

УДК 543.51:546.791.027(282.256.341)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ САПРОПЕЛЯ ОЗЕРА КИРЕК (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ) МЕТОДОМ РФА СИ

© 2012 г. В. А. Бобров¹, М. А. Федорин², Г. А. Леонова¹, Ю. Н. Маркова³,
Л. А. Орлова¹, С. К. Кривоногов¹

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН

Поступила в редакцию 22.09.2011 г.

Методом РФА СИ выполнено сканирование двух кернов сапропеля 6.2 м (координаты бурения 56°11'93" с.ш., 84°23'22" в.д.) и 3.6 м (56°10'93" с.ш., 84°22'94" в.д.), поднятых с глубин 5 и 7 м соответственно в оз. Кирек (юг Томской области, Западная Сибирь). На основе различия содержания восьми химических элементов в стратифицированных горизонтах кернов установлены геохимические типы сапропелей и их распространенность. В осадке 6.2-метрового керна на протяжении всего голоцена преобладает известковистый низкожелезистый сапропель, геохимическая характеристика которого представлена средними значениями 13 химических элементов в слоях, сгруппированных по основным климатическим периодам голоцена. Органожелезистый сапропель мощностью в 90 см вскрыт в 3.6-метровом керне в интервале 215–305 см (возраст 7–4 тыс. л. н.). На остальных горизонтах керна осадок представлен известковистым сапропелем, но содержащим более высокие концентрации железа по сравнению с первым типом. Геохимическая специализация этих двух типов сапропелей (в 3.6-метровом керне) охарактеризована средним содержанием 31 химического элемента. Выдержанность составов и концентраций химических элементов в сапропелях в голоценовом разрезе осадков в свою очередь свидетельствует о тождественности условий формирования разновидностей (типов) сапропеля.

ВВЕДЕНИЕ

Органогенные озерные осадки – сапропели (так же, как торф и почва) являются биокосной системой, депонирующей атмосферный углерод, биогенные элементы и тяжелые металлы, тем самым участвуя в формировании геохимического фона поверхности, и в частности, поверхности обширной болотно-таежной равнины Западной Сибири. В озере Кирек, расположенном в таежной полосе юга Томской области, за период голоцена накопились большие объемы (2.2 млн. м³) сапропеля [1]. В настоящее время поверхность дна на мелководных прибрежных участках покрыта ковром водной растительности (макрофитами), которые исчезают на глубинах в 5–7 м, где накапливается планктоногенный детрит, оставаясь во взвешенном состоянии десятки лет (по присутствию ¹³⁷Cs и атмосферного ²¹⁰Pb). На мелководных участках формировался известковистый сапропель (Ca/Fe = 150) за счет разложения биомассы макрофитов. Органожелезистый сапропель (Ca/Fe = 0.25) формировался за счет отмирания биомассы фито- и зоопланктона, заселявшего водное пространство озера [2]. На переходных глубинах (3.5–4.5 м) формировался сапропель смешанного генезиса, который является разновидностью известковистого сапропеля

(Ca/Fe = 6). Для образования первого типа сапропеля принципиальным является мелководье и гидрокарбонатный состав воды, для второго – глубина дна и приток болотных вод, поставляющих железо с заболоченных территорий. Таким образом, обводненность озера и химический состав воды в геологическом прошлом в различные климатические периоды голоцена могли явиться определяющими факторами формирования микрорезлементного состава стратифицированных горизонтов осадка. Обмеление водоема выводит глубинные площади донной поверхности на уровень, благоприятный для формирования известковистого сапропеля с участием водной растительности (макрофитов). Более того, обмеление озера может привести к развитию болотной растительности, в минеральном питании которой играют заметную роль атмосферные выпадения. Основной задачей исследования является выявление геохимической характеристики основных типов сапропелей и их распространенность в осадочной толще голоценовых отложений, вскрытых в точках бурения. Материалом наших исследований служили 6.2- и 3.6-метровые керны, поднятые ударным бурением в точках с координатами 56°11'93" с.ш., 84°23'22" в.д. и 56°10'93" с.ш., 84°22'94" в.д. Глубины поверхности дна в момент бурения составляли 5 и 7 м соответственно. На основе радио-

углеродного датирования определен возраст поднятых осадков: для 6.2-метрового керна (12 тыс. л. н.) даны шесть датировок через каждые 90 см поднятого керна, для 3.6-метрового керна (8.6 тыс. л. н.) получены две датировки.

МЕТОДИКА

Широкий круг химических элементов, начиная с атомного номера 19, вплоть до W, Pb, Th, U на станции элементного анализа ВЭПП-3 Института ядерной физики (ИЯФ) определяется на уровне кларковых концентраций в земной коре [3–5]. Геохимическая особенность сапропеля состоит в том, что на долю H_2O приходится до 90–95% весовой массы в силу его высокой влажности; на долю всех остальных химических элементов, включая биогенные, — не более 10–5%. Таким образом, чувствительность метода РФА СИ при анализе исходного (природного) сапропеля на два порядка снижается для элементов, присутствующих глинистым озерным осадкам. Процедура высушивания (избавление от влажности) не гарантирует сохранности в зольной части сапропеля биогенных элементов, входящих в структуру органического вещества: возникает вторичное перераспределение микроэлементов при извлечении керна сапропеля из его природной водной среды. Тем не менее, применение метода сканирования на станции элементного анализа ВЭПП-3 ИЯФ дает возможность, несмотря на низкую концентрацию зольных элементов, проследить за распределениями K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Br, Sr, Rb и Zr во всем голоценовом разрезе с временным шагом 1–3 года. Несмотря на ограниченную чувствительность к выявлению более широкого списка микроэлементов, сканирование именно влажного сапропеля является принципиальным предварительным методом комплексного исследования образцов кернов, поскольку при этом сохраняется целостность и непрерывность керна.

Методика сканирования кернов выдерживалась согласно работам [6–9]. Образцы осадка (слэбы длиной 30 см, шириной 1.5 см, толщиной 0.5 см) вырезались из осевой части керна и упаковывались пищевой пленкой. Тем не менее, упаковка слэбов в пищевую пленку не гарантирует сохранности исходной влажности сапропеля, которая могла меняться в различной степени в разных слэбах. Это зависело как от природы самого сапропеля, так и от времени отбора до измерения в атмосфере лабораторных помещений. В связи с этим расчет абсолютных концентраций элементов по спектрам флуоресцентного излучения мог содержать систематические ошибки, большие для легких по атомному номеру элементов. Вертикальная апертура пучка СИ составляла 0.5 мм, шаг сканирования равнялся 0.5 мм для верхних 360 см керна и 1 мм для нижних 360–620 см керна.

Таким образом, для 6.2-метрового керна сапропеля получена запись РФА-спектров для 9300 микрогоризонтов, а для 3.6-метрового керна в интервале 1.8–3.6 м — 1800 микрогоризонтов.

Параллельно с отбором влажного сапропеля в слэбы в этих же интервалах керна отбирали фрагменты сапропеля толщиной 2 см, высушивали до воздушно-сухого состояния для последующего изготовления прессованных таблеток плотностью 0.1 г/см². Таким образом было изготовлено 20 таблеток, соответствующих 20-ти слэбам. Содержание элементов в каждой таблетке соответствовало среднему содержанию элементов в (40–20) микрогоризонтах в пределах каждого слэба. Работа с влажным сапропелем (в слэбах) создает большие методические трудности. Неконтролируемые значения влажности в микрогоризонтах в момент сканирования слэбов сказывались на расчетах абсолютных значений содержания химических элементов при тестировании по прессованным таблеткам. Вертикальное размещение слэбов приводило к избыточной увлажненности нижних частей слэбов, что, естественно, сказывалось на поглощении флуоресцентных линий Ca-K α и Sr-K α (3.6 и 14.1 кэВ). В окончательных корректировках результатов расчетов использовалось отношение значений Ca/Sr (400), принимаемое в качестве постоянного значения для биогенного карбоната. При расчетах содержания химических элементов в таблетках по данным РФА СИ использовались стандартные образцы сравнений СО с углеродной, карбонатной и силикатной матрицами — Тр-1, СИ-1, СИ-3, БИЛ-1, СА-1, СТ-1а. Расшифровка спектров сканирования сопоставлялась с данными по таблеткам и приведена к концентрациям в сухом сапропеле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного сканирования 6.2-метрового керна сапропеля получена сплошная, без пропусков, запись спектров РФА СИ, по которым определены концентрации восьми химических элементов в каждом из 9300 микрогоризонтов керна. Распределение химических элементов по временной шкале разреза керна представлено на рис. 1. Определены средние скорости накопления осадка и средние значения концентраций 13 элементов в основные климатические периоды голоцена (табл. 1). Средние скорости накопления осадка менялись от 0.108 см/год в пребореальный период до 0.23 см/год в атлантический период, оставались довольно высокими в суббореальный период — 0.090 см/год и снижались в субатлантический период до 0.038 см/год. Высокие отношения Ca/Fe (более 100 отн. ед.) и высокие значения Ca (Sr) в микрогоризонтах указывают на высокую распространенность известковистого сапропеля первого типа (90%) в разрезе 6.2-метрового керна.

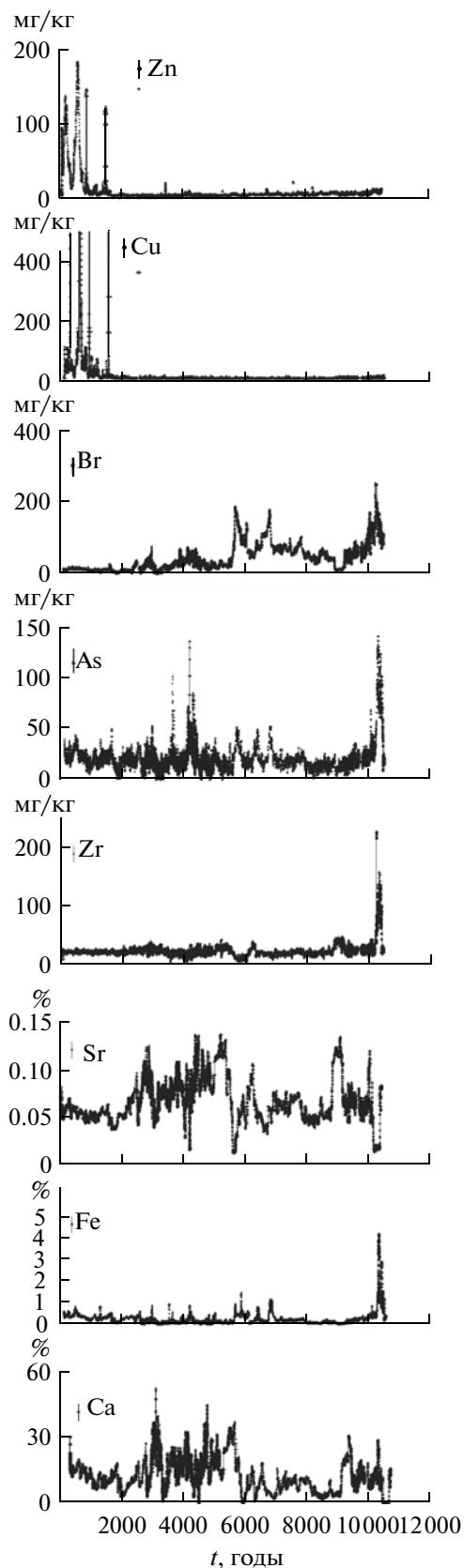


Рис. 1. Распределение химических элементов по микрогоризонтам 6,2-метрового керна сапропеля оз. Кирек во временной шкале.

Концентрации литогенных элементов (Ti, Rb, Zr, Ga) в слоях не достигают величин, допускающих сколько-нибудь значимый привнос кальция с терригенным материалом, а низкие концентрации железа исключают хемогенный вариант обогащения кальцием. Таким образом, подтверждается биогенная природа карбоната кальция в сапропеле. Несмотря на то что 6,2-метровый керн поднят с глубины 5 м, т.е. с глубины, благоприятной для формирования смешанного типа сапропеля в геологическом прошлом (по-видимому, глубина дна озера здесь была меньше как минимум на 2–3 м, и эта глубина выдерживалась вплоть до XX в). В суббореальный период в четырех микрогоризонтах зафиксированы аномально высокие концентрации Zn и Cu, что следует связывать с пожарами в окружающей озеро тайге.

Генезис микрогоризонтов керна с низким содержанием Ca, Fe, Sr остается нерасшифрованным. На основе анализа графиков сканирования можно выделить такие слои: в субатлантическом периоде один слой с временным интервалом в 50 лет; в суббореальном периоде — пять слоев с временными интервалами от 10–20 до 60–80 лет; на границе атлантического и суббореального периодов (5 тыс. л. н.) формировался слой также с низкими значениями Ca, Fe, Sr в пределах временного интервала в 20–40 лет. Во всех отмеченных слоях нет заметного повышения концентрации Fe (не более 1–2%), чтобы отнести сапропели этих слоев к смешанному типу с долевым участием органожелезистого, преобладающего в кернах 3,6 м во временном диапазоне 3–7 тыс. л. н. Предположение о генезисе торфяного сапропеля, встреченного на мелководье в южной части озера, согласно [1], требует подтверждения на основе изучения видового состава растений-торфообразователей.

Результаты сканирования 3,6-метрового керна графически представлены на рис. 2. Видно, что по глубине разреза присутствуют два типа сапропеля: с интервала 305–220 см (7–4 тыс. л. н.) преобладал органожелезистый сапропель с низким отношением Ca/Fe (<1). Его формирование было возможным в глубоководной части озера. С горизонта 220 см происходит смена типа сапропеля на известковистый (смешанный тип) с отношением Ca/Fe (6), который залегает в интервале 180–220 см и выше, что показано нашими более ранними исследованиями [2] верхних 180 см керна с 10-см шагом опробованием (методы РФА СИ по прессованным таблеткам и ИНАА).

Геохимическая специфика каждого из трех типов сапропеля охарактеризована средними содержаниями 31 химического элемента на основе данных ААС, ИНАА и РФА СИ (табл. 2). Для сравнения приведен глинистый сланец по [10]. Высокие концентрации Ca и Sr в известковистом

Таблица 1. Содержание химических элементов (мг/кг, % сухой массы) в сапропелях оз. Кирек

Элемент	Сапропель высокоизвестковистый, (тип 1)	Сапропель известковистый, (смешанный тип)	Сапропель органожелезистый (тип 2)	Кларки в глинистом сланце [10]
Зольность, %	90	70	47	≈100
Na, %	0.1	0.16	0.1	0.96
Mg, %	0.2	0.33	0.5	1.5
P, %	0.15	0.075	0.88	0.07
K, %	0.5	3.6	1.8	2.66
Ca, %	34	18	3.8	1.6
Ti, %	0.01	0.19	0.16	0.46
Mn, %	0.05	0.02	0.69	0.08
Fe, %	0.23	3	16	4.7
Sc, мг/кг	2	2.8	1.8	13
Cr, мг/кг	5	20	15	90
Co, мг/кг	3	6.7	6.0	19
Ni, мг/кг	6	27	26	68
Cu, мг/кг	6	76	66	45
Zn, мг/кг	24	72	90	93
As, мг/кг	23	15	92	13
Bг, мг/кг	34	155	140	20
Rb, мг/кг	15	27	25	140
Sг, мг/кг	900	350	130	300
Y, мг/кг	6	13	9.0	26
Zг, мг/кг	32	44	30	160
Nb, мг/кг	2	2	1.8	11
Mo, мг/кг	6	6	7	2.6
Cd, мг/кг	0.5	0.5	0.5	0.3
Cs, мг/кг	2	1.0	1.0	5.0
Ba, мг/кг	400	220	125	580
La, мг/кг	4	5.6	4.2	32
Ce, мг/кг	10	11.7	10.5	70
Hf, мг/кг	0.5	0.83	0.57	4.6
Pb, мг/кг	10	13	25	20
Th, мг/кг	1	1.5	1.3	12
U, мг/кг	0.5	0.8	1.0	3.7
Ca/Fe	150	6	0.25	0.55

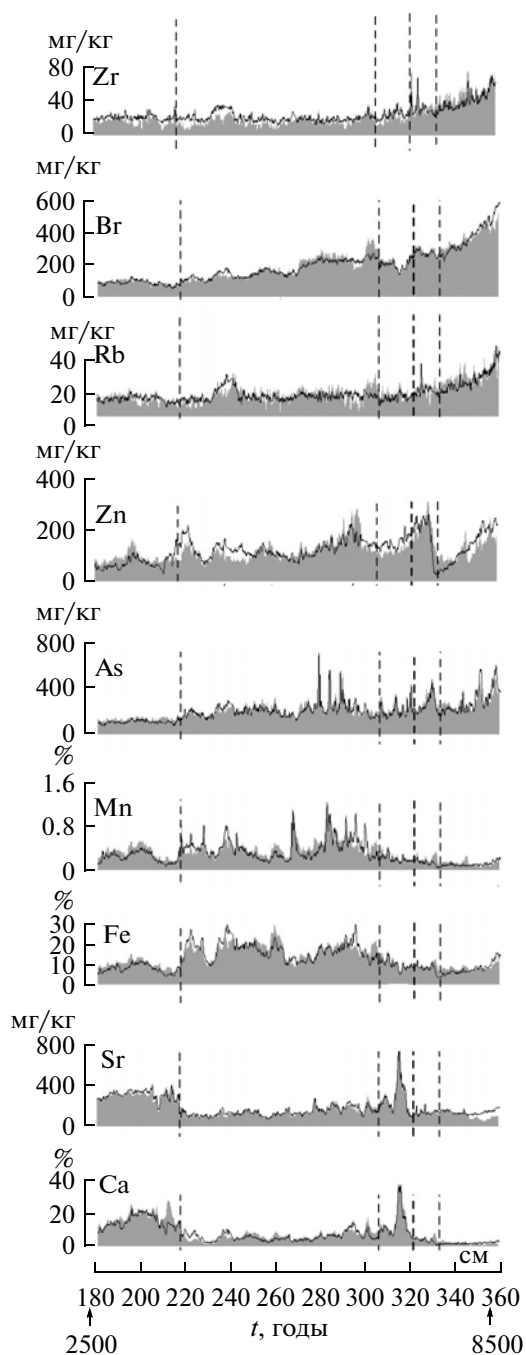


Рис. 2. Распределение химических элементов по микрогоризонтам в интервале 180–360 см по глубине 3.6-метрового керна сапропеля оз. Кирек.

сапропеле подтверждают его биогенную природу. Высокие концентрации Fe и повышенные содержания Mn, P, As и Br в органожелезистом сапропеле свидетельствуют о сорбционных свойствах планктоногенного детрита, на основе которого формировался органожелезистый сапропель. Геохимическая специализация сапропелей в оз. Кирек была взята за основу расшифровки записей сканирования для выявления распространенно-

сти сапропеля в микрогоризонтах кернов и стабильности условий его формирования в голоцене.

ВЫВОДЫ

Получено распределение восьми химических элементов в 9300 микрогоризонтах 6.2-метрового керна сапропеля (возраст 12 тыс. л. н.) и

Таблица 2. Среднее содержание химических элементов во временных интервалах керн сапропеля оз. Кирек (мг/кг, в % сухой массы)

По глубине бурения, см	Скорость накопления осадка, см/год	Параметр	К, %	Са, %	Mn, %	Fe, %	Ti, мг/кг	Cu, мг/кг	Zn, мг/кг	Ca, мг/кг	As, мг/кг	Br, мг/кг	Rb, мг/кг	Sr, мг/кг	Zr, мг/кг
Интервал 20–99 см (субатлантический период голоцена, 2500–100 л. н.)															
20–99	0.038	X	0.20	30	0.11	0.31	55	284	171	4	20	15	3	657	24
		σ	0.14	3	0.04	0.07	40	190	130	1	7	2	0	89	2
		S	69	8	32	22	70	65	75	32	34	16	12	14	8
Интервал 115–339 см (суббореальный период голоцена, 5000–2500 л. н.)															
115–339	0.090	X	0.14	34	0.05	0.23	77	6	24	4	23	34	4	910	32
		σ	0.03	8	0.05	0.19	64	4	11	2	14	23	2	167	6
		S	19	23	98	83	83	63	48	39	63	67	50	18	19
Интервал 351–420 см (атлантический период голоцена, 8000–5000 л. н.)															
351–420	0.023	X	0.22	20	0.06	0.45	118	7	16	4	26	99	6	718	18
		σ	0.08	8	0.05	0.40	60	4	11	3	20	79	3	239	9
		S	37	33	90	88	50	56	66	76	78	80	60	33	50
Интервал 430–468 см (бореальный период голоцена, 9300–8000 л. н.)															
430–468	0.029	X	0.31	25	0.03	0.26	73	7	9	2	12	62	4	739	11
		σ	0.03	3	0.01	0.06	37	3	5	0	6	18	0	77	2
		S	8	9	18	24	50	37	52	26	48	28	12	10	18
Интервал 482–590 см (пребореальный период голоцена, 10300–9300 л. н.)															
482–590	0.108	X	0.29	25	0.04	0.37	77	8	8	1	22	66	4	692	11
		σ	0.03	3	0.01	0.26	49	4	3	1	13	24	1	127	2
		S	10	10	34	72	64	51	30	38	59	36	24	18	15
Интервал 598–616 см (11000 л. н.)															
598–616		X	0.26	3.4	0.04	2.63	1562	27	32	6	119	150	30	145	54
		σ	0.05	2.1	0.01	0.43	337	7	6	2	18	33	8	44	6
		S	21	61	28	16	22	25	19	24	15	22	27	30	12

Примечание: X – среднее, σ – стандартное отклонение от среднего; S – вариабельность (отношение σ/X) в %.

1800 микрогоризонтах 3.6-метрового керна (возраст 8.6 тыс. л. н.).

Геохимическая специализация разных типов сапропеля оз. Кирек охарактеризована средним содержанием 31 химического элемента, полученного с использованием комплекса аналитических методов.

На основе различия отношений Ca/Fe установлены три типа сапропелей и высокая их распространенность (более 90%) в разрезах 6.2- и 3.6-метровых кернов сапропелей.

Современное состояние оз. Кирек (химический состав воды, глубоководность) способствует образованию всех трех типов сапропелей, и, по видимому, эти условия соответствовали таковым в прошлом и выдерживались длительные интервалы времени (тысячи лет).

Скорость накопления высокоизвестковистого сапропеля была наиболее высокой (0.09 см/год) в суббореальный период по сравнению с таковой в другие климатические периоды последних 9000 лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-05-00392), при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ в рамках ГК № 16.552.11.7044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Джабарова Н.К., Немерович-Данченко Л.А.* // Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. Томск: Лито-Принт, 1982. С. 31.
2. *Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В. и др.* // Литология и полезные ископаемые. 2011. № 2. С. 115.
3. *Bobrov V.A., Phedorin M.A., Leonova G.A., Kolmogorov Yu.P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. (NIMA). 2005. V. 543. P. 259.
4. *Дарьин А.В., Золотарев К.В., Калугин И.А., Максимова Н.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2003. № 12. С. 45.
5. *Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 8. С. 66.
6. *Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Чебыкин Е.П. и др.* // Доклады Академии Наук. 2008. Т. 421. № 4. С. 542.
7. *Zolotarev K.V., Goldberg E.L., Kondratyev V.I. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. (NIMA). 2001. V. 470. P. 376.
8. *Goldberg E.L., Grachev M.A., Phedorin M.A. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. (NIMA). 2001. V. 470. P. 388.
9. *Phedorin M.A., Goldberg E.L.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. (NIMA). 2005. V. 543. P. 274.
10. *Li Yuan-hui* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. V. 55. P. 3223.

Investigation of Multielement Composition of Sapropel Samples from Lake Kirek (West Siberia) Based on SR RFA Data

V. A. Bobrov, M. A. Phedorin, G. A. Leonova, Yu. N. Markova, L. A. Orlova, S. K. Krivonogov

By RFA X-ray fluorescence analysis it was implemented the scanning of two sapropel cores of 6.2 m (56°11'93" north latitude and 84°23'22" east longitude) and 3.6 m (56°10'93" north latitude and 84°22'94" east longitude) from 4 and 7 meter depth of Kirek lake (on the south of Tomsk region, West Siberia). It was identified some geochemical types of sapropel and it's abundance on base of the differences of 8 chemical elements contents in the laminated core horizons. Calciferous low-ferrian sapropel is prevalent in sediment of 6.2 meter core during all the Holocene period. Geochemical characteristic of sapropel is represented in medium values of 13 chemical elements in layers that are grouped into basic climatic periods of Holocene. Organic-ferrian sapropel with 90 cm width is uncovered in 3.6 meter core in the interval 215–305 cm (7–4 hundred years old). On the other horizons of core sediment represents the calciferous sapropel, but with higher content of elements in comparison with the first type. Geochemical characteristic of these two types of sapropel (in 3.6 meter core) is described with 31 chemical elements. The stability of contents and concentrations of chemical elements in sapropel in Holocene sequence, in it's turn, testifies favourably the identity in forming conditions of these sapropel types.

Сдано в набор 23.12.2011 г.

Подписано к печати 28.03.2012 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 12.0

Усл. кр.-отг. 1.8 тыс.

Уч.-изд. л. 12.0

Бум. л. 6.0

Тираж 146 экз.

Зак. 153

Учредители: Российская академия наук, Институт физики твердого тела РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6