979. С. 85–91.

46. Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. — М.: Наука, 1984. 272 с.
47. Воробьева Л.А. Химический анализ почв: Учебник. — М.: Изд-во МГУ, 1998. 272 с.
48. Восель Ю.С. Геохимия урана в современных карбонатных отложениях малых озер (формы нахождения и изотопные отношения  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ): автореф. дис. ... к-та геол.-мин. наук. Новосибирск, 2015. 23 с.
49. Восель Ю.С., Страховенко В.Д., Макарова И.В., Восель С.В. Поведение урана и марганца в процессе диагенеза карбонатных осадков малых озер Байкальского региона // ДАН. 2015. Т. 463. С. 335–339.
50. Воскресенский С.С. Геоморфология Сибири. — М.: Изд-во Московского университета, 1962. 347 с.
51. Вотинцев К.К. Гидрохимия оз. Байкал. — М.: Наука, 1961. 311 с.
52. Выхристюк Л.А. Органическое вещество донных осадков Байкала. — Новосибирск: Наука, 1980. 79 с.
53. Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А. Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности на европейской территории России и Западной Сибири // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 12. С. 17–25.
54. Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль). — М.: Наука, 1980. 288 с.
55. Геохимия элементов-гидролизатов. Под ред. А.Б. Ронова, А.П. Лисицына. — М.: Наука, 1980. 239 с.
56. Гмид Л.П. Литологические аспекты изучения карбонатных пород-коллекторов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. № 1. С. 6–23.
57. Горная энциклопедия / Ред. Е.А. Козловский. — М.: Сов. энцикл., 1984. Т. 1. 560 с.
58. Градина Л.З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. — Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. 156 с.
59. Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. — М.: ГЕОС. 2007. 450 с.
60. Гурский Ю.Н. О процессах катионного обмена и аутигенного минералообразования на ранних стадиях литогенеза во внутренних морях. // Геохимия литогенеза. — Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014. С. 203–206.
61. Гынинова А.Б., Балсанова Л.Д., Цыбикдоржиев Ц.Ц., Гончиков М.Н., Шахматова Е.Ю. Почвенный покров водосбора оз. Котокельское // Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. С. 53–57.

62. Даувальтер В.А. Концентрации металлов в донных отложениях закисленных озер // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 3. С. 358–365.
63. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. — Мурманск: Изд-во Мурманского государственного технического университета, 2012. 242 с.
64. Демина Л.Л., Будько Д.Ф., Алексеева Т.Н., Новигатский А.Н., Филиппов А.С., Коченкова А.И. Особенности распределения микроэлементов в процессах раннего диагенеза донных осадков Белого моря // Геохимия. 2017. № 1. С. 107–112.
65. Диатомовые водоросли СССР. Ископаемые и современные. — Ленинград: Изд-во «Наука», 1974. Т. 1. 403 с.
66. Добротворская Н.И. Структура почвенного покрова в системе агроэкологической оценки земель в лесостепи Западной Сибири: автореф. диссерт. докт. сельс.-хоз. н. Барнаул, 2009. 39 с.
67. Думитрашко Н.В. Рельеф берегов Байкала и история его образования // Приложение к книге Г.Ю. Верещагина «Байкал». — М.: Географгиз, 1949. 228 с.
68. Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Романов Р.Е., Леонова Г.А., Пузанов А.В. Гидробиологические условия формирования сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 1. С. 79–91.
69. Жирков И.И. О запасах и качестве сапропелевых месторождений разнотипных озер Центральной Якутии // Сапропель в сельском хозяйстве. — Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1983. С. 58–72.
70. Жуховицкая А.Л., Генералова В.А., Жолнерович В.А. Марганец в осадках современных озер Беларуси // Доклады АН БССР. 1986. Т. 30. № 9. С. 839–842.
71. Жуховицкая А.Л., Власов Б.П., Курзо Б.В., Кузнецов В.А. Озерный седиментагенез в голоцене Беларуси: геохимические и биологические аспекты. — Минск, 1998. 280 с.
72. Залесский М.Д. О силурийской водоросли, образующей кукерсит — горючий сланец // Журнал микробиологии. 1916. Т. III. № 3–4. С. 444–449.
73. Залесский М.Д. О морском сапропелите силурийского возраста, образованном синезеленой водорослью // Изв. Имп. Академии наук. 1917. Сер. VI. № 1. С. 3–18.
74. Залесский М.Д. Изучение микроскопического строения касьяновского сапропелевого угля Черемховского бассейна // Материалы по общей и прикладной геологии, 1928. Вып. 92. С.1–16.
75. Замана Л.В. Формирование и трансформация химического состава вод минеральных озер (на примере Забайкалья). // Доклады Академии наук. 2009. Т. 428. № 3. С. 382–385.

76. Занин Ю.Н., Замирайлова А.Г., Лившиц В.Р., Эдер В.Г. О роли скелетного и бесскелетного биогенного материала в формировании органического вещества баженовской свиты // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 4. С. 357–366.
77. Зарубина Е.Ю. Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры и образования. 2013. №5 (42). С. 441–444.
78. Захарова Ю.Р., Парфенова В.В. Метод культивирования микроорганизмов, окисляющих железо и марганец в донных отложениях озера Байкал // Известия РАН. Сер. биол. 2007. № 3. С. 290–295.
79. Земская Т.Н., Намсараев Б.Б., Парфенова В.В., Ханаева Т.А., Голобокова Л.П., Гранина Л.З. Микроорганизмы донных осадков оз. Байкал и экологические условия среды // Экология. 1997. № 1. С. 40–44.
80. Зыкина В.С., Волков И.И., Дергачева М.И. Верхнечетвертичные отложения и ископаемые почвы Новосибирского Приобья. — М.: Наука, 1981. 204 с.
81. Иванов Л.А. Наблюдения над водной растительностью озерной области // Тр. пресновод. биол. станции. СПб об-ва естествоисп., 1901. Т. 1.
82. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
83. Иметхенов А.Б. Природа переходной зоны на примере Байкальского региона. — Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1997. 231 с.
84. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в геохимии. — Новосибирск: Наука, 1981. 246с.
85. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. — М.: Наука, 1979. 208 с.
86. Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б. Сапропели: состав, свойства, применение. — М.: Изд-во «Рома», 1998. 120 с.
87. Ковда В.А. Происхождение и режим засоленных почв. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. Т.1. 568 с.
88. Кожов М.М. Озеро Котокель (гидробиологический очерк) // Известия биол.-геогр. научн. инст. при Вост. Сиб. гос.ун-те. 1938. Т. VIII. Вып.1–2. С. 1–45.
89. Козлов Н.С. Проблема сапропели в БССР // Торф и его использование в народном хозяйстве. — Минск, 1935.
90. Кокрятская Н.М., Забелина С.А., Титова К.В., Воронцова О.Н. Биогеохимические процессы цикла серы в эстуарии Северной Двины // Проблемы изучения, рационального использования и охраны природных ресурсов Белого моря. СПб, г. 2010. С. 81–82.

91. Кокрятская Н.М., Забелина С.А., Саввичев А.С., Морева О.Ю. Сезонные биогеохимические и микробиологические исследования малых озер таежной зоны северо-запада России (Архангельская область) // Водные ресурсы. 2012. Т. 39, № 1. С. 78–91.
92. Конторович А.Э. Геохимия верхнеюрских отложений Западно-Сибирской плиты // Литология и полез. ископаемые. 1967. № 3. С. 90–102.
93. Кордэ Н.В. О номенклатуре и типологии сапропелевых отложений // Тр. лаб. сапропелевых отложений АН СССР. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. Вып. VI. С. 5–33.
94. Кордэ Н.В. Биостратификация и типология русских сапропелей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 219 с.
95. Кордэ Н.В. Биостратиграфия отложений озера Котокель // Мезозойские и кайнозойские озера Сибири. — М.: Наука, 1968. С. 150–170.
96. Кравцов В.М., Донукалова Р.П. География Новосибирской области: учебное пособие. 3-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: ИНФОЛИО-пресс., 1999. 208 с.
97. Краснов И.И. Стратиграфия СССР. Четвертичная система — М.: Недра, 1984. Т 2. 556 с.
98. Краткая объяснительная записка к геологической карте Бурятской АССР масштаба 1:500000 / под ред. П.Ч. Шобогорова. — Улан-Удэ, 1981. 148 с.
99. Кривоногов С.К. Осадконакопление во впадинах Байкальской рифтовой зоны в позднем плейстоцене и голоцене: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Иркутск, 2010. 32 с.
100. Кривоногов С.К., Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Бобров В.А. Стратиграфия и возраст сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории: Матер. VII Всерос. литологического совещ. — Новосибирск: Изд-во ИНГГ СО РАН. 2013. Т.2. С. 102–105.
101. Кривонос О. И., Плаксин Г.В. Пористые углерод-минеральные материалы на основе сапропелевого сырья // Химия твердого топлива. 2015. № 1. С.39–43.
102. Кузнецов А.Б. Эволюция изотопного состава стронция в протерозойском океане: диссертация ... доктора геол.-минерал. наук. — Санкт-Петербург, 2013. 405 с.
103. Кузнецов С.И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. — М.: Изд-во АН СССР, 1952. 299 с.
104. Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. Методы изучения водных микроорганизмов. — М.: Наука, 1989. 288 с.
105. Куприянова Е.В., Пронина Н.А. Карбоангидраза — фермент, преобразивший биосферу // Физиология растений. 2011. Т. 58. № 2. С. 163–176.
106. Курзо Б.В. Экология водных организмов как фактор формирования свойств малозольных сапропелей // Каустобиолиты и экология: сб. науч. ст./ Ин-т торфа АН БССР: деп. в

- ЦБНТИ Минтоппрома РСФСР 05.01.89. № 26-гп // Торфяная промышленность: экспресс-информ. 1989. Вып. 2. С.31–33.
107. Курзо Б.В., Гайдукевич О.М., Кляуззе И.В., Зданович П.А. Особенности формирования вещественного состава сапропеля органического типа в озерах различных регионов Беларуси // Природопользование. 2012. Вып. 21. С. 183–191.
108. Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. — Томск, 1982. 189 с.
109. Ладейщиков Н.П. Особенности климата крупных озер. — М.: Наука, 1982. 136 с.
110. Ламакин В.В. О стратиграфическом расчленении четвертичной системы в береговой полосе Байкала // Тр. Ин-та географии АН СССР. 1959. Вып. 32. С. 45–69.
111. Леин А.Ю., Миллер Ю.М., Намсараев Б.Б., Павлова Г.А., Пименов Н.В., Русанов И.И., Саввичев А.С., Иванов М.В. Биогеохимические процессы цикла серы на ранних стадиях диагенеза осадков на профиле река Енисей-Карское море // Океанология. 1994. Т. 34. № 5. С. 681–692.
112. Леин А.Ю., Беляев Н.А., Кравчишина М.Д., Саввичев А.С. Изотопные маркеры трансформации органического вещества на геохимическом барьере вода–осадок // Доклады академии наук. 2011. Т. 436. № 2. С. 228–232.
113. 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. 2011а. № 2. С. 115–131.
114. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А., Кривоногов С.К. Микроэлементный состав поровых вод и сапропеля озера Духовое (Байкальский регион) // Минеральные индикаторы литогенеза: Матер. Росс. совещ. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2011б. С. 78–81.
115. 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.
116. Леонова Г.А., Богуш А.А., Кривоногов С.К., Тихова В.Д., Кондратьева Л.М., Росляков Н.А., Мальцев А. Е., В.А. Бобров. Некоторые аспекты диагенетического преобразования органогенных отложений оз. Духовое (Южное Прибайкалье) // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: Матер. VII Междунар. науч.-практ. конф. — Семей: Изд-во Семипалатинского гос.педагог. ин-та, 2012 а. Т. 1. С. 46–54.
117. Леонова Г.А., Бобров В.А. Осадкообразующая роль планктона в малых озерах юга Сибири // Геология морей и океанов: материалы XX Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. — М.: ГЕОС, 2013. Т. III. С. 44–49.

118. Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А., Мальцев А.Е. Сапропели: богатства со дна озер // Наука в России. 2014 г. №1. С. 28–35.
119. Леонова Г.А., Климин М.А., Копотева Т.А., Мальцев А.Е., Кривоногов С.К., Бобров В.А. К вопросу о генезисе органического вещества сапропеля озера Очки (Южное Прибайкалье) // Геохимия литогенеза: Материалы Российс. совещ. с междунар. участием. — Сыктывкар: Изд-во ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2014 б. С. 124–127.
120. Леонова Г.А., Бобров В.А., Климин М.А., Копотева Т.А., Кривоногов С.К. Редкоземельные элементы в голоценовом разрезе сапропеля озера Очки (Южное Прибайкалье) // Геология и минеральные сырьевые ресурсы Сибири. 2014 в. № 3 с. Ч. 2. С. 113–117.
121. Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. Богуш А.А., Бычинский В.А., Мальцев А.Е., Аношин Г.Н. Биогеохимические особенности формирования сапропеля в бессточных озерах Прибайкалья (на примере озера Очки) // Геология и геофизика. 2015 а. Т. 56, № 5. С. 949–970.
122. Леонова Г.А., Бобров В.А., Мальцев А.Е., Богуш А.А., Кривоногов С.К. Биогеохимия планктоногенного сапропеля озера Котокель (Прибайкалье) // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии: матер. IX междунар. биогеохимич. школы. Барнаул: ООО «Пять плюс», 2015 б. Т. I. С. 53–56.
123. Леонова Г.А., Бобров В.А., Мальцев А.Е., Кривоногов С.К., Пархомчук Е.В., Петрожицкий А.В. Геохимическая характеристика и стратиграфия карбонатных минеральных осадков озера Иткуль (Западная Сибирь) // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: Материалы VIII Всерос. литологич. совещ. — Москва: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015 в. Т. 2. С. 210–214.
124. Леонова, Г.А.; Бобров, В.А.; Мальцев, А.Е.; Богуш, А.А.; Кривоногов, С.К. Биогеохимические особенности формирования планктоногенного сапропеля озера Котокель (Прибайкалье) // Геология морей и океанов: Матер. XXI Междун. науч. конф. (Школы) по морской геологии. — М.: ГЕОС, 2015 г. Т. IV. С. 47–51.
125. Лисицын А.П. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря. — Доклады АН СССР. 1955. Т. 103. №2.
126. Лиштван И.И., Лопотко М.З. Использование сапропелей в народном хозяйстве // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве. — Минск: Наука и техника, 1976. С. 5–13.
127. Логвиненко Н.В. Петрография осадочных пород (с основами методики исследования). — М.: Высшая Школа, 1967, 416 с.
128. Логвиненко Н. В. Морская геология. — Л.: Недра, 1980, 343 с.



129. Логвиненко Н.В., Волков И.И., Соколова Е.Г. Родохрозит в глубоководных осадках Тихого океана // Докл. АН СССР, 1972. Т. 203. № 1. С. 204–207.
130. Логвиненко Н.В., Орлова Л.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане — Л.: Недра, 1987. 237 с.
131. Лопотко М.З. Использование сапропелей для повышения плодородия почв // Передовой опыт комплексного использования торфа. — М.: 1972. С.16–19.
132. Лопотко М.З. Озера и сапропель. Минск: Наука и техника, 1978. 87 с.
133. Лопотко М. З., Евдокимова Г. А. Сапропели и продукты на их основе. — Минск: Наука и техника, 1986. С. 6–61.
134. Лукашин В.Н. Геохимия микроэлементов в процессах осадкообразования в Индийском океане. — М.: Наука, 1981. 183 с.
135. Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л., Хомич А.А., Генералова В.А. Геохимия озерно-болотного литогенеза. — Минск: Наука и техника, 1971. 284 с.
136. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Кондратьева Л.М., Бобров В.А., Кривоногов С.К. Геохимия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское // Геология морей и океанов: Матер. XX Междунар. науч. конф. (Школы) по морской геологии. М.: ГЕОС, 2013. Т. IV. С. 102–106.
137. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К. Геохимические особенности голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское (Западная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. 2014 а. Т. 325. № 1. С. 83–93.
138. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Лазарева Е.В., Кривоногов С.К. Диагенетическое преобразование органо-минеральных сапропелей озера Большие Тороки (Западная Сибирь) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014 б. №3 (19). С. 65–76.
139. Мальцев А.Е., Богуш А.А., Леонова Г.А. Особенности химического состава поровых вод голоценового разреза сапропеля оз. Духовое (Южное Прибайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 2014 в. Т. 22. № 5. С. 517–534.
140. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А. Геохимия поровых вод донных отложений озера Большие Тороки (Западная Сибирь) // Современные проблемы гидрогеологии, инженерной геологии и гидроэкологии Евразии: Материалы Всерос. конф. с междунар. участием. — Томск: Изд-во ТПУ, 2015 а. С. 245–249.
141. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Мирошниченко Л.В. Минералогическая геохимическая характеристика карбонатных минеральных осадков озера Иткуль (Западная Сибирь) // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: Материалы VIII

- Всерос. литологич. совещ. — Москва: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015 б. Т. 2. С. 230–234.
142. Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Мирошниченко Л.В., Бобров В.А., Богуш А.А., Кривоногов С.К. Минеральный состав планктоногенного сапропеля оз. Котокель (Прибайкалье) // Геология морей и океанов: Материалы XXI Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. М.: 2015 в. 330 с.
143. Манасыпов Р.М. Биогеохимические особенности экосистем термокарстовых озер Субарктики Западной Сибири: автореф. дис. ... к-та биол. наук. Томск, 2013. 23 с.
144. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. — М.: Наука, 1964. — 315 с.
145. Масленникова А.В., Удачин В.Н., Дерягин В.В. Палеоэкология и геохимия озерной седиментации голоцена Урала. — Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 136 с.
146. Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом // РД 52.24.493–2006г — Ростов-на-Дону, 2006. 37 с.
147. Мац В.Д., Уфимцев Г.Ф., Мандельбаум М.М., Алакшин А.М., Поспеев А.В., Шимараев М.Н., Хластов О.М. Кайнозой Байкальской рифтовой впадины: Строение и геологическая история. — Новосибирск: Изд-во «Гео», 2001. 252 с.
148. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Коньшев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 6. С. 751–762.
149. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия. 2015. № 10. С. 925–944.
150. Меленевский В.Н., Сараев С.Н., Костырева Е.А., Каширцев В.А. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 2. С. 273–289.
151. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом // ПНД Ф 14.1:2.96–97. Ростов-на-Дону, 2004. 19 с.
152. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом // ПНД Ф 14.1:2.159–2000. М. 2005. 11 с.
153. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под редакцией Г.В. Остроумова. — М.: Недра, 1973. С. 63-68.

154. Методические указания по химическому анализу морских вод для стран — членов СЭВ. Гдыня, 1977. 275 с.
155. Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях. № 43. — М.: Гидрометеиздат, 1979. 38 с.
156. Морэ А. Нил и египетская цивилизация. — «Центрполиграф», 2007. 504 с.
157. Мусатова А.Я. Некоторые данные к изучению водорослей сапропелевых отложений озер Залучья // Тр. Лабор. генезиса сапропеля Ин-та горючих ископаемых. — М., Л.: Изд-во АН СССР, 1939. С. 105–109.
158. Намсараев Б.Б., Земская Т.И. Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. — Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал «Гео», 2000. 154 с.
159. Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) // Геохимия. 2008. № 10. С. 1085–1091.
160. Новиков Г.В. Некоторые особенности распределения марганца в ландшафтах Белоруссии // Прикладная геохимия Белоруссии. Минск, 1992. С. 154–159.
161. Общие закономерности возникновения и развития озер. Методы изучения истории озер. (Серия: История озер СССР). — Л.: Наука, 1986. 254 с.
162. Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология / отв. ред. Пронин Н.М., Убугунов Л.Л. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 340 с.
163. Органо-минеральное сырье сельскохозяйственного назначения Новосибирской области. — Новосибирск, 1990. 169 с.
164. Орлова Л.А. Голоцен Барабы. Стратиграфия и радиоуглеродная хронология // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. № 762. 127 с.
165. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств — М.: ГЕОС. 2013. 576 с.
166. Отчет Академии Наук за 1916 г. — Пг., 1916. 326 с.
167. Пантелеев К.Н. Озеро Котокель // Бурятияведение. Вып.3-4. — Верхнеудинск, 1927. С. 11–15.
168. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд. 2. — М.: ГИГЛ, 1975. 380 с.
169. Перельман А.И. Геохимия природных вод. — М.: Наука, 1982. 154 с.
170. Перельман А.И. Геохимия: Учеб. для геол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1989. 528 с.

171. Пидопличко А. П. Озерные отложения Белорусской ССР. — Минск: Наука и техника, 1975, 120 с.
172. Пидопличко А. П., Барсукова Р. И. Некоторые особенности генезиса малозольных сапропелевых отложений // Тр. Свердл. с-х института. — Свердловск, 1968. Вып. 17. С. 101.
173. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 140–147.
174. Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х. Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал Байкала // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 11. С. 1144–1160.
175. Покатилов Ю.Г. Биогеохимия гидросферы Восточной Сибири (химия вод — медико-биологический фактор эндемичесоматической заболеваемости населения) — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. — 248 с.
176. Покровская Т.Н. Типизация озер — накопителей органического вещества // Изв. АН СССР. Сер. геогр. 1973. № 1. С. 43–51.
177. Покровская Т.Н., Миронова Н.Я., Шилькрот Г.С. Макрофитные озера и их евтрофирование. — М.: Наука, 1983. 152 с.
178. Полонных А.К. Фитопланктон озер Иркана, Котокель и его продукция / Биопродуктивность евтрофных озер Иркана и Котокель бассейна озера Байкал // Тр. ГосНИОРХ. Вып. 279. — Л.: Промрыбвод., 1988. С. 17–24.
179. Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С., Тархов Ю.А. Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. 1978. № 9. С. 1411–1418.
180. Поползин А.Г. Озера юга Обь-Иртышского бассейна (зональная комплексная характеристика). — Новосибирск: Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1967. 339 с.
181. Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Часть I: Учебное пособие. — СПб.: СПбГИ (ТУ), 2010. 156 с.
182. Потонье Г. Сапропелиты // Нефтяное и сланцевое хозяйство / Перевод с немецкого / Под ред. К.П. Калицкого, Н.Ф. Погребова. Петроград, Изд-во Народного Комиссариата путей сообщения, 1920, 209 с.
183. Практикум по микробиологии. Учеб. пособие под ред. профес. А.И. Нетрусова. — М.: Изд-во «Академия», 2005. 604 с.
184. Путеводитель «Байкал» — М.: издательство «VIZA», 2011. 252 с.

185. Розанова Е.П. Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. // Тез. докл. Пушино: НЦБИ ФН СССР, 1976, с. 58–70.
186. Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. — М.: Наука, 1977. 256 с.
187. Романов Р.Е., Ермолаева Н.И. Оценка вклада планктона в формирование седиментационного потока в озере Котокель (восточное Прибайкалье). // Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова. 2014. Вып. 6. С. 211–219.
188. Ронов А.Б., Ермишкина А.И. Распределение марганца в осадочных породах. // Геохимия, 1959, №3, с. 206–225.
189. Россолимо Л.Л. Некоторые черты биологического прошлого озера Сомино (Владимирск. губ.) // Тр. Второго всесоюз. гидроб. съезда в Ленинграде. — Л., 1930.
190. Россолимо Л.Л. Озерное накопление кремния и его типологическое значение. — М.: Наука. 1971. 104 с.
191. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. — Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
192. Савенко А.В. Растворимость родохрита  $MnCO_3$  и физико-химическое состояние марганца (II) в морской воде. // Тез. докл. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. — М.: Изд-во ГЕОХИ, 2004. С. 60.
193. Савченко Н.В. Озера южных равнин Западной Сибири. — Новосибирск: Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 1997. 300 с.
194. Савченко Н.В. Гидрохимическое состояние озер низменных равнин Северной Евразии (на примере Западной Сибири). — Новосибирск, 2004. Деп. в ВИНТИ. № 1266.
195. Салихов Д.Н., Беликова Г.И., Сергеева Е.В. Термодинамика равновесий рудных минералов марганца // Геологический сборник. 2011. № 9. С. 164–172.
196. Семендяева Н.В., Галеева Л.П., Мармулев А.Н. Почвы Новосибирской области и их сельскохозяйственное использование. — Новосибирск: Изд-во Новосибирского государственного аграрного университета, 2010. 187 с.
197. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. — Новосибирск: Наука, 1986. 212 с.
198. Скабичевский А.П. Материалы по водорослям озера Духового // Изв. Биол.-геогр. науч.-иссл. ин-та Сиб. ун-та, 1942. № 9, 1–2. С. 49–72.
199. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в придонных водах. — М., 1950. Вып.17 (29). 290 с.
200. Соловьев М.М. Типы и распространение сапропелевых отложений в северной части БССР // Торф и его использование в народном хозяйстве. — Минск, 1935.

201. Солоненко В.П., Тресков А.А., Жилкин В.М. и др. Сейсмоструктура и сейсмичность рифтовой системы Прибайкалья. — М.: Наука, 1968. 220 с.
202. Сороковикова Е.Г., Помазкина Г.И., Белых О.И. Характеристика летнего фитопланктона оз. Котокельское // Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология. — Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. С. 146–155.
203. Справочник ресурсов сапропеля Украины.— Киев, 1994. Книга 1. 109 с.
204. Страхов Н.М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. Труды ГИН АН СССР (серия геологическая). 1951. Вып. 124. № 45.
205. Страхов Н.М. К вопросу о классификации современных осадков морей и озер малой минерализации // Изв. АН СССР, серия геол. 1953 а. № 3. С. 59–65.
206. Страхов Н.М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования // Известия академии наук СССР (серия геологическая). 1953 б. № 5. С. 12–49.
207. Страхов, Бродская Н.Г., Князева Л.М. и др. Образование осадков в современных водоемах. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. 791 с.
208. Страхов Н.М. К теории гумидного осадкообразования. — Бюллетень Моск. об-ва испыт. природы. Отд. геол., 1960. Т. 35. В. вып. 3.
209. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. 788 с.
210. Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. — М.: Наука, 1968. 495 с.
211. Страховенко В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, 2011. 33 с.
212. Страховенко В.Д., Таран О.П., Ермолаева Н.И. Геохимическая характеристика сапропелевых отложений малых озер Обь-Иртышского междуречья // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 10. С. 1466–1477.
213. Страховенко В.Д., Росляков Н.А., Сысо А.И., Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Таран О.П., Пузанов А.В. Геохимическая характеристика сапропелей Новосибирской области. // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 3. С.336–344.
214. Сукачев В. Н. Материалы к изучению болот и торфяников озерной области // Тр. пресновод. биол. станции СПб об-ва естествоисп., 1906. Т. II.
215. Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. — 277 с.
216. Титов Е.М. О химическом составе золы уральских сапропелей и к вопросу об образовании известковистых сапропелей // Тр. Лабор. сапропел. отложений. 1949. Вып. III.

217. Титова К.В., Кокрятская Н.М. Распределение реакционноспособного железа в донных отложениях малых озер // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. 2013 а. № 2. С. 49–54.
218. Титова К.В., Кокрятская Н.М. Соединение серы в воде и донных осадках малых озер юго-запада Архангельской области // Вестник МГОУ, серия «Естественные науки». 2013 б. № 2, С. 101–105.
219. Титова К.В., Кокрятская Н.М. Сульфатредукция в донных отложениях озера Святого (юг Архангельской области) // Вестник ИрГТУ, серия «Науки о земле», 2014. № 1 (84). С. 52–56.
220. Титова К.В. Биогеохимические процессы цикла серы в лимнических экосистемах юга Архангельской области: Автореф. дис. ... к-та геогр. наук. Санкт-Петербург, 2015. 21 с.
221. Томберг И.В., Сороковикова Л.М., Нецветаева О.Г., Сезько Н.П., Жученко Н.А. Химический состав и тенденции закисления снеговых вод и вод притоков Южного Байкала. // Оптика атмосферы и океана. 2016. Т. 29. № 06. С. 516–520.
222. Топачевский И.В. Сапропели пресноводных водоемов Украины // Геология и полезные ископаемы Мирового океана. — 2011. № 1. С. 66–72.
223. Удачин В.Н., Дерягин В.В., Китагава Р., Аминов П.Г. Изотопная геохимия донных отложений озер Южного Урала для оценки масштабов горнопромышленного техногенеза // Вестн. Тюменского гос. ун-та. 2009. № 3. С. 144–149.
224. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород. ГОСТ 23581.13–79, Госстандарт России, 01.01.1979.
225. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 11. С. 1197–1210.
226. Федотов П.С., Спиваков Б.Я. Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Успехи химии. 2008. Т.77. №7. с.690–703.
227. Флоренсов Н.А. Мезозойские и кайнозойские впадины Прибайкалья. — М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1960. 258 с.
228. Фролов В.Т. Литология. Кн. 1: Учебное пособие. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — 336 с.
229. Хазина И.В. Реконструкция природно-климатических обстановок среднего-позднего голоцена Новосибирского Приобья (по палинологическим исследованиям осадков оз. Белое) // Геология и геофизика. 2006. Т.47. № 8. С. 971–978.
230. Харвей Х.В. Современные успехи химии и биологии моря. — М., ИЛ, 1948.224 с.
231. Хатчинсон Д. Лимнология. — М., 1969.

232. Ходжер Т.В. Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. ...д-ра геогр. наук. — Москва, 2005. 44 с.
233. Ходжер Т.В., Сороковикова Л.М. Оценка поступления растворимых веществ из атмосферы и с речным стоком в озеро Байкал // География и природные ресурсы. 2007. №3. С. 185–191.
234. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. — М.: ГЕОС, 2006. 608 с.
235. Холодов В.Н. Осадочные бассейны, закономерности их формирования и принципы классификации. Сообщение 1. Бассейны седиментации // Литология и полезные ископаемые, 2010, № 1, с. 3–27.
236. Шабанов В.В., Маркин В.Н. Методика эколого-водохозяйственной оценки водных объектов. — М.: ФГБОУ ВПО РГАУ МСХА им. К.А. Тимирязева, 2014. 162 с.
237. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. — М.: Наука, 1972. 227 с.
238. Штин С.М. Озерные сапропели и их комплексное освоение. — М.: Изд-во МГГУ, 2005. — 373 с.
239. Элементный состав нефти и рассеянного органического вещества и методы их изучения: учебно-методическое пособие. — Казань: Казанский универ-т, 2012. 25 с.
240. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. — Л.: Наука, 1988. 272 с.
241. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2002. 422 с.
242. Юдович Я.Э. Геохимии осадочных пород (избранные главы): учебное пособие. — Сыктывкар: кафедра геологии Сыктывкарского государственного университета, 2007. 257 с.
243. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Соотношения изотопов углерода в стратиффере и биосфере: четыре сценария // Биосфера. 2010. Т.2. №2. С. 231–246.
244. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). — Сыктывкар: Геопринт, 2011. 742 с.
245. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца в карбонатных конкрециях. Обзор // Вестник. 2013. №4. С. 7–14.
246. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основные закономерности геохимии марганца. — Сыктывкар, Научный центр Коми, 2013. С. 40.
247. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия марганца. — Сыктывкар: Изд-во Геопринт, 2014. 540 с.
248. Юдович Я.Э., Майдль Т.В., Иванова Т.И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях. — Л.: Наука, 1980. 152 с.



249. Ambatsian P., Fernex F., Bernat M., Parron C., Lecolle J. High metal inputs to closed seas: the New Caledonian lagoon // *Journal of Geochemical Exploration*. 1997. V. 59. № 1. P. 59–74.
250. Andre W., Meyer F.W., Westphal H. A new model for the calcification of the green macro-alga *Halimeda opuntia* (Lamouroux) // *Coral Reefs*. 2014. V. 33. Iss. 4. P. 951–964.
251. Baksiene E., Ciunys A. Dredging of Lake and application of sapropel for improvement of light soil properties // *Journal of Environmental Engineering and and Landscape Management*. 2012. V. 20. N 2. P. 97–103.
252. Ball J.W., Nordstrom D.K. User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and rest cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. California: MenloPark, 1991. 189 p.
253. 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.
254. Bogush A.A., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bobrov V.A., Tikhova V.D., Kondratyeva L.M., Kuzmina A.E., Maltsev A.E. Diagenetic transformation of sapropel from Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia) // *Procedia Earth and Planetary Science*. ELSEVIER. 2013. N 7. P. 81–84.
255. Borowitzka M.A. Morphological and cytological aspects of algal calcification // *International Review of Cytology*. 1982. V. 74. P. 127–162.
256. Emeis K. and Weissert H. Tethyan—Mediterranean organic carbon-rich sediments from Mesozoic black shales to sapropels // *Sedimentology*. 2009. V. 56. P. 247–266.
257. Farrand M. Framboidal sulfides precipitated synthetically // *Miner. Deposita*. 1970. V. 5. P. 237–247.
258. Fedotov A.P., Vorobyeva S.S., Vershinin K.E. et al. Climate changes in East Siberia (Russia) in the Holocene based on diatom, chironomid and pollen records from the sediments of Lake Kotokel // *Journal of Paleolimnology*. 2012. V. 47. N. 4. P. 617–630.
259. Folk R.L. Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: textural evidence // *Journal of Earth System Science*. 2005. V. 114. №3. P. 369–374.
260. Gallego-Torres D., Martinez-Ruiz F., De Lange G.J., Jimenez-Espejo F.J., Ortega-Huertas M. Trace elemental derived paleoceanographic and paleoclimatic conditions for Pleistocene Eastern Mediterranean sapropels // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2010. V. 293. P. 76–89.
261. Gardner L.R. Chemical models for sulfate reduction in closed anaerobic marine environments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. V. 37. №1. P. 53–68.
262. Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, minerals and equilibria*. New York: Harper & Row, 1965. 450 p.
263. Goldstein G.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Plenum Press, 1981. 235 c.

264. Govindaraju K. Compilation of working values and description for 383 geostandards // *Geostandards Newsletter*. 1994. N 18. P. 1–158.
265. Karpov I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. and 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. N 4. P. 281–311.
266. Kawaguchi T., Decho A.W. A laboratory investigation of cyanobacterial extracellular polymeric secretions (EPS) in influencing CaCO<sub>3</sub> polymorphism // *Journal of Crystal Growth*. 2002. V. 240. P. 230–235.
267. Klemt E., Kaminski S., Miller R., Zibold G., Astner M., Burger M., Schmid E. Normierung von Extraktionsexperimenten zur Bestimmung der Bindung von Radiocaesium an Sedimente des Luganersees. In: *Umweltradioaktivität und Strahlendosen in der Schweiz*. Bundesamt für Gesundheit. 2000. B.4.4.1–5.
268. Knicker H., Hatcher P. Sequestration of organic nitrogen in the sapropel from Mangrove Lake, Bermuda // *Organic Geochemistry*. 2001. V. 32. P. 733–744.
269. Kohn M.J., Riciputy L.R., Orange D.L. Sulfur isotope variability in biogenic pyrite: Reflections of heterogeneous bacterial colonization? // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. P. 1454–1468.
270. Kostrova S.S., Meyer H., Chapligin B., Kossler A., Bezrukova E.V., Tarasov P.E. Holocene oxygen isotope record of diatoms from Lake Kotokel (southern Siberia, Russia) and its palaeoclimatic implications // *Quaternary International*. 2012. V. 290/291. P. 21–34.
271. Kozlovska J., Petraitis E. and Sereviciene V. Research of heavy metals distribution in bottom sediment of Lake Talksa (Lithuania) // *Proceedings of ECOpole*. 2012. V. 6. N 1. P. 99–103.
272. Krivonogov S.K., Takahara H., Yamamuro M., Preis Yu.I., Khazina I.V., Khazin L.B., Safonova I.Yu., Ignatova N.V. Regional to local environmental changes in southern Western Siberia: evidence from biotic records of mid to late Holocene sediments of Lake Beloye // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2012a. Vol. 331–332. P. 177–193.
273. Krivonogov S.K., Yamamuro M., Takahara H., Kazansky A.Yu., Klimin M.A., Bobrov V.A., Safonova I.Yu., Phedorin M.A., Bortnikova S.B. An abrupt ecosystem change in Lake Beloye, southern Western Siberia: palaeoclimate versus local environment // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012b. Vol. 331–332. P. 194–206.
274. Lauterborn R. Die sapropelische Lebewelt. 'Zool. Anz.', 1901, Bd. 24.
275. Leonova G.A., Bobrov V.A., Krivonogov S.K., Bogush A.A., Maltsev A.E., Anoshin G.N. Biogeochemical types of lake sapropels in Siberia. *Mineralogical Magazine*, 2013, V. 77, P. 1587.
276. Li Yuan-hui. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 3223–3240.

277. Lucas W.J. Alkaline band formation in *Chara corallina* // *Plant Physiol.* 1979. V. 74. P. 127–162.
278. Lundqvist G. Bodenablagerungen und Entwicklungstypen der Seen. ‘Die Biennengewässer’, 1927. Bd. II.
279. Maltsev A.E., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bobrov V.A. Biogeochemistry of the Big Toroki sapropel lake, Western Siberia. *Mineralogical Magazine*, 2013. V. 77. P. 1678.
280. Manasypov R.M., Vorobyev S.N., Loiko S.V., Kritzkov I.V., Shirokova L.S., Shevchenko V.P., Kirpotin S.N., Kulizhsky S.P., Kolesnichenko L.G., Zemtsov V.A., Sinkinov V.V., Pokrovsky O.S. Seasonal dynamics of organic carbon and metals in thermokarst lakes from the discontinuous permafrost zone of western Siberia // *Biogeosciences*. 2015. № 12. P. 3009–1028.
281. Maynard J.B. *Geochemistry of Sedimentary Ore Deposits*. Springer-Verlag, New York, 1983, 305 pp.
282. Middelburg J.J., De Lange G.J., Van der Weijden C.H. Manganese solubility control in marine pore waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987. Vol. 51, № 3. P. 759–763.
283. Mitterer R.M. Biogeochemistry of aragonite mud and oolites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1972. V. 36. № 12. P. 1407–1422.
284. Moller T., Schulz H., Hamann Y., Dellwig O., Kucera M. Sedimentology and geochemistry of an exceptionally preserved last interglacial sapropel S5 in the Levantine Basin (Mediterranean Sea) // *Marine Geology*. 2012. V. 291–294. P. 34–48.
285. Morford J.L., Emerson S.R., Breckel E.J., and Kim S.H. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69 N.21. P. 5021–5032.
286. Müller S., Tarasov P.E., Hoelzmann Ph., Bezrukova E.V., Kossler A., Krivonogov S.K. Stable vegetation and environmental conditions during the Last Glacial Maximum: New results from Lake Kotokel (Lake Baikal region, southern Siberia, Russia) // *Quaternary International*. 2014. Vol. 348. P.14–24.
287. Passier H.F., Middelburg J.J., Langea G.J., Bottcher M.E. Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties // *Marine Geology*. 1999. Vol. 153. P. 199–219.
288. Patterson W.P., Walter L.M. Depletion of  $\delta^{13}\text{C}$  in seawater  $\Sigma\text{CO}_2$  on modern carbonate platforms: Significance for the carbon isotopic record of carbonates // *Geology*. 1994. V.1. 22. № 10. P. 855–888.
289. Phedorin M.A., Bobrov V.A., Chebykin Ye. L., et al. Comparison of Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence with Conventional Techniques for the Analysis of Sedimentary Samples // *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 2000. V.24. N 2. P. 205–216.

290. Post H. Studier ofver nutidens korpogena jordbildingar, gyttja, du, torf och mylla. 'K. Syenska Vetensk. Akad. Handl.' 1862. Bd. 4. N 1.
291. Postgate J.R. Inorganic sulfur chemistry / Ed. G. Nikless. N.Y.: Elsevier, 1968. 770 p.
292. Potonie H. Über Faulschlamm (Sapropel) Gesteine. 'Sitzungs-Ber. d. Gesellsch. d. Naturf. Freunde su Berlin', 1904.
293. Ralph J., Hatfield R.D. Pirolisis-GC-MS characterization of forage materials // Journal of Agricultural Food Chemistry. 1991. № 39/ P. 1426–1437.
294. Shichi K., Takahara H., Krivonogov S.K., Bezrukova E.V., Kashiwaya K., Takehara A., Nakamura T. Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate records from Lake Kotokel, central Baikal region // Quaternary International. 2009. V. 205 (1–2). P. 98–110.
295. Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G. et al. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // Earth and Planetary Scien. Letter. 1966. V.145. P. 1–7.
296. Stankevica K., Klavins M., Rutina L. Accumulation of Metals in Sapropel // Material Science and Applied Chemistry. 2012. N 26. P. 99–105.
297. Tarasov P.E., Bezrukova E.V., Krivonogov S.K. Late Glacial and Holocene changes in vegetation cover and climate in southern Siberia derived from a 15 kyr long pollen record from Lake Kotokel // Climate of the Past. 2009. V. 5. P. 285–295.
298. Thomson J., Higgs N.C., Jarvis I. et al. The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, 1986. Vol. 50, № 8. P. 1807–1818.
299. Trudinger P.A., Lambert I.B., Skyring G.W. Biogenic sulfide ores: a feasibility study // Econ. Geol. 1972. Vol. 67. №8. P. 1114–1127.
300. Trudinger P.A. Biogeochemical cycling of mineral-forming elements. // Elsevier Sci. Publ. Co. 1979. P. 293–313.
301. Uomori M., Hayashi H., Yazaki F., and Yamaguchi T. Characteristics of Sapropel (Lake deposit) // Journal of Japan Society on Water Environment. 1998. V. 21. N 8. P. 540–544.
302. Veizer J. Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique (Chapter 3) // Stable isotopes in sedimentary geology. SEPM Short Course Notes. 1983. V. 10. P. 3–1 — 3–100.
303. Vine J.D., Tourtelot E.B. Geochemistry of black shale deposits // Econ. Geol. 1970. V. 65. N 3. P. 253–272.
304. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. V. 59. N 7. P. 1217–1232.

**~ П Р И Л О Ж Е Н И Я ~**

Таблица 1. Распределение химических элементов и зольности (зол.) по разрезу донных отложений оз. Большие Тороки

Глубина, см	Зол.	Fe	Ti	Al	K	Na	Ca	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Mn	Cr	V	Li	Hg	As	Be	Cd	Sb
	%	% сухой массы								мкг/г сухой массы												
1	63,4	1,36	0,16	2,27	0,56	0,55	7,9	1,02	143	16	4,7	186	7,6	670	40	29	14	0,028	6,3	0,033	0,03	3,8
5	62,5	1,42	0,18	2,35	0,61	0,56	7,4	1,06	129	14	4,9	195	7,3	682	44	32	15	0,044	10,2	0,022	0,03	3,8
9	62,5	1,42	0,20	2,36	0,61	0,58	6,9	1,01	102	17	5,1	142	8,0	636	44	34	14	0,037	7,0	0,022	0,04	2,6
15	63,2	1,47	0,22	2,57	0,67	0,62	6,8	1,05	45	21	5,2	77	5,5	639	48	39	15	0,036	6,3	0,029	0,04	2,5
21	64,8	1,55	0,23	2,44	0,7	0,61	7,1	1,00	25	20	5,5	68	8,7	647	56	36	15	0,031	9,8	0,021	0,05	2,7
27	61,4	1,42	0,18	2,40	0,66	0,62	7,4	1,05	21	17	5,1	58	6,9	660	48	34	15	0,026	9,2	0,033	0,03	2,5
35	60,8	1,27	0,14	2,01	0,54	0,47	8,1	1,06	25	17	4,5	46	5,5	669	40	26	14	0,022	9,3	0,027	0,04	2,5
41	60,9	1,22	0,14	2,09	0,50	0,50	7,9	1,04	15	15	5,0	47	5,6	664	37	24	14	0,019	5,7	0,039	0,06	1,7
51	61,0	1,16	0,15	1,86	0,50	0,43	8,3	1,06	16	15	4,3	48	5,3	683	39	28	18	0,015	6,9	0,040	0,15	1,4
59	63,3	1,10	0,13	1,84	0,45	0,43	9,3	1,11	17	15	3,5	47	11,0	732	35	25	18	0,014	10,0	0,028	0,06	3,8
67	63,6	1,00	0,11	1,68	0,42	0,39	11,1	1,07	19	14	3,6	43	4,7	739	30	24	18	0,021	9,5	0,033	0,04	3,0
73	69,9	1,06	0,14	1,86	0,47	0,43	10,6	1,04	22	15	3,7	42	4,8	774	37	39	20	0,016	6,9	0,027	0,04	1,8
75	72,0	1,67	0,26	3,26	0,79	0,60	8,2	1,18	25	24	6,3	54	6,4	800	55	58	26	0,013	4,0	0,024	0,20	1,7
81	77,5	2,34	0,33	2,10	0,97	0,56	7,6	1,09	27	24	8,3	71	9,7	751	76	81	22	0,016	1,2	0,040	0,06	1,8
89	71,3	1,43	0,18	2,36	0,60	0,46	10,9	1,18	36	17	5,4	85	5,3	827	47	51	23	0,014	1,0	0,029	0,07	4,8
99	74,5	1,02	0,11	1,64	0,45	0,39	12,7	0,99	30	14	3,6	59	4,3	761	32	39	26	0,018	1,0	0,024	0,05	4,2
109	72,3	1,01	0,01	1,67	0,43	0,36	13,3	0,92	27	16	3,9	52	3,8	696	34	40	26	0,018	4,6	0,031	0,07	3,6
117	67,1	1,06	0,09	1,57	0,42	0,36	12,8	0,91	28	16	4,0	53	3,5	647	33	40	25	0,014	4,3	0,029	0,03	3,2
121	53,7	1,44	0,08	1,46	0,37	0,35	11,1	0,84	37	15	4,6	59	2,9	508	36	38	18	0,020	6,7	0,053	0,06	3,7
125	44,6	2,00	0,10	1,82	0,49	0,39	5,2	0,83	33	22	7,6	69	4,0	394	48	35	12	0,022	3,2	0,032	0,08	1,4
131	59,7	2,95	0,24	4,13	1,12	0,68	1,8	1,02	36	32	9,3	102	9,2	236	75	65	21	0,021	1,0	0,440	0,20	0,4
137	62,6	3,26	0,30	3,53	1,26	0,74	1,3	0,98	42	37	8,5	93	11,0	207	88	76	22	0,023	3,4	0,420	0,18	1,7
145	87,1	3,23	0,46	6,02	1,84	1,04	1,0	1,23	45	43	8,4	98	16,0	174	107	12	33	0,019	12,0	0,430	0,13	3,0
153	92,6	3,42	0,54	6,19	2,23	1,39	0,8	1,19	44	42	8,7	106	20,0	183	118	138	41	0,018	17,5	0,590	0,12	4,3
159	94,7	3,38	0,54	6,24	2,10	1,35	0,7	1,13	41	40	8,9	102	20,0	165	114	135	38	0,017	12,0	5,000	0,14	2,9
167	96,6	3,71	0,59	6,49	2,36	1,24	0,6	1,18	30	38	10,5	94	19,0	196	125	143	50	0,020	10,0	3,300	0,08	3,9
177	96,9	3,70	0,60	5,91	2,27	1,50	0,8	1,30	28	54	17,4	95	21,0	205	123	140	48	0,016	9,2	4,100	0,16	3,8

Таблица 2. Распределение химических элементов и зольности (зол.) по разрезу донных отложений оз. Минзелинское. Прочерк — нет данных

Глубина, см	Зол.	Fe	Al	K	Na	Ca	Mg	Sr	Cu	Ni	Zn	Mn	V	Li	Pb	Hg	As	Be	Cd	Sb	Co
	%	% сухой массы								мкг/г сухой массы											
0	—	0,78	0,92	0,22	0,2	10,8	0,40	0,05	5	3,7	31	390	16	6,5	5,3	0,056	7	0,18	0,13	2,3	2,9
5	61,2	0,71	0,55	0,18	0,12	16,6	0,51	0,07	204	5,2	824	416	19	9,2	4,9	0,026	6	0,13	0,16	2,7	3,4
10	55,6	0,68	0,56	0,17	0,10	15,7	0,48	0,07	197	4,6	595	412	10	8,4	5,1	0,024	18	0,09	0,25	1,4	3,1
20	59,4	0,69	0,56	0,17	0,15	16,4	0,51	0,07	157	4,6	463	423	—	8,0	2,8	0,018	8	0,10	0,14	3,8	3,2
30	61,8	0,55	0,46	0,15	0,1	15,3	0,48	0,08	85	5,9	290	391	14	10,2	2,9	0,047	7	0,13	0,16	4,7	2,7
40	64,5	0,54	0,47	0,15	0,13	19,4	0,49	0,09	91	4,1	301	446	11	10,5	1,8	0,030	7	0,07	0,14	1,7	3,1
50	65,0	0,51	0,41	0,15	0,13	18,8	0,45	0,08	78	4,0	311	403	—	10,7	1,2	0,038	18	0,11	0,09	1,3	3,2
70	67,9	0,55	0,47	0,14	0,11	24,1	0,57	0,09	60	3,9	329	428	—	11,4	1,3	0,030	16	0,07	0,33	1,0	3,1
75	67,5	0,53	0,45	0,15	0,19	23,6	0,56	0,09	58	4,3	327	447	—	11,7	1,8	0,040	18	0,05	0,21	4,8	4,2
85	73,0	0,48	0,38	0,15	0,15	20,5	0,46	0,08	58	4,8	321	378	—	11,0	1,6	0,029	23	—	0,15	3,0	4,6
120	72,3	0,89	0,58	0,13	0,09	22,7	0,54	0,10	15	4,5	42	434	16	12,2	1,5	0,019	22	0,14	0,09	3,8	4,7
130	68,9	0,82	0,53	0,10	0,08	27,6	0,66	0,10	16	3,4	39	450	18	13,8	1,7	0,005	30	0,16	0,15	1,7	4,4
150	75,2	0,79	0,66	0,14	0,12	24,5	0,56	0,09	11	4,2	51	397	19	12,6	1,6	0,007	19	0,25	0,05	1,6	4,3
160	58,4	0,89	0,68	0,15	0,15	23,3	0,64	0,11	14	4,9	49	443	15	13,2	1,7	0,010	27	0,23	0,06	1,0	4,5
180	79,6	0,60	0,37	0,08	0,12	27,8	0,72	0,11	14	3,5	354	488	16	10,6	1,9	0,012	23	0,24	0,05	3,5	4,4
195	74,7	0,84	0,57	0,12	0,08	21,6	0,73	0,11	79	3,9	62	573	19	10,2	2,1	0,017	44	0,23	0,04	4,2	4,6
225	71,5	0,81	0,57	0,12	0,13	20,2	0,78	0,11	14	3,6	30	610	18	10,2	2,0	0,015	16	0,26	0,05	2,9	4,8
240	68,4	1,08	0,87	0,18	0,07	19,7	0,75	0,11	13	5,8	38	657	19	13,0	1,8	0,004	35	—	0,07	3,2	5,3
250	68,9	1,04	0,88	0,20	0,15	19,1	0,77	0,10	13	5,7	30	617	23	12,7	1,9	0,016	30	0,22	0,06	4,3	3,0
260	65,6	1,14	0,86	0,20	0,10	17,2	0,81	0,09	16	5,9	36	663	27	12,5	1,8	0,027	31	0,11	0,06	1,6	2,7
265	67,2	1,15	0,84	0,19	0,09	17,6	0,82	0,01	11	5,9	37	617	24	12,7	1,6	0,033	31	0,10	0,05	2,2	3,1
290	74,4	1,10	0,86	0,19	0,10	18,3	0,85	0,11	8	4,3	34	654	24	13,1	1,8	0,027	16	0,10	0,26	1,8	2,9
300	75,2	1,36	1,33	0,29	0,19	17,9	0,94	0,11	10	6,2	40	783	20	14,5	1,6	0,026	36	0,10	0,05	2,1	3,4
305	72,9	1,09	0,82	0,17	0,09	21,5	1,00	0,13	11	3,4	36	706	22	14,1	2,0	0,025	19	0,13	0,06	3,7	3,6
310	69,2	0,81	0,19	0,05	0,10	20,9	0,95	0,12	11	1,5	31	608	12	12,1	0,8	0,024	21	0,13	0,05	4,0	1,9
315	69,0	1,23	0,54	0,11	0,17	20,1	0,79	0,01	15	3,3	67	739	13	1,5	1,0	0,020	17	0,16	0,06	2,4	3,3
340	72,1	1,21	0,31	0,07	0,12	21,6	0,95	0,11	7	2,3	24	675	—	12,2	1,2	0,030	16	0,12	0,05	3,6	2,2
350	70,1	0,12	0,52	0,11	0,12	22,4	1,03	0,13	9	4,0	23	742	14	12,7	1,3	0,027	29	—	0,06	2,7	2,4
370	74,3	3,14	0,75	0,16	0,07	20,6	1,16	0,12	19	5,3	40	1105	21	13,5	1,1	0,038	34	—	0,11	4,0	2,8
405	75,4	2,30	0,84	0,19	0,10	20,8	0,96	0,14	26	4,7	53	863	18	14,3	1,2	0,033	86	—	0,29	2,7	2,5
415	80,9	2,91	1,02	0,23	0,12	21,0	1,00	0,13	16	5,2	36	983	21	14,4	1,1	0,028	122	—	0,05	1,3	1,6
420	82,0	3,27	1,10	0,24	0,13	20,4	1,03	0,12	22	5,3	36	1000	22	14,5	1,2	0,018	96	—	0,07	3,1	1,0
450	84,5	2,55	2,37	0,55	0,43	15,0	0,61	0,07	26	6,9	28	905	27	12,8	2,4	0,023	61	—	0,06	1,3	2,4
455	76,9	1,62	4,31	1,36	1,35	3,6	0,41	0,03	17	9,7	24	544	47	11,0	13,0	0,026	5	0,36	0,05	2,5	2,8
480	99,6	1,37	4,35	1,47	1,58	1,6	0,36	0,02	4	9,6	20	388	43	9,8	17,0	0,036	2	0,55	0,04	1,6	2,6

Таблица 3. Распределение химических элементов и зольности (зол.) по разрезу донных отложений оз. Иткуль

Глубина, см	Зол. см	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Sr	Mn	Zn	Co	Ni	Cu	Pb	Cd	V	Cr	Be	Li	As	Hg
		% сухой массы							мкг/г сухой массы												
1	90,0	2,45	4,18	10,5	1,6	1,4	0,98	1120	799	60	9,4	28	21	9,5	0,067	105	65	0,84	24	7,8	0,018
4	88,4	2,62	4,76	7,9	1,8	1,7	0,90	729	789	66	9,8	30	23	11,6	0,058	133	70	0,84	23	4,8	0,019
10	86,4	2,59	4,42	6,1	1,7	1,6	1,10	481	745	64	9,3	30	23	12,1	0,064	118	73	1,3	24	5,0	0,028
14	88,0	2,61	4,42	6,8	1,7	1,6	1,00	563	747	64	9,3	30	22	11,7	0,064	123	87	1,4	23	4,4	0,018
18	88,2	2,62	4,74	6,3	1,8	1,7	1,00	490	749	66	9,8	31	23	11,6	0,063	124	67	1,5	24	5,8	0,011
25	88,1	2,61	4,54	6,2	1,7	1,7	0,98	470	751	64	10,5	32	24	12,5	0,058	120	73	2,2	25	10	0,016
35	86,4	2,97	5,23	6,2	1,9	1,8	1,30	423	774	67	10,7	32	25	12,7	0,080	111	68	1,1	24	7,1	0,027
45	87,7	2,93	5,03	6,8	1,7	1,9	0,93	493	758	69	9,9	32	25	12,5	0,089	127	66	1,3	26	7,2	0,028
55	88,2	2,26	4,03	8,7	1,7	1,5	0,72	1098	776	55	7,5	25	21	9,0	0,080	96	52	1,2	23	9,7	0,026
75	85,7	2,44	3,66	11,8	1,3	1,2	0,69	1327	841	52	8,6	23	19	8,0	0,072	85	59	1,1	22	8,1	0,015
95	90,7	2,01	4,02	12,0	1,2	1,7	0,69	981	834	57	6,6	22	22	8,0	0,084	69	67	1,1	21	8,2	0,013
110	88,1	1,57	2,91	16,4	1,1	0,9	0,55	1259	999	49	6,3	20	17	5,1	0,097	55	49	0,61	18	8,0	0,024
130	94,2	2,80	4,60	3,7	0,9	2,5	1,33	336	332	67	9,3	32	27	11,1	0,110	116	72	1,7	26	15,9	0,029
136	85,6	1,00	0,68	22,0	0,8	0,2	0,30	3800	628	29	8,3	12	11	1,0	0,069	10	38	0,2	31	12,3	0,030
140	91,1	2,07	3,82	13,3	1,1	1,4	0,66	989	849	48	8,5	24	20	6,9	0,079	47	59	1,2	20	9,6	0,031
145	93,5	2,75	4,34	1,8	1,1	2,7	1,30	182	249	72	10,5	34	29	12,3	0,086	90	84	1,6	27	17,0	0,021
150	90,5	2,96	4,60	2,9	1,0	2,4	1,20	263	296	69	9,8	33	24	11,2	0,086	129	72	1,3	25	9,8	0,024
155	95,5	2,72	5,56	6,8	1,1	2,0	1,30	197	809	60	9,2	29	16	12,9	0,150	122	53	1,6	23	8,3	0,026
180	85,5	2,90	5,14	6,0	1,9	1,7	1,30	387	774	67	10,6	32	23	11,9	0,130	111	66	1,3	24	7,9	0,008



Таблица 4. Распределение химических элементов и зольности (зол.) по разрезу донных отложений оз. Котокель

Глубина, см	Зол. %	Fe	Al	% сухой массы				мкг/г сухой массы												
				Ca	Mg	K	Na	Sr	Mn	Co	Ni	Pb	Cd	V	Cr	Be	Li	Sb	As	Hg
0	36,1	4,42	2,33	0,47	0,29	0,46	0,40	69	367	7,9	64	11,5	0,40	56	69	0,92	11,0	1,8	1,5	0,046
10	36,2	3,26	2,39	0,51	0,31	0,47	0,41	81	346	8,2	56	7,3	0,27	49	58	0,98	11,3	1,8	1,0	0,048
16	36,7	4,51	2,43	0,50	0,31	0,48	0,42	84	308	8,2	55	8,8	0,21	49	66	0,96	10,9	8,2	1,0	0,054
22	38,1	5,14	2,39	0,45	0,31	0,49	0,43	80	266	7,6	52	7,5	0,14	50	70	0,93	10,8	2,9	1,0	0,060
38	42,8	6,12	2,25	0,43	0,30	0,47	0,43	74	247	8,0	58	7,2	0,12	58	73	0,82	10,5	6,0	1,0	0,052
50	42,7	4,13	2,61	0,52	0,35	0,56	0,57	92	240	7,9	68	6,8	0,13	59	68	1,00	11,5	8,4	1,0	0,045
60	42,6	4,87	2,49	0,52	0,34	0,54	0,50	87	274	8,4	67	6,4	0,13	52	70	1,40	12,2	8,5	1,1	0,039
70	43,7	4,38	2,79	0,60	0,37	0,57	0,49	89	392	10,8	93	5,8	2,70	61	73	1,10	13,1	6,5	1,0	0,026
83	42,9	4,53	3,03	0,64	0,38	0,60	0,60	96	328	10,8	79	5,2	6,80	58	70	1,10	12,9	4,9	1,0	0,079
95	40,5	4,41	2,65	0,65	0,37	0,55	0,53	95	312	9,0	52	6,0	1,80	55	65	1,10	11,6	5,2	1,4	0,052
105	40,3	4,40	2,36	0,64	0,36	0,53	0,49	95	358	7,8	25	5,3	0,11	53	61	1,20	11,5	5,5	1,6	0,046
115	42,9	4,30	2,59	0,83	0,41	0,58	0,54	95	423	8	20	4,6	0,05	56	62	1,20	13,1	9,7	2,0	0,053
128	41,9	3,65	2,09	0,64	0,34	0,49	0,44	84	304	5,8	17	5,0	0,10	55	56	1,20	10,9	4,7	1,7	0,057
138	38,7	3,10	1,62	0,57	0,29	0,41	0,35	76	220	4,7	14	3,6	0,10	47	46	0,96	9,6	3,7	1,1	0,051
148	40,2	3,33	1,64	0,65	0,30	0,42	0,34	80	290	5,1	15	4,8	0,08	49	51	0,90	9,9	6,6	1,7	0,058
160	41,5	4,30	2,27	0,80	0,38	0,54	0,43	101	395	7,8	19	5,4	0,13	55	61	1,60	12,5	8,2	1,2	0,031
170	44,5	4,58	2,20	0,71	0,36	0,52	0,42	89	270	7,8	18	6,3	0,10	58	61	1,20	12,1	9,2	1,9	0,072
180	45,3	4,38	2,25	0,72	0,39	0,53	0,45	93	250	6,9	18	5,1	0,11	65	60	1,10	12,9	5,4	1,3	0,044
193	45,4	4,29	2,64	0,77	0,43	0,62	0,62	114	239	7,2	18	5,0	0,11	66	62	1,20	12,4	6,3	1,0	0,061
205	40,6	3,01	2,26	0,55	0,29	0,45	0,49	73	246	5,7	15	3,6	2,40	62	51	0,98	10,5	2,5	1,5	0,061
215	41,7	2,24	2,08	0,53	0,25	0,40	0,46	66	204	5,1	16	3,6	2,20	65	45	0,89	10,1	1,0	1,6	0,019
225	44,9	2,31	2,18	0,65	0,31	0,42	0,44	74	283	5,1	15	3,4	1,00	67	39	1,20	10,4	1,3	1,3	0,031
235	43,2	2,52	2,33	0,69	0,32	0,44	0,45	76	307	5,4	14	3,8	0,42	70	39	0,99	10,3	1,0	1,2	0,029
245	41,8	3,24	2,70	0,66	0,38	0,51	0,47	81	333	5,9	16	3,9	0,44	73	46	1,20	12,0	1,0	1,3	0,039
265	31,2	2,23	2,09	0,63	0,26	0,37	0,36	64	280	4,8	14	5,5	0,43	40	35	0,90	10,8	1,1	1,2	0,051
275	32,5	2,21	2,11	0,65	0,25	0,39	0,39	71	282	4,3	15	2,9	0,57	39	35	0,91	9,3	3,8	2,2	0,065
285	32,6	2,08	2,02	0,56	0,26	0,49	0,61	65	265	4,6	19	3,1	1,60	44	34	0,88	9,1	3,5	1,3	0,041
295	34,1	2,28	1,99	0,50	0,24	0,37	0,38	62	245	4,5	27	3,8	2,50	41	36	0,85	8,5	1,0	1,0	0,045
305	35,7	2,52	1,98	0,41	0,24	0,34	0,35	55	233	4,2	19	2,7	0,27	37	38	0,78	8,8	1,5	1,3	0,052
315	35,3	2,43	1,97	0,42	0,23	0,33	0,35	59	239	4,7	14	3,9	0,19	40	35	0,79	8,7	1,5	1,9	0,038
325	36,2	2,14	1,85	0,48	0,23	0,32	0,33	55	232	4,1	11	2,2	0,13	36	31	0,77	8,1	21	1,5	0,044
335	36,3	2,24	2,06	0,46	0,26	0,35	0,36	60	249	4,1	12	3,2	0,17	41	36	0,79	9,2	1,5	1,4	0,050
355	36,1	2,02	2,07	0,54	0,26	0,34	0,37	63	261	4,6	11	3,4	0,16	38	34	0,79	9,2	3,0	1,0	0,046
365	37,1	2,26	2,20	0,56	0,25	0,37	0,40	65	256	5,5	12	2,8	0,15	43	37	1,00	9,3	1,6	1,0	0,036
385	35,6	2,02	2,23	0,54	0,27	0,36	0,40	67	254	5,2	12	2,9	0,15	44	33	0,86	9,6	2,1	2,1	0,080
395	36,2	2,50	2,57	0,52	0,29	0,41	0,43	71	268	5,7	14	3,5	0,19	51	41	1,20	11,1	3,9	1,8	0,058

Таблица 5. Распределение химических элементов и зольности (зол.) по разрезу донных отложений оз. Духовое. Прочерк — нет данных

Глубина, см	Зол. %	% сухой массы							мкг/г сухой массы											
		Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ti	Mn	Li	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb	Hg
0	35,2	0,21	0,26	2,0	0,36	0,80	3,64	0,120	586	9,7	1,20	—	31	6,6	29	32	82	113	11,8	—
5	31,9	0,20	0,27	1,7	0,35	0,88	2,63	0,110	359	9,4	1,43	—	33	7,6	31	31	68	109	40,0	—
10	30,9	0,18	0,24	1,6	0,31	0,89	2,96	0,110	488	9,6	1,16	—	30	7,6	29	27	68	—	—	—
15	32,6	0,28	0,27	1,7	0,24	0,56	3,39	0,092	505	9,7	0,79	45	25	3,7	34	30	57	125	8,0	0,038
19	31,4	0,15	0,25	1,7	0,32	0,58	3,17	0,091	346	8,7	0,83	22	25	4,9	30	27	59	129	8,2	0,085
24	31,1	0,26	0,25	1,8	0,24	0,58	3,27	0,090	265	8,4	0,66	43	27	4,8	30	20	56	118	6,8	0,040
32	31,9	0,18	0,25	1,9	0,29	0,57	3,27	0,100	628	8,5	0,67	49	26	5,4	28	27	54	119	6,8	—
36	31,6	0,32	0,25	1,9	0,28	0,58	3,26	0,088	321	9,1	0,62	41	27	4,4	29	22	56	115	6,7	0,039
45	31,0	0,16	0,25	1,8	0,28	0,56	3,00	0,097	294	8,8	0,65	50	28	4,1	32	18	59	119	7,0	0,035
51	30,8	0,20	0,26	1,9	0,25	0,59	2,63	0,091	222	9,1	0,68	19	27	4,3	32	16	60	117	7,3	0,050
57	30,1	0,16	0,27	1,9	0,28	0,60	2,72	0,096	248	9,1	0,65	27	27	3,6	30	17	57	122	7,1	—
65	29,1	0,33	0,26	2,1	0,31	0,60	2,83	0,110	242	8,8	0,87	29	26	5,1	34	21	74	127	8,0	0,052
70	29,5	0,39	0,26	2,0	0,29	0,6	3,22	0,098	270	9,1	0,83	40	26	4,8	29	26	93	112	6,4	0,036
72	28,7	0,16	0,26	2,0	0,28	0,59	3,16	0,100	322	8,4	0,74	32	25	4,6	37	23	67	106	6,0	0,042
78	29,6	0,28	0,27	2,3	0,32	0,66	2,79	0,110	244	8,9	0,91	22	26	5,3	41	23	75	124	6,8	0,013
82	29,6	0,20	0,30	2,3	0,29	1,14	2,59	0,100	240	8,7	0,83	47	25	3,9	38	20	69	117	6,2	0,042
90	29,2	0,18	0,26	2,2	0,29	0,68	2,80	0,097	271	8,4	0,81	51	26	4,7	38	19	65	127	6,5	0,033
92	28,5	0,54	0,26	2,0	0,27	0,64	2,98	0,094	270	8,2	0,84	52	25	4,7	38	19	63	116	6,0	0,047
98	26,9	0,17	0,25	2,0	0,29	0,66	2,75	0,097	300	8,0	0,87	50	25	4,7	37	18	61	116	6,2	0,041
104	28,1	0,18	0,27	1,9	0,29	0,65	2,83	0,100	316	9,0	0,84	59	28	4,8	36	18	94	116	6,5	0,023
112	23,5	0,57	0,21	1,6	0,24	0,50	2,32	0,084	229	6,9	0,71	25	20	3,2	27	14	101	93	5,1	0,022
120	21,0	0,13	0,2	1,5	0,22	0,50	1,86	0,073	247	6,4	0,60	24	18	3,4	26	13	54	91	4,5	0,034
126	26,6	0,17	0,25	1,8	0,27	0,64	2,40	0,091	275	7,9	0,61	34	22	5,1	30	14	62	111	5,9	0,016
132	26,0	0,18	0,26	1,9	0,28	0,66	2,30	0,093	302	8,2	0,72	32	23	4,5	30	18	63	116	5,9	0,018
138	23,4	0,16	0,24	1,7	0,26	0,50	2,03	0,084	282	7,2	0,61	33	22	3,2	24	12	55	104	4,8	0,031
142	25,8	0,17	0,25	1,8	0,28	0,66	1,80	0,092	291	8,0	0,72	28	25	4,8	27	20	60	118	5,4	0,059
150	25,2	0,19	0,24	1,4	0,28	0,93	2,16	0,098	299	7,0	0,84	—	23	5,0	25	19	64	104	5,5	0,037
156	24,4	0,19	0,25	1,3	0,27	1,03	2,11	0,092	303	7,0	0,80	—	23	4,1	115	13	65	100	4,0	0,046
162	22,9	0,17	0,22	1,2	0,23	0,91	1,99	0,081	285	6,8	0,69	—	18	4,4	23	14	70	91	3,5	0,028
168	25,0	0,29	0,3	1,6	0,35	1,08	2,11	0,120	328	8,4	0,75	—	24	5,0	26	10	84	126	3,6	0,037
172	27,5	0,38	0,34	1,8	0,39	1,12	2,16	0,120	343	9,1	0,71	—	25	6,4	28	16	91	146	4,3	0,035

Таблица 6. Распределение химических элементов и зольности (зол.) по разрезу донных отложений оз. Очки. Прочерк — нет данных

Глубина, см	Зол. %	% сухой массы								мкг/г сухой массы														
		Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Sr	Li	Be	Pb	Hg
2	14,7	0,11	0,12	1,25	0,2	0,26	0,16	0,45	19	25	74	3,0	18	162	447	1,9	0,3	0,29	1,3	23	—	—	10,0	0,084
8	15,8	0,12	0,14	1,6	0,24	0,21	0,11	0,46	31	32	74	3,5	12	71	255	4,2	0,3	0,53	1,3	29	4,7	0,37	7,4	0,041
24	17,7	0,11	0,13	1,6	0,21	0,20	0,11	0,45	28	35	72	3,1	24	39	185	1,1	0,1	0,20	2,0	25	4,1	0,34	4,4	0,023
34	19,0	0,11	0,13	1,6	0,21	0,20	0,10	0,46	35	18	72	2,8	26	36	182	3,1	0,2	0,20	2,5	25	4,1	0,43	2,9	0,026
56	19,8	0,08	0,1	1,4	0,15	0,20	0,08	0,40	14	42	72	2,6	9	33	157	1,1	6,7	0,21	1,4	25	3,6	0,45	3,4	0,022
64	22,5	0,14	0,16	1,9	0,27	0,22	0,13	0,54	28	36	89	3,2	22	37	162	1,0	0,1	0,19	11,5	23	4,9	0,39	3,0	0,022
94	23,8	0,12	0,15	1,7	0,24	0,22	0,11	0,53	35	41	92	3,3	15	27	157	1,0	0,3	0,21	1,0	23	4,4	0,33	2,4	0,048
102	24,4	0,15	0,17	1,9	0,32	0,23	0,11	0,51	33	30	91	3,5	20	29	138	2,0	0,3	0,39	7,0	24	3,9	0,70	3,4	0,039
134	22,7	0,16	0,18	1,9	0,30	0,24	0,13	0,59	41	43	109	3,5	17	24	185	1,3	0,3	2,80	1,0	25	5,5	0,40	3,6	0,055
142	22,3	0,13	0,15	1,6	0,24	0,24	0,11	0,50	45	35	95	3,6	31	22	162	2,9	0,5	4,80	1,0	25	4,5	0,35	4,6	0,041
160	27,5	0,21	0,21	2,0	0,37	0,23	0,16	0,62	38	35	111	4,3	22	25	154	1,5	0,1	0,80	1,0	24	6,7	0,33	2,8	0,054
174	24,9	0,16	0,18	1,9	0,30	0,24	0,13	0,57	41	49	99	4,3	12	17	118	1,0	0,1	0,57	1,0	25	5,7	0,33	3,7	0,047
182	28,2	0,17	0,17	2,1	0,38	0,30	0,01	0,60	32	29	135	3,1	18	40	96	1,9	0,3	0,40	1,3	23	4,8	0,37	2,7	0,029
190	25,5	0,13	0,17	1,9	0,28	0,25	0,10	0,56	37	32	105	4,6	26	40	117	1,5	0,3	0,38	1,0	—	3,8	0,34	4,3	0,038
210	25,7	0,14	0,18	2,1	0,30	0,34	0,08	0,66	32	33	150	4,2	28	37	106	2,0	0,3	0,40	1,8	—	4,1	0,36	4,9	0,050
222	21,6	0,13	0,16	1,9	0,27	0,34	0,08	0,64	32	32	153	5,0	28	53	112	2,4	0,3	0,29	1,0	—	4,0	0,30	3,7	0,048
230	25,8	0,19	0,23	2,2	0,37	0,38	0,10	0,74	42	39	163	5,9	30	42	91	4,0	0,3	0,43	3,6	—	5,3	0,28	2,9	0,052
242	24,9	0,19	0,23	1,9	0,37	0,31	0,11	0,74	37	37	135	5,0	27	39	85	1,0	0,3	0,36	1,0	—	5,3	0,30	3,1	0,040
250	25,9	0,18	0,21	1,8	0,34	0,31	0,12	0,80	38	32	132	1,0	30	40	85	1,8	0,2	0,17	1,2	—	6,8	0,37	1,7	0,058
262	28,4	0,29	0,33	2,6	0,49	0,38	0,16	1,07	46	39	161	5,5	30	52	144	1,0	0,3	0,38	1,2	—	11,0	0,34	2,4	0,049
270	34,3	0,39	0,37	3,1	0,57	0,39	0,20	1,17	55	44	168	6,4	29	59	169	2,6	0,3	0,35	1,4	—	13,0	0,34	4,0	0,037
282	33,6	0,44	0,45	3,3	0,69	0,47	0,20	1,38	52	46	186	6,3	34	43	172	1,5	0,2	0,32	1,0	—	15,0	0,38	2,2	0,018
290	37,5	0,43	0,43	3,2	0,69	0,44	0,20	1,32	52	45	188	6,3	37	53	150	1,6	0,7	0,33	1,0	—	15,0	0,32	2,4	0,031
298	39,1	0,49	0,49	3,5	0,78	0,48	0,23	1,60	55	46	206	7,6	41	54	146	4,8	0,3	0,39	1,0	—	17,0	0,34	2,5	0,049
310	69,6	0,98	1,00	6,6	1,62	0,65	0,42	2,92	104	91	324	10,0	50	48	195	2,4	0,3	0,44	1,0	—	34,0	0,49	4,6	0,036
322	77,2	1,26	0,97	5,8	1,49	0,73	0,45	2,74	118	86	394	17,0	52	41	162	1,4	0,2	0,49	1,8	—	32,0	0,58	2,0	0,029
330	79,8	2,16	0,87	6,1	1,8	1,04	0,53	2,16	99	99	389	6,7	27	17	64	1,4	0,2	0,28	1,5	—	23,0	0,47	2,3	0,029
340	98,5	2,40	0,44	5,3	1,66	0,85	0,18	1,62	45	39	626	4,7	17	11	38	1,0	0,2	0,14	1,0	—	20,0	0,43	2,7	0,021