

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ САПРОПЕЛЯ В БЕССТОЧНЫХ ОЗЕРАХ ПРИБАЙКАЛЬЯ (на примере озера Очки)

Г.А. Леонова¹, В.А. Бобров¹, С.К. Кривоногов^{1,2}, А.А. Богущ^{1,3}, В.А. Бычинский⁴,
А.Е. Мальцев¹, Г.Н. Аношин^{1,2}

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова 2, Россия

³ Московский государственный университет, 119991, Москва, Ленинские горы 1, Россия

⁴ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1а, Россия

Биогеохимия органических осадков озер (сапропелей) мало изучена в Сибирском регионе. В данной статье на примере оз. Очки (Прибайкалье) показаны особенности формирования химического состава сапропеля, обусловленные низким рН и малой минерализацией озерной воды. Основным источником органики является зоо- и фитопланктон, который, помимо конституционных химических элементов, избирательно концентрирует щелочные, щелочноземельные и халькофильные элементы и переводит их в осадок. Расчеты коэффициентов обогащения (*EF*) показали значительное обогащение планктона фосфором и халькофильными элементами. Расчеты вклада планктона в элементный состав сапропеля ($Me_{\text{био}}$) дали высокие значения для P ($\approx 100\%$), Cd (57), Br (45), Hg (40), Se и Na (30), Zn (23), K (21), Ca (15). Распределение элементов в 3.2-метровой толще сапропеля довольно равномерное. Литофильные элементы (Al, Sc, Ti, Y, Zr, Nb) и лантаноиды в основном поступают в озеро с терригенным материалом. Повышенные концентрации подвижных элементов (Cd, Sb, Sn, Pb, Zn) в верхнем слое сапропеля имеют антропогенную природу. Повышение содержания Cu и Zn в отдельных слоях сапропеля, вероятно, обусловлено поступлением глубинных подземных вод, а Hg, Cd и Sb — лесными пожарами.

Живое вещество (планктон), биофильные элементы, биоседimentация, органические осадки (сапропели), формы нахождения химических элементов.

BIOGEOCHEMICAL SPECIFICS OF SAPROPEL FORMATION IN CISBAIKALIAN UNDRAINED LAKES (by the example of Lake Ochki)

G.A. Leonova, V.A. Bobrov, S.K. Krivonogov, A.A. Bogush, V.A. Bychinskii,
A.E. Mal'tsev, and G.N. Anoshin

The biogeochemistry of organic lacustrine sediments (sapropels) has been poorly studied in Siberia. In this paper we show the specifics of sapropel formation caused by low pH and mineralization of water by the example of Lake Ochki in Cisbaikalia. The main sources of organic matter are zoo- and phytoplankton, which concentrate mostly basic chemical elements and also some alkaline, alkali-earth, and chalcophile elements and more them to the sediment. The calculated enrichment factors (*EF*) have shown that the lake plankton is strongly enriched with phosphorus and chalcophile elements. The calculations have also revealed a great contribution of the plankton to the elemental composition of sapropel ($Me_{\text{био}}$, %): P (≈ 100), Cd (57), Hg (40), Se and Na (30), Zn (23), K (21), and Ca (15). Elements are rather uniformly distributed throughout the 3.2 m thick sapropel layer. Lithophile elements (Al, Sc, Ti, Y, Zr, Nb) and LREE are mostly from a terrigenous source. The high contents of mobile elements (Cd, Sb, Sn, Pb, Zn) in the upper part of sapropel are probably due to anthropogenic factors. The high Cu and Zn contents in some sapropel layers are probably related to the inflow of deep-level groundwaters, and the elevated contents of Hg, Cd, and Sb might have been caused by forest fires.

Live material (plankton), biophile elements, biosedimentation, organic sediments (sapropel), chemical species of elements.

ВВЕДЕНИЕ

Сапропели, по определению Н.В. Кордэ [1960], — это современные или субфоссильные тонкоструктурные, коллоидальные отложения континентальных водоемов. Они содержат значительное количество органического вещества и оформленных остатков водных организмов (фито- и зоопланктона, макрофитов), некоторое количество неорганических компонентов биогенного происхождения и минеральных примесей приносного характера. Генетически близки к сапропелям торфа [Кордэ, 1960]. По

© Г.А. Леонова, В.А. Бобров, С.К. Кривоногов, А.А. Богущ, В.А. Бычинский, А.Е. Мальцев, Г.Н. Аношин, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150506

содержанию органической и неорганической составляющих сапропели относятся к органоминеральной и органической группам донных осадков [Кордэ, 1960; Лукашев и др., 1971]. Значительное образование сапропелей происходило в прошлые геологические эпохи, а основная осадкообразующая роль в сапропелеобразовании принадлежала планктону. Так, по мнению ряда ученых, именно сапропелевые отложения служили материалом для образования углеродистых осадочных пород — черных и горючих сланцев, палеозойских маговых углей, сапропелевых глин [Залесский, 1916, 1928; Vine, Tourtelot, 1970; Поплавко и др., 1978; Юдович, Кетрис, 2002]. Геохимические закономерности биогенного осадконакопления хорошо изучены на примере древних органогенных отложений, таких как черные сланцы, и разработана методика расчета доли биогенной (планктоногенной) фракции металлов ($Me_{био}$) [Волков, Фомина, 1971; Юдович, Кетрис, 1990], которую можно применять для изучения современных органогенных осадков.

Исследования сапропелей ведутся в двух основных направлениях: 1) фундаментальное — палеоклиматические реконструкции, геохимические и биогеохимические исследования [Потонье, 1920; Кордэ, 1960; Лукашев и др., 1971; Волков, Фомина, 1971; Passier et al., 1999; Knicker, Hatcher, 2001; Emeis, Weissert, 2009; Безрукова и др., 2011; Леонова и др., 2011; Меленевский и др., 2011; Moller et al., 2012; Stankevica et al., 2012; Krivonogov et al., 2012a]; 2) практическое — использование сапропелей в сельском хозяйстве, бальнеологии, строительстве и промышленности [Лиштван, Лопатко, 1976; Штин, 2005; Плаксин, Кривонос, 2007; Топачевский, 2011; Леонова и др., 2014]. В мире большое внимание уделяется исследованию морских сапропелей [Волков, Севастьянов, 1968; Passier et al., 1999; Cramp, Sullivan, 1999; Emeis, Weissert, 2009; Gallego-Torres et al., 2010; Moller et al., 2012] и значительно в меньшей степени — сапропелей континентальных озер.

Сапропели являются характерным осадком озер умеренного пояса Сибири. В малых озерах органическое вещество планктонного детрита по мере погружения на дно разрушается не полностью, что способствует, при определенных условиях, образованию значительных толщ озерных органогенных отложений — сапропелей. Сапропели современных озер Сибири накапливались в течение голоцена, т.е. в условиях послеледникового потепления. Исследователи в основном обращали внимание на палеоклиматические аспекты развития озер [Кордэ, 1968; Blyakharchuk, 2003; Хазина, 2006; Безрукова и др., 2008, 2011; Shichi et al., 2009; Tarasov et al., 2009; Ishiwatari et al., 2009; Krivonogov et al., 2012a,b]. Биогеохимические исследования озерных сапропелей практически не проводились, за исключением отдельных работ, проведенных в ряде озер Западной Сибири [Леонова и др., 2011; Меленевский и др., 2011; Леонова, Бобров, 2012; Бобров и др., 2012].

В целом Прибайкалье имеет небольшое количество озер по сравнению, например, с Западно-Сибирской равниной. Гористый рельеф Прибайкалья обуславливает преимущественное минеральное осадконакопление в озерах, поэтому сапропелевые озера встречаются нечасто. Условия для накопления органических осадков существуют, в частности, в озерах конечно-моренных возвышенностей, образованных плейстоценовыми ледниками. Крупные морены со многими озерами расположены на Танхойской равнине южного побережья Байкала в долинах рек Снежная и Выдринная. В качестве объекта для комплексного геохимического исследования выбрано оз. Очки на провобережной морене р. Выдринная. Этот выбор обусловлен геохимической спецификой сапропеля — его бескарбонатностью на всех горизонтах 3,2-метровой толщи. Подобная геохимическая специфика сапропеля оз. Очки обусловлена как химическим составом и минерализацией воды (ультрапресная вода сульфатного класса группы кальция) и низким рН (5,5), так и основным сапропелеобразующим источником — планктоном. В большинстве озер Западной Сибири, где озерная вода гидрокарбонатного класса и основным источником органического вещества являются макрофиты, формируются высококарбонатные (известковистые) сапропели [Леонова и др., 2014].

Основной целью данной работы явилось комплексное биогеохимическое исследование планктоногенного сапропеля на примере оз. Очки.

ОПИСАНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследования — узкая (2—5 км) предгорная полоса между северным фасом хр. Хамар-Дабан и оз. Байкал, называемая Танхойской равниной, протягивается от р. Хара-Мурын на западе до г. Бабушкин на востоке. Равнина рассечена большим количеством рек и ручьев, покрыта лесом таежного типа и заболочена. Высокая увлажненность обусловлена физико-географическими особенностями: наличием высокого горного хребта, собирающего влагу, и оз. Байкал, отепляющего территорию. Годовая сумма осадков до 900 мм, их максимум в летние месяцы; зима относительно теплая, многоснежная, мощность снежного покрова достигает 1 м; лето прохладное. Климат оказывает значительное влияние на гидрохимический режим рек и озер, определяя малую минерализацию вод в период их наибольшей водности, а снеговые талые воды вызывают резкое снижение минерализации весной [Флора..., 2001]. Равнина и нижняя часть гор покрыта густым смешанным лесом из березы, сосны, ели, пихты и кедра.

Рис. 1. Обзорная карта.

Размеры оз. Очки (рамка) показаны вне масштаба.



Озеро Очки ($51^{\circ}29'56''$ с.ш., $104^{\circ}52'78''$ в.д.) расположено на юго-восточном побережье Байкала в правобережной части р. Выдринная (рис. 1) на возвышенности ледникового происхождения. Хотя имеются представления о селевом генезисе этой возвышенности [Ивановский, 2006], это типичный конечно-моренный вал, каких много в устьях троговых долин, спускающихся к Байкалу с окружающих хребтов [Ламакин, 1963]. Вал образовался в одну из стадий позднеплейстоценового оледенения, в его начале [Кривоногов, 2010] или самом конце [Осипов, 2003]. Морфология вала свидетельствует о его относительной древности. Вал имеет форму подковы шириной около 7 км и высотой около 50 м (рис. 2).

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. Современный облик рельеф поверхности приобрел до начала голоцена, о чем свидетельствуют ^{10}Be даты валунов, ставших доступными для космического облучения 13—15 тыс. лет назад [Horiuchi et al., 2004].

Характерные для моренных валов инверсионные котловины неглубокие, заполненные валунно-песчаным материалом, приурочены в основном к гребню вала и образуют цепь озер и болот. Озера и болота, по-видимому, заняли котловины только с наступлением голоценового потепления. Мощность торфяных накоплений болот достигает 5 м. Озерные котловины заполнены осадками лишь частично и имеют глубину (осадок плюс вода озера) 5—7 м.

Глубина оз. Очки около 3 м. Берега его представляют торфяные сплавины. В соседнем понижении рельефа расположено верховое болото Выдринское (см. рис. 2) с мощностью торфа 4.5 м. Уровень оз. Очки на 2 м выше, чем болота, а 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. 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].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поскольку видовой состав планктона обусловлен сезонностью (температура, pH, содержание биогенных элементов и т.п.), исследование оз. Очки проводилось нами трижды. В июле 2006 г. были отобраны пробы воды из озера и 25-сантиметровая колонка донных осадков. В июле 2008 г. была собрана интегральная проба фито- и зоопланктона, отобрана проба неконсолидированного (взвешенного в придонном слое воды) осадка, а в центре озера была пробурена скважина глубиной 3.4 м вибрационным методом поршневым пробоотборником. Скважиной вскрыты 3.2 м донных отложений, и бур вошел в подстилающую морену. Керн диаметром 7.5 см непрерывный и имеет ненарушенную структуру. В сентябре 2010 г. была дополнительно отобрана проба фитопланктона.

В пробах воды сразу определяли pH, Eh и содержание кислорода. Воду, собранную для анализа микроэлементного состава, консервировали добавлением 4 мл/л концентрированной азотной кислоты. Воду, собранную для определения основных катионов и анионов, не консервировали.

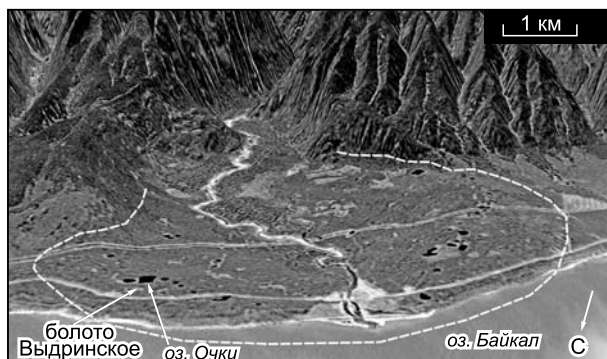


Рис. 2. Трехмерное изображение Выдринской морены (штриховые линии) на Танхойской равнине, расположенной между фасом хр. Хамар-Дабан и оз. Байкал (Google Earth).

Пробы планктона собирали планктонной сетью Джеди с диаметром ячеи 73 мкм, исключаящей захват терригенной взвеси. Глубина траления составила 1—2 м с учетом морфологии дна, чтобы исключить захват донного осадка. После удаления свободной воды при помощи фильтровальной бумаги пробы взвешивали и сушили. Часть каждой пробы фиксировалась формалином для определения видового состава и соотношения доминирующих видов [Руководство..., 1983]. Для контроля отсутствия загрязнения планктона минеральным веществом использовался сканирующий электронный микроскоп Leo 1430VP с энергодисперсионным детектором химических элементов (СЭМ).

Керны донных отложений разрезали на 2-сантиметровые фрагменты и после определения естественной влажности и плотности высушивали.

Основные катионы воды (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [Руководство..., 1977], анионы (HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^-) и катион NH_4^+ — методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием [Барам и др., 1999], (PO_4^{3-}) — колориметрическим методом с молибденово-кислым аммонием [Wetzel, Likens, 1991] в Лимнологическом институте СО РАН. Остальные анализы выполнялись в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск). Валовые концентрации Pb, Cd, As в воде, донном осадке, фито- и зоопланктоне определялись методом ААС. При определении Hg применялась методика холодного пара с амальгамацией на золотом сорбенте. Для определения в планктоне и донных осадках Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Al, P, Fe, Mn, Ti, Cr, Zn, Cu, Sb использовался метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе ICP-AES IRIS Advantage. Определение содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) выполнялось методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре ELEMENT.

Также использовался рентгенофлуоресцентный метод на базе синхротронного излучения (РФА-СИ) ускорителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) [Bobrov et al., 2005], преимуществом которого является возможность анализа биогенных материалов без предварительного озонения [Барышев и др., 1986]. Анализ методами атомной абсорбции и рентгеноспектрального анализа проводится в предварительно озоненном органическом веществе (при температуре 450 °С). Однако полной гарантии сохранения некоторых элементов в озоненных образцах нет [Карякин, Грибовская, 1979]. Применение неструктивных методов ИНАА и РФА-СИ становится необходимым для коррекции аналитических данных, полученных значений содержаний «пересекающихся» элементов, а также для расширения списка определяемых элементов (47).

Для контроля использовались государственные стандартные образцы из травосмеси СВМТ-02 [Арнаутов, 1990] и байкальского ила БИЛ-1 [Govindaraju, 1994]. Для интерпретации полученных спектров химических элементов использовался алгоритм фундаментальных параметров [Phedorin et al., 2000].

Активность ^{210}Pb и ^{137}Cs в донных осадках определена на коаксиальном HP Ge полупроводниковом детекторе EGPC 20-1.80/SHF 00 30A [Бобров и др., 1975]. Определение породообразующих оксидов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3) в сапропеле проводилось силикатным рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL-9900-XP.

Для выявления геохимической специфики живого вещества как сапропелеобразующего материала использовались коэффициенты обогащения планктона (EF) [Shotyk et al., 1996] относительно кларковых концентраций элементов в глинистых сланцах [Li, 1991] с предварительным нормированием по Sc:

$$EF = (X_i/X_{Sc})_{обр.} / (Y_i/Y_{Sc})_{гл. сл.} \text{ (отн. ед.)}, \quad (1)$$

где $X_{i \text{ обр.}}$ — содержание i -го химического элемента в объекте исследования (образце); X_{Sc} — содержание скандия в объекте исследования; $Y_{i \text{ гл. сл.}}$ — содержание i -го химического элемента в глинистом сланце; $Y_{Sc \text{ гл. сл.}}$ — содержание скандия в глинистом сланце.

При геохимической оценке переносимого обломочного (терригенного) материала речным стоком или атмосферным аэрозолем С.Р. Тейлором [Тейлор, Мак-Леннан, 1988] рекомендовано проводить нормирование хотя бы по одному из группы элементов Al, Th, Sc или по всему спектру РЗЭ как по наименее растворимым элементам. Расчет биогенного и терригенного вкладов химических элементов в донные отложения оз. Очки выполнялся по методу, предложенному в работе [Леонова, Бобров, 2012], согласно которому терригенная компонента может быть оценена по содержанию РЗЭ (La, Ce) или Sc. Принимая за основу однотипность спектров РЗЭ в терригенном материале верхних слоев донных отложений континентальных озер Сибири [Леонова, Бобров, 2012] и глинистом сланце [Li, 1991], расчеты терригенной зольности образца (планктон, сапропель) проводились по формуле:

$$Z_{тер. обр.} = (X_{Sc \text{ обр.}} / X_{Sc \text{ гл. сл.}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $Z_{тер. обр.}$ — терригенная зольность образца, $X_{Sc \text{ обр.}}$ — содержание Sc в образце, $X_{Sc \text{ гл. сл.}}$ — содержание Sc в глинистом сланце.

Биогенная доля i -го элемента в образце рассчитывалась по формуле:

$$X_{i \text{ био}} = X_{i \text{ обр.}} - (Z_{\text{тер обр.}} / Z_{\text{общ}}) \cdot X_{i \text{ гл. сл.}} \text{ (мг/кг, \%)} \quad (3)$$

где $X_{i \text{ био}}$ — биогенная доля (содержание) i -го элемента в образце; $X_{i \text{ обр.}}$ — общее содержание (терригенная и биогенная доля) i -го элемента в образце; $Z_{\text{тер обр.}}$ — терригенная зольность в образце по (2); $Z_{\text{общ}}$ — общая зольность образца (биогенная и терригенная); $X_{i \text{ гл. сл.}}$ — концентрация i -го элемента в глинистом сланце.

Коэффициенты биологического поглощения (КБП) рассчитаны как отношение содержания элемента в сырой массе планктона к содержанию элемента в воде.

Для оценки биодоступности макро- и микроэлементов для фито- и зоопланктона были рассчитаны формы их нахождения в неорганической подсистеме озерной воды на основе программы WATERQ4F [Ball, Nordstrom, 1991] и программного комплекса «Селектор-С» [Карпов и др., 1997; Чудненко, 2010]. В программе WATERQ4F химические формы элементов рассчитываются из соответствующих констант равновесия, состав возможной твердой фазы — через индексы насыщения. Индекс насыщения представляет собой отношение произведения активностей соответствующих компонентов к произведению растворимости изучаемого минерала. База данных WATERQ4F содержит около 300 минералов и 400 компонентов в растворе, что позволяет надеяться, что фазы, образующиеся в реальных условиях, учтены в модели. Алгоритм программного комплекса «Селектор-С» основан на методе минимизации свободной энергии Гиббса. Теоретические основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс. Совместное применение двух программ дает вполне удовлетворительные результаты по степени сходимости, а также позволяет рассчитать формы существования большинства макро- и микроэлементов в поверхностной воде оз. Очки. При расчетах в качестве исходной информации использовали химический состав воды оз. Очки, содержание в ней кислорода, а также значения Eh и pH, измеренные в полевых условиях. Были использованы обозначения, применяемые при расчетах химических форм металлов в водном растворе: Me^{2+} — гидратированная катионная форма металла, MeSO_4^0 — нейтральные сульфатные, MeSO_4^- — анионные сульфатные, MeOH^+ — катионные гидроксидные, $\text{Me}(\text{OH})_2^0$ — нейтральные гидроксидные, $\text{Me}(\text{OH})_4^-$ — анионные гидроксидные, MeBr^0 — нейтральные бромидные. Для Cu и Fe рассчитаны металлоорганические формы (Cu-Fulvat и Fe-Fulvat), которые присутствуют в озере за счет притока болотных вод и разложения растительных остатков.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав воды оз. Очки

Согласно классификации по составу главных ионов [Алекин, 1954], вода оз. Очки отнесена к сульфатному классу группы кальция (табл. 1). Вода слабоминерализованная, мягкая, с невысоким pH (см. табл. 1), что связано с питанием озера преимущественно за счет атмосферных осадков (снеговых и дождевых вод). Для юго-восточного побережья Байкала в целом характерны высокая аккумуляция ионов H^+ в снежном покрове, низкая (2.5—8.0 мг/л) минерализация снеговых вод и дефицит литофильных элементов, в том числе щелочных и щелочноземельных [Ходжер, 2005]. Ведущую роль в подкислении снеговых вод играют нитрат-ионы, потоки которых возросли в 2—3 раза по сравнению с началом 1980 г. Нехватка катионов щелочных и щелочноземельных металлов в составе снеговых вод обеспечивает повышенную кислотность поверхностных вод района исследования, особенно в период снеготаяния и

Таблица 1. Гидрохимическая характеристика воды оз. Очки (июль 2006)

Гидрохимический показатель		
параметр	ед. измерения	значение
pH	—	5.56
Eh	мВ	+568
O_2	мг/л	6.72
БПК ₅	»	1.9
ХПК	»	22.1
$\text{C}_{\text{орг}}$	»	8.3
Общая жесткость	мг-экв/л	0.023
Минерализация	мг/л	3.4
HCO_3^-	»	0
NO_3^-	»	0.09
NO_2^-	»	0.025
SO_4^{2-}	»	2.32
Cl^-	»	0
NH_4^+	»	0.19
Ca^{2+}	»	0.29
Mg^{2+}	»	0.10
Na^+	»	0.28
K^+	»	0.17

Примечание. Методы анализов см. в тексте. Аналитики И.В. Томберг, Н.П. Сезько, И.Н. Доля (Лимнологический институт СО РАН).

БПК₅ — биохимическое потребление кислорода, показатель, характеризующий содержание биохимически подвижных (легкоокисляемых) органических веществ по количеству израсходованного на их окисление кислорода в течение 5 сут. Численно выражается концентрацией кислорода в мг/л.

ХПК — химическое потребление кислорода, показатель, характеризующий суммарное содержание в воде трудноокисляемых органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода.

Таблица 2. Состав и содержание видов зоо- и фитопланктона оз. Очки (июль 2008 г.)

Биообъект	Содержание вида в пробе, %
Зоопланктон*	
<i>Holopedium gibberum</i> Zaddach	81
<i>Diaphanosoma brachyurum</i> (Lievin)	7
<i>Thermocyclops crassus</i> (Fischer)	9
Фитопланктон**	
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	23.1
<i>Bambusina moniliformis</i> Ehr.	22.4
<i>Synedra berolinensis</i> Lemm	10.4
<i>Spirogira</i> sp.	7.3
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Brebisson	6.0
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i> Wood	5.6
<i>Synedra acus</i> Kützing	2.4
<i>Asterionella formosa</i> Hassall	2.3
<i>Ceratium hirundinella</i> (O.F. Müller) Dujardin	1.8
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp.) Menegh. var. <i>boryanum</i>	1.8
<i>Merismopedia hyalina</i> (Ehrenberg) Kützing	1.6
<i>Planktolyngbya limnetica</i> (Lemm.) Kom.-Legn. et Cronberg	1.6
<i>Tetraedron minimum</i> (A. Br.) Hansg.	1.1
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp.) Menegh. var. <i>longicorne</i> Reinsch	1.0

* к.б.н. Н.Г. Шевелева (Лимнологический институт СО РАН).

** к.б.н. Е.Г. Сорокикова (Лимнологический институт СО РАН).

летних паводков. Рост кислотности отмечается и в дождевых водах Южного Прибайкалья, характеризующихся низкими концентрациями ионов и малой буферной емкостью.

Видовой состав планктона

Планктон является основным сапротелеобразователем в центральной части оз. Очки, а по периферии водоема сапротель образуется из остатков планктона, гидрофитов и макрофитов. Пробы планктона, собранные в июле 2008 г. и сентябре 2010 г., значительно отличаются между собой, что объясняется доминированием разных видов из-за разной температуры воды +27 и +11 °С соответственно. Июльская проба представлена смесью фитопланктона и зоопланктона (табл. 2). Основу биомассы зоопланктона составляют три вида: ветвистоусые ракообразные *Holopedium gibberum* и *Diaphanosoma brachyurum* и веслоногие ракообразные *Thermocyclops crassus*. Остальные виды в сумме составляют 3 %. В фитопланктоне оз. Очки преобладают зеленые (14 видов), диатомовые (7) и синезеленые (6) водоросли. Доминируют шесть видов: *Aulacoseira granulata*, *Bambusina moniliformis*, *Synedra berolinensis*, *Spirogira* sp., *Scenedesmus quadricauda*, *Dictyosphaerium pulchellum*. По биомассе в июльской смешанной пробе преобладает зоопланктон, поскольку размеры особей доминирующего вида *Holopedium gibberum* во много раз больше микроскопических размеров фитопланктона.

Июльская планктонная проба отличается малой зольностью 7.7 %. Исследование на СЭМ дает представление о ее вещественном составе (рис. 3). Энергодисперсионные спектры показывают преобладание конституционных химических элементов скелетных и покровных тканей организмов зоопланктона — P, Ca, K и S. Терригенной примеси в планктонной пробе не установлено, поскольку в спектрах отсутствуют элементы-индикаторы терригенной взвеси — Al, Ti и Zr. Значит, вся зольность планктонной пробы обусловлена неорганическими компонентами живого вещества.

В пробе планктона, собранной в сентябре 2010 г., абсолютно преобладают колониальные хризифитовые водоросли *Dinobryon cylindricum* O.E. Imhof. Их доминирование характерно для олиготрофных водоемов, поскольку к концу лета питательные вещества оказываются использованными более ранними группировками фитопланктона, и наступает период «чистой воды», благоприятный для менее требовательных хризифитовых водорослей [Кордэ, 1960].

Элементный состав планктона, неконсолидированного придонного осадка и верхнего слоя сапротели

Отмерший планктон, продукты экскреции зоопланктона (пеллеты) и частицы терригенного вещества, опускаясь на дно оз. Очки, образуют седиментационную взвесь — неконсолидированный оса-

Таблица 3. Содержание химических элементов в зоопланктоне, фитопланктоне, неконсолидированном осадке и верхнем горизонте сапропеля оз. Очки (% и мг/кг на сухое вещество) в сравнении с глинистым сланцем [Li, 1991]

Элемент	Зоопланктон	Фитопланктон	Неконсолидир. осадок	Сапропель	Глинистый сланец
Na, %	0.64	0.016	0.25	0.31	0.96
Mg	0.095	0.011	0.26	0.21	1.5
Al	0.097	0.054	2.46	1.91	8
P	1.04	0.03	0.150	0.154	0.07
K	0.325	0.021	0.39	0.198	2.6
Ca	0.448	0.019	0.46	0.433	1.6
Sc, мг/кг	0.16	0.46	4.3	3.86	13
Ti	54	40	890	810	4600
V	7.5	5	36	24	130
Cr	3.0	16	38	26	90
Mn, %	0.007	0.00096	0.0086	0.095	0.085
Fe	0.113	0.057	0.69	0.67	4.72
Co, мг/кг	0.6	0.69	3.8	4.9	19
Ni	4.0	2.5	17.5	18	68
Cu	12	5.9	28	25	45
Zn	118	10	99	75	95
As	2.5	5.0	1.4	3.5	13
Rb	21	1.1	20	15	140
Sr	19.6	3.3	59	62	300
Y	0.38	0.65	11	8	26
Zr	2.0	6.2	52	47	160
Nb	0.13	0.36	4.1	3	11
Mo	0.42	2	2.1	1.2	2.6
Cd	1.8	0.011	0.07	0.47	0.3
Sn	0.42	0.18	1.9	1.3	6
Sb	0.69	0.67	1.6	1.3	1.5
Cs	0.19	0.12	1.7	—	5
Ba	43	7.4	169	146	580
La	0.55	0.44	11	10	32
Ce	0.98	0.82	21	21	70
Pr	0.077	0.097	2.7	2.7	7.9
Nd	0.45	0.34	9.5	9	31
Sm	0.10	0.095	1.7	2	5.7
Eu	0.018	0.016	0.39	0.42	1.2
Gd	0.076	0.089	1.9	1.8	5.2
Tb	0.013	0.013	0.30	0.27	0.85
Dy	0.05	0.082	1.8	1.2	4
Ho	0.011	0.016	0.33	0.24	1.04
Er	0.032	0.045	0.97	0.67	3.4
Tm	0.005	0.008	0.15	0.10	0.5
Yb	0.046	0.049	0.94	0.97	3.1
Lu	0.007	0.008	0.14	0.14	0.48
Hf	0.028	0.18	1.4	0.88	4.6
Hg	0.12	0.049	0.007	0.047	0.01
Pb	7.9	2.2	84	61	20
Th	0.14	0.12	3.5	3.4	12
U	0.09	0.06	1.4	1.29	3.7
Зольность, %	7.7	3.8	28.8	27.6	~ 100

Примечание. В этой и последующих таблицах: Pb, Cd определены методом ААС (аналитик В.Н. Ильина), Hg — методом ААС холодного пара (аналитик Ж.О. Бадмаева); Zn, K, Ca, Ti, V, As, Y, Sn — методом РФА-СИ (аналитик В.А. Бобров); Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Al, P, Fe, Mn, Ti, Cr, Zn, Cu, Sb — методом ИСП-АЭС (аналитик Л.Б. Трофимова); редкоземельные элементы и U — методом ИСП-МС (аналитики С.В. Палесский, И.В. Николаева, Институт геологии и минералогии СО РАН).

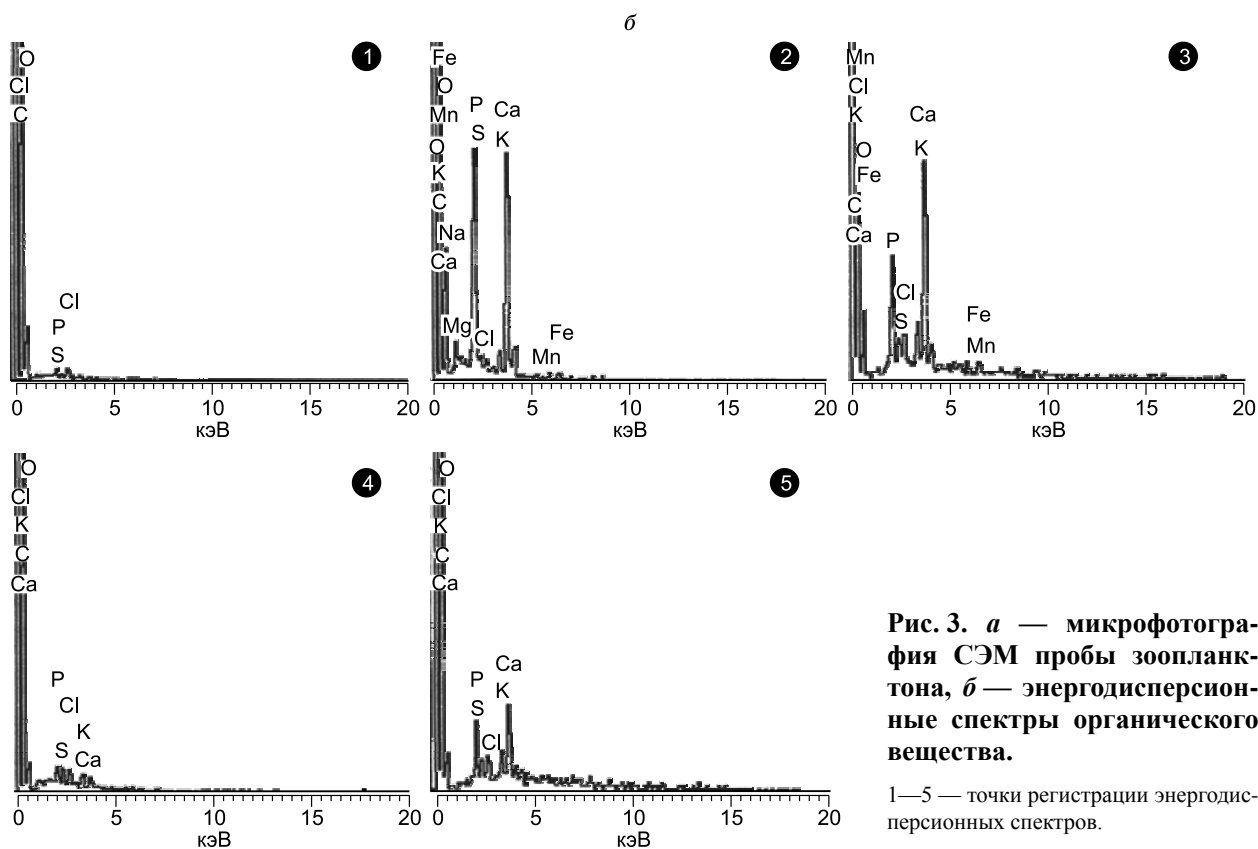
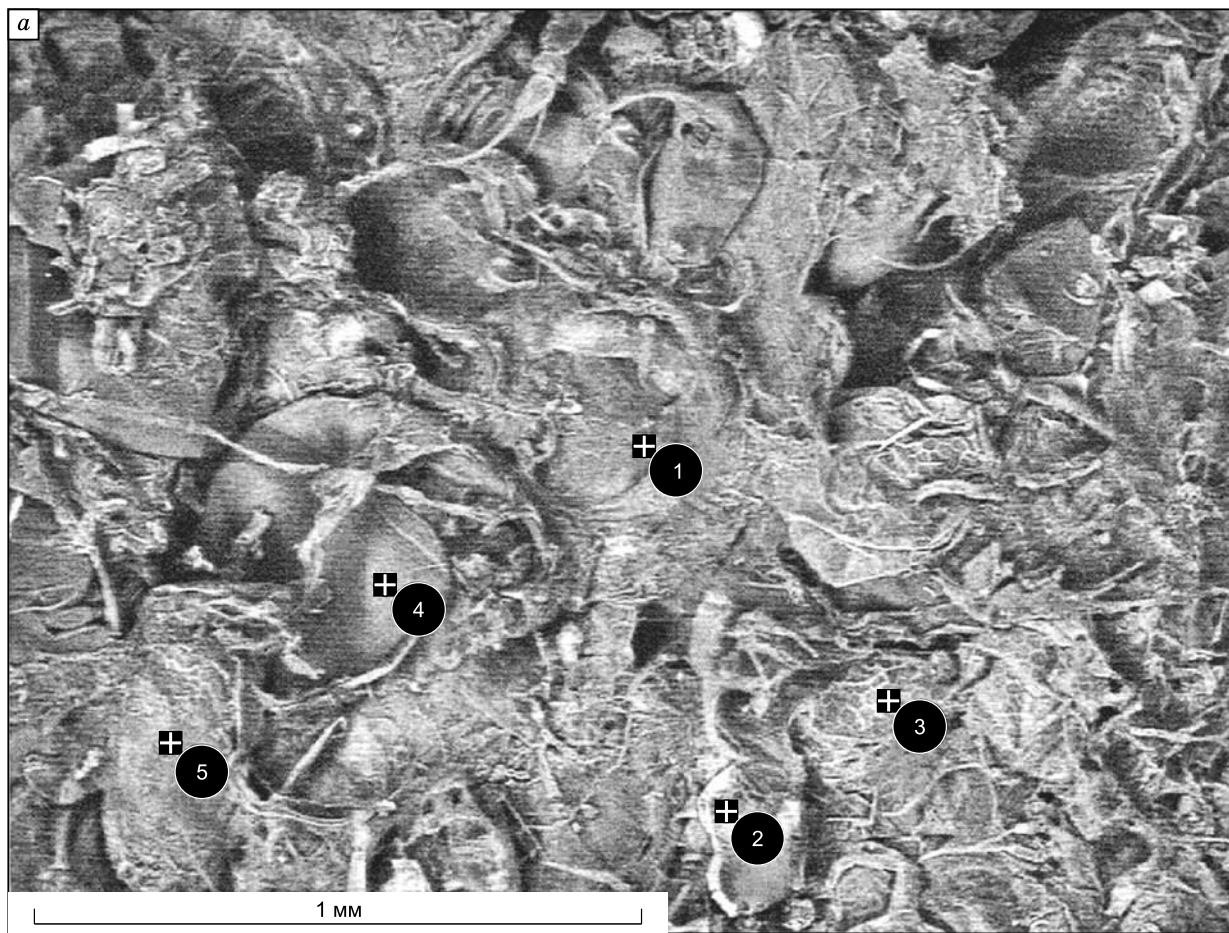


Рис. 3. *a* — микрофотография СЭМ пробы зоопланктона, *б* — энергодисперсионные спектры органического вещества.

1—5 — точки регистрации энергодисперсионных спектров.

док в придонном слое воды, содержание органического вещества в котором 71.2 %. В табл. 3 приведены концентрации 47 химических элементов в исходном сапропелеобразующем материале (июльская проба зоопланктона и сентябрьская проба хризифитового фитопланктона), неконсолидированном осадке и верхнем слое сапропеля. В зоопланктоне на порядок выше концентрации щелочных (Na, K) и щелочно-земельных (Mg, Ca, Sr, Ba) элементов, а также P, Mn, Fe и группы халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd, Hg, Pb), чем в фитопланктоне. Это обусловлено физиологическими особенностями зоопланктона, фильтрующего большие объемы воды [Сущенко, 1975], благодаря чему в нем накапливаются биофильные элементы (Na, Mg, K, Ca). В процессе жизнедеятельности эти элементы выводятся из организма в составе продуктов экскреции [Сапожников, Пастернак, 1988].

Сравнение элементного состава неконсолидированного осадка и верхнего слоя (0—2 см) сапропеля показывает сопоставимые концентрации большинства химических элементов за исключением группы халькофильных (As, Cd, Hg, Pb), концентрации которых в сапропеле на порядок выше (см. табл. 3).

Изменения общих и химических свойств сапропеля в 3.4-метровом керне

Органоминеральные донные осадки оз. Очки (сапропель) представлены слоистой толщей, состоящей из прослоек мелкодисперсного органического вещества и слабо разложившихся остатков сфагновых и зеленых мхов с незначительной примесью тонкого песка и алеврита. Базальный слой, обогащенный минеральным веществом, разделяет сапропели и подстилающую песчаную морену с валунами. Физико-химические свойства (плотность, зольность) озерных отложений мало меняются по глубине. Плотность сухого вещества составляет 0.05—0.09 г/см³ и резко повышается до 1.7 г/см³ в базальном слое и подстилающих отложениях. Зольность сапропеля составляет 20—25 %, около основания повышается до 45 %, а ниже резко увеличивается до 80—100 % за счет минеральной составляющей.

Микрофотографии показывают структуру осадка на разных глубинах (рис. 4). Верхний слой сапропеля представлен слабо разложившимся органическим веществом, в основном остатками растений и фрагментами водных организмов. На фотографии с глубины 158—160 см видна мелкодисперсная структура разложившейся органики с более устойчивыми к разложению пылью, спорами и редкими диатомами. Подстилающие сапропель отложения представлены несортированными песчаными зернами.

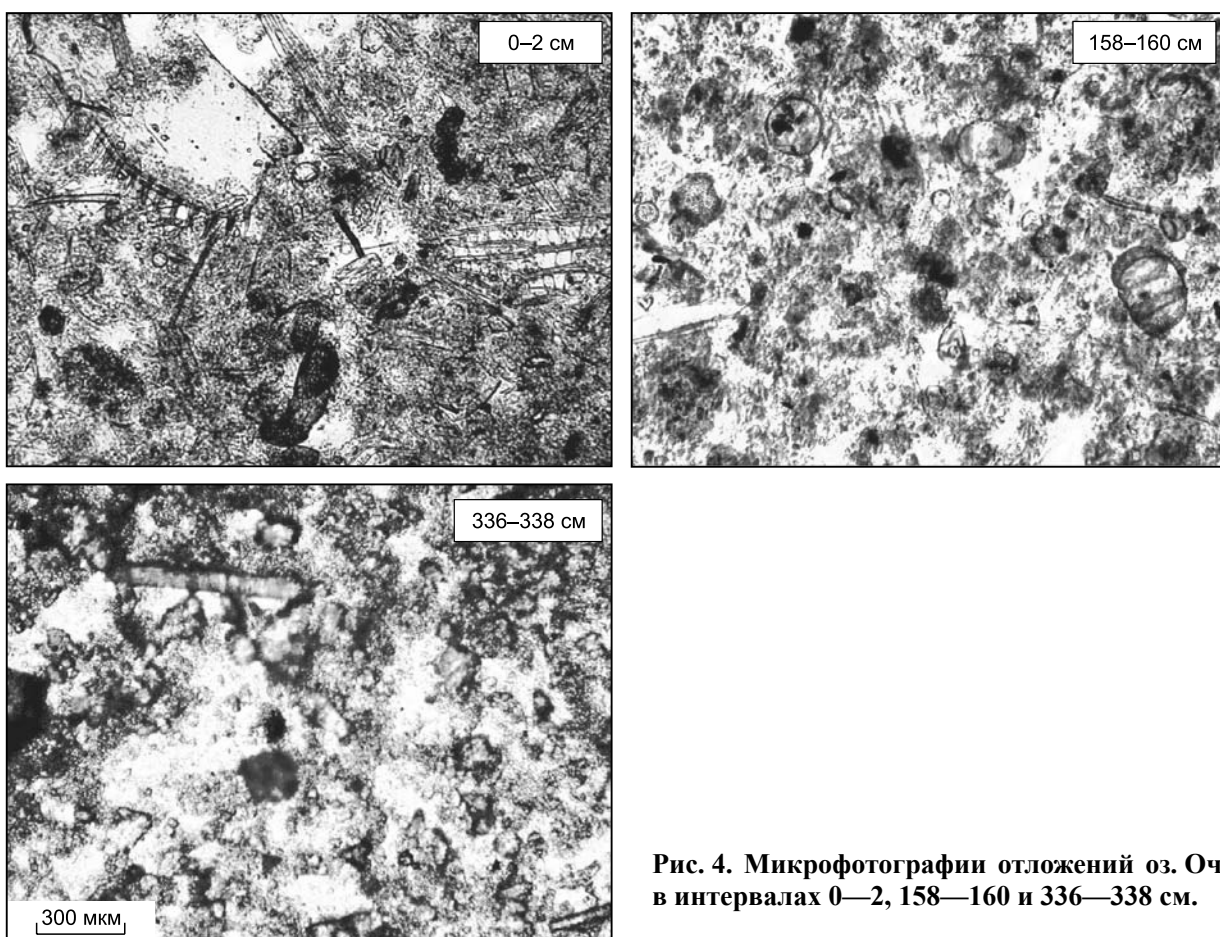


Рис. 4. Микрофотографии отложений оз. Очки в интервалах 0—2, 158—160 и 336—338 см.

Таблица 4.

Химический состав минеральной части сапропеля оз. Очки, %

Слой, см	П.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
14—20	80.1	13	4.1	0.8	0.3	0.5	0.2	0.4	0.3	0.05
50—56	79.4	14	3.5	0.7	0.2	0.4	0.1	0.3	0.4	0.04
98—100	77.1	16	3.7	0.8	0.3	0.4	0.2	0.3	0.4	0.03
198—200	75.2	16	4.8	1.1	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6	0.05
246—248	76.5	14	4.5	1.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.4	0.05
314—316	23.2	47	14.8	4.7	2.0	1.7	1.2	2.1	0.2	0.07

Примечание. П.п.п. (%) — потери при прокаливании на воздухе при 900 °С.

В химическом составе сапропеля преобладают SiO₂ и Al₂O₃, содержания которых невысоки и мало изменчивы в слое сапропеля и резко повышаются в базальном органоминеральном слое (табл. 4). Низкое содержание Ca (0.4—0.6 % CaO) является отличительной чертой сапропеля оз. Очки в сравнении с высококальциевыми сапропелями озер Западной Сибири [Леонова и др., 2011; Бобров и др., 2012; Krivonogov et al., 2012b].

Изменения в поступлении вещества в озеро оценены по 20 химическим элементам в девяти интервалах колонки отложений (табл. 5, 6). Содержания главных породообразующих элементов Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni в малозольной верхней части сапропеля (0—260 см) невысоки. В нижней более зольной части (260—310 см) содержание этих элементов почти вдвое выше.

Содержание Al в золе сапропеля довольно стабильно по всему разрезу (8.0 ± 0.5 %). Для других элементов при нормировании на Al отмечен избыток (Cu, Zn, Cd, Hg, Sb) или недостаток (Na, K, Mg, Ca, Fe) по сравнению с их концентрациями в глинистых сланцах [Li, 1991] (рис. 5). Так, дефицит Na и Mg составляет 40—50 % в верхней части сапропеля (интервалы 2—5). Дефицит K в интервалах 2—6 достигает 60 %. Для Ca, Mg, Fe дефицит в 30—40 % отмечается по всему разрезу вплоть до подстилающих пород (интервал 9). Относительно невысокие, не более чем в 1.5 раза, превышения *EF* отмечаются для Sc, Ti, V, Cr, Ni в интервалах 1—8.

Таблица 5. Изменения зольности и концентраций макроэлементов в 3.4-метровой колонке сапропеля оз. Очки (средние значения, % на сухое вещество)

Интервал	Глубина, см	Количество образцов	Зольность, %	Na	K	Mg	Ca	Al	Ti	Fe
1	6—8	1	21	0.12	0.24	0.14	0.21	1.60	0.11	0.46
2	22—24	1	20	0.11	0.21	0.13	0.20	1.60	0.11	0.45
3	34—66	3	20.8	0.11	0.21	0.13	0.21	1.63	0.10	0.47
4	94—232	19	24.4	0.15	0.30	0.18	0.30	1.94	0.10	0.62
5	234—252	5	23.5	0.18	0.34	0.21	0.33	1.90	0.10	0.75
6	254—272	5	28.9	0.26	0.44	0.29	0.36	2.44	0.15	0.95
7	274—308	8	38.3	0.45	0.72	0.47	0.45	3.44	0.22	1.49
8	310—332	6	72	1.33	1.57	0.95	0.77	6.02	0.47	2.67
9	334—336	1	98	2.3	1.56	0.67	0.95	6.1	0.29	2.12

Таблица 6. Изменения концентраций микроэлементов в 3.4-метровой колонке сапропеля оз. Очки (средние значения, мг/кг на сухое вещество)

Интервал*	Hg	Cd	Pb	As	Sb	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V	Mn
1	0.04	0.53	7.4	4.2	1.3	255	71	12	3.5	32	31	74
2	0.02	0.20	4.4	1.1	2.0	185	39	24	3.1	35	28	72
3	0.02	0.20	3.1	1.73	5.13	167	35	19	2.9	32	26	78
4	0.04	0.80	3.8	1.67	2.43	131	37	23	4.2	35	36	130
5	0.03	0.31	2.7	1.24	1.28	90	40	24	3.9	34	37	143
6	0.04	0.32	2.6	1.70	2.30	137	49	26	5.4	37	44	152
7	0.04	0.40	2.6	2.86	1.06	169	50	38	7.4	48	57	194
8	0.03	0.34	2.9	1.60	1.70	144	37	45	10.6	103	107	373
9	0.03	0.14	2.1	1.0	1.3	56	12	25	8.2	65	61	522

* Соответствуют интервалам в табл. 5.

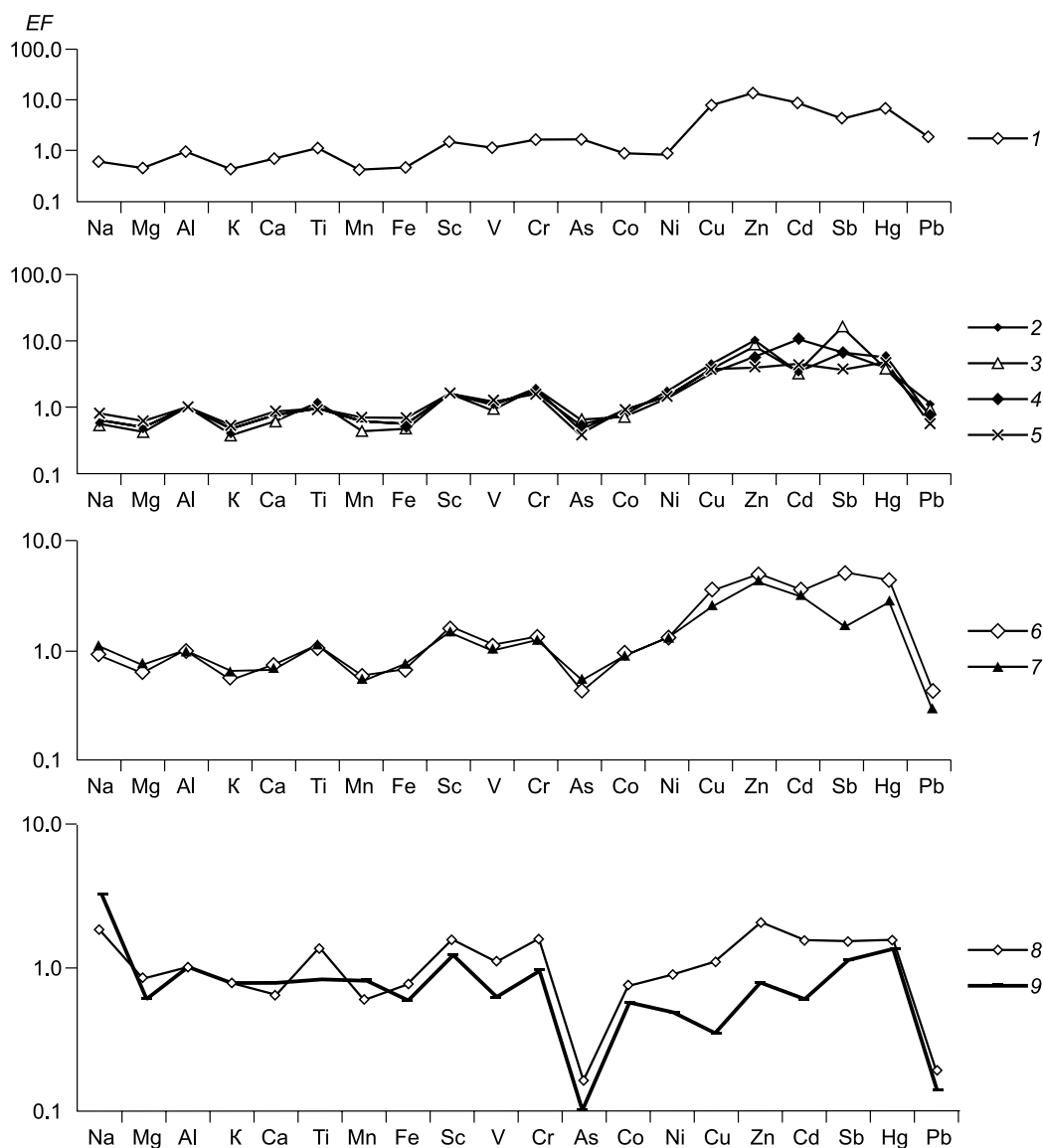


Рис. 5. Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами некоторых слоев сапропеля оз. Очки по отношению к глинистым сланцам.

1 — слой 6—8 см; 2 — слой 22—24 см; 3 — слой 34—66 см; 4 — слой 94—232 см; 5 — слой 234—252 см; 6 — слой 254—272 см; 7 — слой 274—308 см; 8 — слой 310—332 см; 9 — слой 334—336 см.

Формы нахождения химических элементов в воде оз. Очки

Известно, что биологически доступными формами для живых организмов являются свободные аква-ионы металлов (Me^{2+}) [Линник, Набиванец, 1986; Будников, 1998]. Кроме того, это комплексные соединения металлов с органическими веществами низкой и средней молекулярной массы ($M \approx 500—1000$), а также металлоорганические соединения, т.е. соединения со связью $Me—C$, в том числе Hg, Pb, Sn и др. [Линник, Набиванец, 1983].

Щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca, Mg, Sr) преобладают в поверхностной воде оз. Очки в виде аква-ионов и только в очень небольшом количестве (менее 0.5 %) — в сульфатных комплексах (табл. 7).

Железо присутствует главным образом в гидроксидных комплексах Fe (III): $Fe(OH)_2^+$, $FeOH^{2+}$ и $Fe(OH)_3^0$.

Чуть больше 50 % алюминия находится в аква-ионной форме, а остальная часть приходится на гидроксидные и сульфатные комплексы.

Таблица 7. **Формы нахождения основных химических элементов в воде оз. Очки**

Элемент	Форма	Доля, %	Элемент	Форма	Доля, %
Натрий	Na ⁺	99.99	Калий	K ⁺	99.98
	NaSO ₄ ⁻	0.01		KSO ₄ ⁻	0.02
Кальций	Ca ²⁺	99.58	Магний	Mg ²⁺	99.52
	CaSO ₄ ⁰	0.42		MgSO ₄ ⁰	0.48
Стронций	Sr ²⁺	99.59	Серебро	Ag ⁺	99.53
	SrSO ₄ ⁰	0.41		AgBr ⁰	0.42
				AgSO ₄ ⁻	0.05
Железо	Fe ³⁺	0.01	Алюминий	Al ³⁺	53.75
	FeOH ²⁺	4.72		AlOH ²⁺	29.89
	Fe(OH) ₂ ⁺	94.52		Al(OH) ₂ ⁺	12.82
	Fe(OH) ₃ ⁰	0.75		Al(OH) ₃ ⁰	0.11
				Al(OH) ₄ ⁻	0.01
Марганец	Mn ²⁺	99.63	Никель	Ni ²⁺	99.59
	MnSO ₄ ⁰	0.37		NiSO ₄ ⁰	0.41
Цинк	Zn ²⁺	99.5	Кадмий	Cd ²⁺	99.38
	ZnSO ₄ ⁰	0.5		CdSO ₄ ⁰	0.61
Свинец	Pb ²⁺	98.67	Медь	Cu ²⁺	99.49
	PbOH ⁺	0.13		CuOH ⁺	0.06
	PbSO ₄ ⁰	1.2		CuSO ₄ ⁰	0.43
Мышьяк			Уран	UO ₂ ²⁺	2.22
	HAsO ₄ ²⁻	1.19		UO ₂ OH ⁺	0.81
	H ₂ AsO ₄ ⁻	98.56		UO ₂ HPO ₄ ⁰	0.41
	H ₃ AsO ₄ ⁰	0.25		UO ₂ (HPO ₄) ₂ ²⁻	96.48
				UO ₂ SO ₄ ⁰	0.06

Значительная доля серебра присутствует в аква-ионной форме и небольшое количество — в нейтральных бромидных и анионных сульфатных комплексах (менее 1 %).

Zn, Cd, Pb, Cu, Ni и Mn в данных условиях присутствуют в основном в аква-ионной форме (более 98 %), которая является наиболее доступной для живых организмов. Меньше 1.5 % приходится на нейтральные сульфатные комплексы, а для Pb и Cu также выявлено формирование катионных гидроксидных комплексов (< 0.2 %).

Мышьяк присутствует в виде депротонированных анионов мышьяковой кислоты. Хорошо известно, что трехвалентная форма мышьяка, независимо от характера лигандов, более токсична, чем пятивалентная [Brown et al., 1999; Водяницкий, 2008].

Уран превалирует в анионной фосфатной форме, чуть больше 2 % находится в виде уранил-катиона и меньше 1 % — в виде нейтральных фосфатных, катионных гидроксидных и нейтральных сульфатных комплексов.

В данной системе возможно формирование следующих твердых фаз: гиббсит (Al(OH)₃, IS = 0.28), ферригидрит (Fe(OH)₃, IS = 0.031), гётит (FeOOH, IS = 5.92), пиролюзит (MnO₂, IS = 1.42) и стренгит (FePO₄·2H₂O, IS = 0.72).

До сих пор существует проблема оценки влияния растворенного органического вещества на распределение форм элементов в растворе. Главная причина — это отсутствие необходимых термодинамических данных, например констант равновесия образования комплексных соединений металлов с органическими лигандами. В нашем случае мы имеем дело с поверхностными водами, в которых содержание растворенного органического углерода составляет 8.3 мг/л. Озеро Очки сопряжено с верховым болотом Выдринское, кроме того, берега озера представляют сплавины, образовавшиеся из отмирающих остатков зарослей прибрежных растений. В подобных условиях влияние гуминовых веществ (гуминовые и фульвокислоты), которые образуются при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды, довольно велико. В слабокислых поверхностных водах оз. Очки могут сохраняться только фульвокислоты, так как гуминовые кислоты нерастворимы в данных условиях. Для Cu и Fe есть необходимые термодинамические данные по образованию фульватов, которые были использованы для оценки металлоорганических форм, которые могут присутствовать в оз. Очки за счет подпитки болотными водами. Расчеты показали, что с учетом присутствия в поверх-

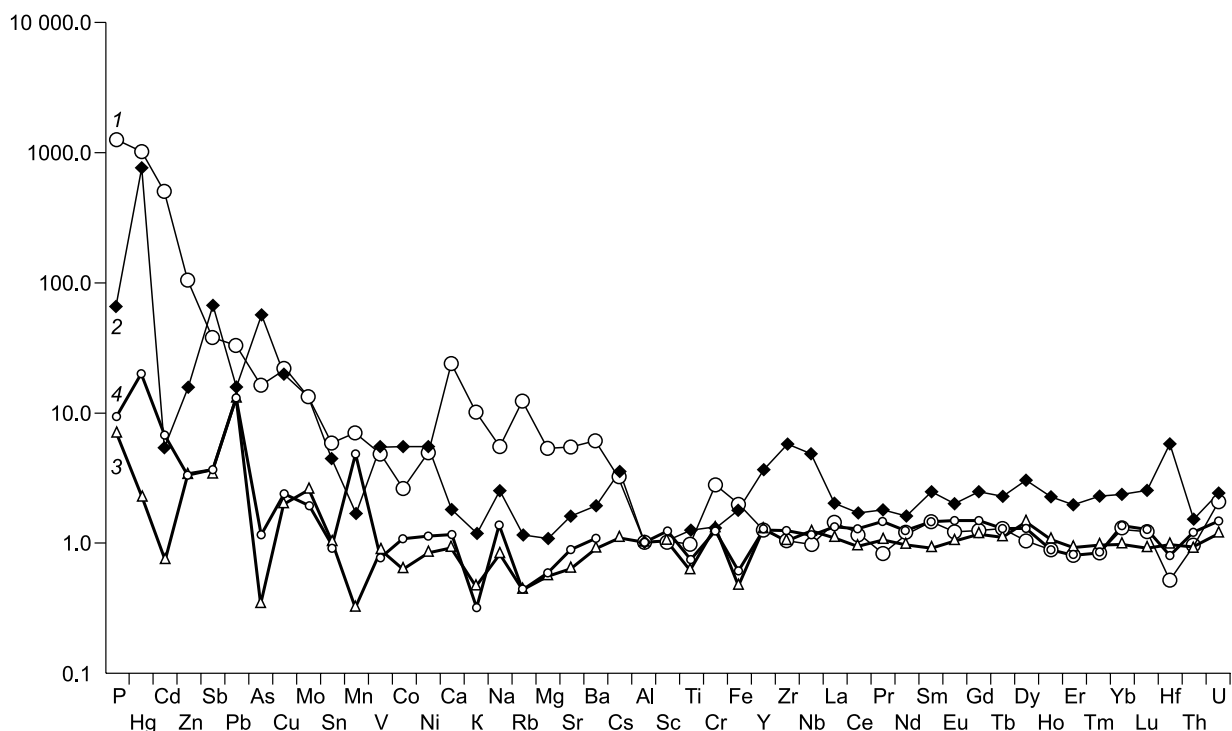


Рис. 6. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в пробах планктона и осадка оз. Очки.

1 — зоопланктон (июль 2008), 2 — фитопланктон (сентябрь 2010), 3 — неконсолидированный осадок (седиментационная взвесь в придонном слое воды), 4 — верхний горизонт (0—2 см) сапропеля. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев [Li, 1991].

ностных водах оз. Очки фульвокислот происходит перегруппировка форм Cu и Fe, а именно: 1) медь преобладает в виде фульватов ($Cu-Fulvat = 84.46\%$) и аква-ионов ($Cu^{2+} = 15.43\%$), а доля катионных гидроксидных и сульфатных комплексов менее 0.1 %; 2) железо преобладает в виде фульватов ($Fe-Fulvat = 51.69\%$) и гидроксидных комплексах Fe(III) ($Fe(OH)_2^+ = 45.64\%$, $FeOH^{2+} = 2.28\%$ и $Fe(OH)_3^0 = 0.36\%$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обогащение планктона химическими элементами

Геохимическая специфика живого вещества фито- и зоопланктона, основных поставщиков органического вещества в озерный осадок, в отличие от неконсолидированного осадка и верхнего слоя (0—2 см) сапропеля оз. Очки хорошо иллюстрируется графиком коэффициентов обогащения (EF) химическими элементами (рис. 6). Обогащение планктона, особенно зоопланктона, фосфором и группой халькофильных элементов (Cu, Zn, As, Cd, Sb, Hg, Pb) объясняется низким pH озерной воды, обуславливающим их подвижность и высокую доступность для организмов, что подтверждают рассчитанные формы нахождения химических элементов (см. табл. 7).

Причины аномального содержания некоторых элементов в сапропеле

Вариации ^{137}Cs и ^{210}Pb (рис. 7) показывают, что около 4 см верхнего осадка оз. Очки накопилось за последние 100 лет, когда значительно возросло антропогенное загрязнение ландшафтов. Изменения концентраций подвижных (Cd, Sb, Sn, Pb, Zn) и малоподвижных элементов (Y, Zr и Ti), а также Ca и Fe показаны в табл. 8. Концентрации подвижных элементов заметно увеличены в верхнем 7-сантиметровом слое, накапливавшемся в течение последних 150—200 лет, а концентрации Sb и Pb, начиная с конца XIX века, увеличились в 7 и 6 раз соответственно. Постоянство концентраций малоподвижных элементов свидетельствует о вкладе в сапропель терригенного материала, который практически не меняется в разрезе.

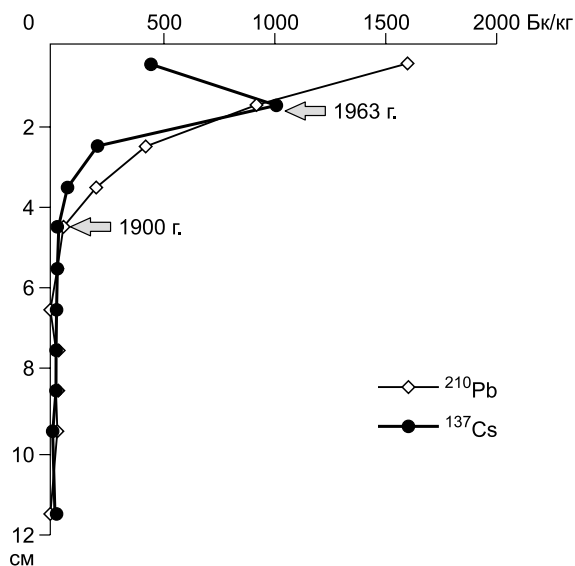


Рис. 7. Распределение ^{137}Cs и ^{210}Pb в керне сапропеля оз. Очки (2006 г.).

Как и в верхних слоях сапропеля оз. Очки, концентрации халькофильных элементов повышены и в верхних слоях торфа Выдринского болота [Бобров и др., 2011], что позволяет предполагать единый источник терригенной составляющей осадка — атмосферный перенос пыли. Наблюдения за современным потоком атмосферной пыли в Прибайкалье показали, что вклад Zn, Pb, Cr и Co повысился в 1.5—2 раза, а Ba и Br — в 3—6 раз [Ходжер, 2005] по сравнению с более ранними данными [Ветров, Кузнецова, 1997]. К локальным техногенным источникам загрязнения атмосферы Южного Прибайкалья относятся Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат [Оболкин и др., 2004; Воронин, 2005], населенные пункты (Байкальск и Слюдянка) и автотранспорт. Концентрации в атмосферном

аэрозоле типично антропогенных элементов (As, Sb, Co, V) существенно повышаются в холодный период. Менее минерализованные атмосферные осадки летнего периода характеризуются низкими концентрациями катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и высокими концентрациями анионов $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, Cl^- за счет пылегазовых выбросов промышленного производства (сернистые соединения) и транспорта (соединения азота). В последнее десятилетие наблюдается увеличение кислотности ($\text{pH} = 4\text{—}5$) дождевых осадков для Южного Байкала [Ходжер, 2005].

Коэффициенты обогащения сапропеля Cu, Zn, Hg, Cd и Sb до 10 раз превышают кларковый уровень этих элементов в глинистых сланцах (см. рис. 5). Повышенные содержания этих элементов в верхнем слое сапропеля (интервал 1 на рис. 5) можно связать с современной загрязненностью ими атмосферы (близость автострады и железной дороги). Источниками повышенного содержания Cu и Zn в предшествующие этапы голоцена, по-видимому, были глубинные подземные воды [Бобров и др., 2011]. А локальные повышения содержания Hg, Cd и Sb могли быть связаны с лесными пожарами [Shcherbov, Lazareva, 2010].

Таблица 8. Изменение концентраций подвижных (Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ca, Fe) и малоподвижных (Y, Zr, Ti) элементов в верхней части сапропеля (мг/кг на золу)

Глубина, см	Cd	Sb	Sn	Pb	Zn	Ca	Fe	Y	Zr	Ti
1.0	1.7	4.7	5.6	239	162	10098	21296	41	173	2590
2.5	1.6	4.0	4.0	174	148	10550	19436	35	201	2912
3.5	1.4	2.3	3.1	111	120	8709	16785	35	161	2648
4.5	1.0	1.7	2.3	65	93	9123	16947	28	164	2985
5.5	0.8	0.7	2.1	52	106	8719	16891	34	187	3146
6.5	0.9	0.8	2.0	37	102	9464	17518	38	176	3266
7.5	1.0	1.2	2.5	46	90	9975	15838	29	178	3157
8.5	1.0	1.2	2.2	60	122	11313	18924	29	230	3850
9.5	1.0	1.0	2.2	45	109	8314	16080	31	238	3255
10.5	1.1	0.7	2.0	49	108	11385	19713	29	256	3906
11.5	0.8	0.7	1.9	33	91	10645	16746	36	187	3527
12.5	0.9	0.4	1.9	23	78	8329	13443	32	235	2638
13.5	0.7	—	1.8	29	119	11948	18802	26	167	3893
14.5	1.4	0.7	2.2	28	115	12608	17951	31	207	3929
15.5	1.2	1.0	2.9	40	126	10549	19069	40	309	3994
17.5	1.2	0.9	2.8	41	123	8016	16189	41	189	3123
19.5	1.2	0.5	2.6	20	111	12116	17302	32	161	4020
21.5	1.2	0.9	3.1	37	118	11099	18303	49	249	4673
23.5	0.5	0.5	1.8	—	94	9048	15469	62	288	3334

Вклад планктона в элементный состав сапропеля оз. Очки

Вклад планктона в элементный состав осадка оз. Очки был рассчитан по величине зольности сухого вещества планктона (7.7 %) и сапропеля (27.6 %) [Леонова, Бобров, 2012]. Высокие значения вклада элементов в сапрпель из планктонного источника (табл. 9) имеют Р (100 %), Cd (57), Вг (45) и Hg (40). Для Na и Se биогенный вклад составляет 30 %; для Zn, K, Rb, Ca, Ag, Mn, As, Sb, Cu он ниже — от

Таблица 9. Содержание химических элементов в воде (мкг/л), зоопланктоне и сапрпеле оз. Очки (мг/кг на сухое вещество), коэффициенты биологического поглощения (КБП) и расчетные величины планктонного и терригенного вклада в сапрпель (%)

Элемент	Вода	Планктон	Сапрпель	КБП	Вклад в сапрпель	
					планктонный	терригенный
P	20*	10400	1540	5·10 ⁴	100	9
Cd	0.05	1.8	0.47	3.6·10 ³	57	13
Br	20*	49	16.28	2.5·10 ²	45	25
Hg	0.005	0.12	0.047	9.4·10 ²	40	42
Na	800	6460	3105	0.8·10 ³	30	62
Se	0.06*	0.7	0.33	1·10 ³	30	36
Zn	10	118	75	1.2·10 ³	23	23
K	200	3250	1979	1.5·10 ³	21	270
Rb	1	21	15.18	2·10 ³	19	180
Ca	1700	4480	4330	2.5·10 ²	15	74
Ag	0.3*	0.06	0.07	2·10 ¹	13	20
Mn	15	72	95	4·10 ²	12	180
As	0.03	2.5	3.5	8·10 ³	10	75
Sb	0.033	0.69	1.32	2·10 ³	8	23
Cu	10	12	25.39	1.1·10 ²	7	35
Mg	270	950	2139	2.8·10 ²	5	140
Mo	0.1	0.42	1.21	4·10 ²	5	43
U	0.01	0.09	1.29	1.5·10 ²	5	57
Sn	0.01*	0.42	1.35	4·10 ³	4	90
Sr	3	19.6	62.37	5·10 ²	4	96
Ba	2.9	43	146	1.2·10 ³	4	79
Ni	0.083	4	18.21	4·10 ³	3	75
V	0.9*	7.5	23.73	6·10 ²	3	110
Pb	2	7.9	61	4·10 ²	2	6
Ga	0.9*	0.5	4.96	5·10 ²	1.4	77
Y	0.015	0.38	8.0	5·10 ²	1.3	65
Al	58	970	19141	1.7·10 ³	1	85
Ti	3*	54	811	2·10 ³	1	136
Cr	1	3	26.22	0.17·10 ³	1	69
Fe	130	1130	6679	4·10 ²	1	140
Co	0.023	0.6	4.96	3·10 ³	1	77
Zr	—	2	46.92	—	1	68
Nb	—	0.13	3.09	—	1	71
Sc	0.004*	0.16	3.86	4·10 ⁴	1	67
Th	0.01	0.14	3.47	1·10 ²	1	69
Ta	—	0.096	0.270	—	0.5	59
Hf	—	0.028	0.883	—	0.4	105
La	0.014	0.55	10.2	1.2·10 ³	0.2	63
Ce	0.026	0.98	21	0.5·10 ³	0.1	67
Yb	0.002	0.046	0.993	4.5·10 ²	0.1	63
Зольность, %	—	7.7	27.6	—	—	—

* По техническим причинам эти элементы в воде оз. Очки не были определены. Для расчетов в таблице указаны средние значения этих элементов в речной воде, по [Тейлор, Мак-Леннан, 1988].

Таблица 10. Сравнение зольных кларков концентраций элементов (КК) сапропеля оз. Очки, углей [Юдович, Кетрис, 2005] и глинистых сланцев [Li, 1991]

Элемент	Концентрация		Кларк концентраций		
	сухой сапропель	зола сапропеля*	зола сапропеля	зола углей	глинистых сланцев
	мг/кг				
Hg	0.047	0.2	20	—	0.1
Pb	61	220	11	3.9	20
P	1540	5580	8	2	700
Cd	0.47	1.7	5.7	1.5	0.3
Ag	0.07	0.25	3.6	—	0.07
Sb	1.32	4.8	3.2	—	1.5
Br	16.28	59	3	0.73	20
Zn	75	272	2.9	3.3	93
Cu	25.39	92	2	3	45
Se	0.33	1.2	2	—	0.6
Mo	1.21	4.4	1.7	9.3	2.6
U	1.29	45	1.3	4.7	3.7
Na	3105	11260	1.2	—	9600
As	3.5	13	1	6.2	13
Ni	18.21	66	1	2.1	68
Ca	4330	15700	1	—	16000
Ba	146	530	1	2.3	580
Sn	1.35	4.9	1	—	6
Sr	62.37	225	0.75	2.7	300
V	23.73	86	0.66	—	130
Mg	2139	7750	0.52	—	15000
Rb	15.18	55	0.40	0.84	140
Mn	95	345	0.40	0.59	850
K	1979	7170	0.25	—	26600
Ga	4.96	18	1	—	19
Y	8.0	29	1.1	—	26
Al	19141	69350	0.87	—	80000
Ti	811	2940	0.64	1.2	4600
Cr	26.22	95	1.05	1.7	90
Fe	6679	24200	0.5	—	47200
Co	4.96	18	1	2.3	19
Zr	46.92	170	1	—	160
Nb	3.09	11	1	—	11
Sc	3.86	14	1	0.86	13
Th	3.47	12.6	1	2.7	12
Ta	0.270	1	1.2	—	0.8
Hf	0.883	3.2	0.7	—	4.6
La	10.2	37	1.15	—	32
Ce	21	76	1.1	—	70
Yb	0.993	3.6	1.2	—	3.1

* Зольность сапропеля — 27.6 %.

23 до 7 %. Отмечаются невысокие значения биогенного вклада для Pb (2 %). Вместе с тем выделяется группа литофильных элементов, в первую очередь лантаноидов, а также Zr, Nb, Hf и Th и Sc, поступление которых в озеро связано с терригенным материалом. Зоопланктон не может быть значительным источником указанных элементов, поскольку содержание их в зоопланктоне очень низкое.

Группы химических элементов по «сапропелефильности»

Согласно методическому приему выделения углефильных элементов, обогащающих золу углей по сравнению с осадочными породами [Юдович, Кетрис, 2002, 2005], нами выделены «сапропелефильные»

элементы, содержание которых в золе сапропелей выше кларков в глинистых сланцах. Зольные коэффициенты сапропелефильности рассчитаны как частное от деления содержания конкретного химического элемента в золе сапропеля к кларку концентрации (КК) этого элемента в глинистом сланце (табл. 10). По значениям зольных КК химические элементы разделены на четыре группы: 1) высокосапропелефильные — Hg, Pb, P (КК 20—8); 2) сапропелефильные — Cd, Ag, Sb, Br, Zn (КК 6—3); 3) слабосапропелефильные — Cu, Se, Mo, U (КК 2—1); 4) несапропелефильные — щелочные, щелочноземельные и редкоземельные элементы (КК ≤ 1).

Сравнение КК сапропелей и углей (см. табл. 10) показывает, что Zn, Cu, Ni, Mn, Rb, Ti, Cr, Co, Sc и Th не имеют больших расхождений в значениях, а другие элементы показывают существенные расхождения. Среди последних Pb, Cd и P имеют значительное превышение в сапропеле, а Mo, U и As — в углях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вода оз. Очки, относясь по составу главных ионов к сульфатному классу группы кальция, является достаточно специфичной по сравнению с водами гидрокарбонатного класса большинства озер Сибирского региона. Обладая низкой минерализацией и невысоким pH, вода оз. Очки сопоставима с атмосферными осадками (дождевые и талые воды) Южного Прибайкалья.

В озере интенсивно развивается фито- и зоопланктон, который является основным сапропелеобразующим материалом. В летнее время по биомассе преобладает зоопланктон, а осенью — колониальные хризофитовые водоросли, характерные для олиготрофных водоемов.

Элементный состав планктона указывает на избирательное концентрирование им отдельных элементов. В зоопланктоне на порядок выше концентрации щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Mg, Ca, Sr, Ba) элементов, а также P, Mn, Fe и группы халькофильных элементов (Cu, Zn, Cd, Hg, Pb), чем в фитопланктоне. Это обусловлено физиологическими особенностями зоопланктона, фильтрующего большие объемы воды. Благодаря этому в нем накапливаются биофильные элементы (Na, Mg, K, Ca), которые выводятся из организма в составе продуктов экскреции.

Высокие коэффициенты обогащения (EF) планктона фосфором и группой халькофильных элементов объясняются низким pH озерной воды, обуславливающим высокую подвижность этих элементов в водной среде. Это подтверждают рассчитанные формы нахождения химических элементов, из которых Zn, Pb, Cu и Cd присутствуют в воде озера в гидратированной катионной форме (Me^{2+}), наиболее доступной для живых организмов.

Оценки биогенного вклада ($Me_{\text{био}}$) планктона в элементный состав сапропеля показывают высокие значения для P ($\approx 100\%$), Cd (57), Br (45), Hg (40), более низкие для Se и Na (30%), Zn (23), K (21) и Ca (15). Литофильные элементы (Al, Sc, Ti, Y, Zr, Nb) и лантаноиды в основном поступают в озеро с терригенным материалом, проявляя индифферентность к биохимическим процессам (биогенный вклад $\approx 1\%$).

На основе рассчитанных зольных коэффициентов концентраций (КК), выделены высокосапропелефильные — Hg, Pb, P (КК 20—8) и сапропелефильные — Cd, Ag, Sb, Br, Zn (КК 6—3) элементы, обогащающие золу сапропеля оз. Очки по сравнению с кларками осадочных пород.

Повышенные концентрации подвижных элементов (Cd, Sb, Sn, Pb, Zn) в верхнем 7-сантиметровом слое сапропеля оз. Очки связаны с увеличением антропогенной нагрузки на ландшафты Южного Прибайкалья. В более глубоких слоях сапропеля наблюдаются вариации содержания Cu и Zn, обусловленные, по-видимому, поступлением глубинных подземных вод, а локальные повышения содержания Hg, Cd и Sb могли быть связаны с лесными пожарами.

Сравнивая коэффициенты обогащения (EF) химических элементов разных интервалов сапропелевого керна, можно заключить, что в оз. Очки в течение всего голоцена сохранялся изначальный ультрапресный состав озерной воды, кислотность ее поддерживалась постоянным обновлением за счет метеорных и, возможно, трещинных вод. Геохимический состав минеральной компоненты (зольности) сапропеля достаточно однороден, а низкий pH озерной воды способствовал слабому разложению органического вещества сапропеля. Это отразилось в незначительном изменении первоначального соотношения органического вещества к минеральному (80% / 20%) по сравнению с соотношением этих компонентов в процессе захоронения (70% / 30%), сохраняя в целом довольно высокое содержание углерода (до 30%) в составе сапропеля.

Геохимической спецификой сапропеля, формирующегося в оз. Очки, является его бескарбонатность на всех горизонтах 3.2-метровой толщи. Подобная особенность сапропеля обусловлена как химическим составом и минерализацией озерной воды (ультрапресная вода сульфатного класса группы кальция) и низким pH (5.5), так и основным сапропелеобразующим материалом — планктоном.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-05-65168, 08-05-00392, 11-05-00655, офи-м-2011 № 11-05-12038).

Авторы выражают признательность рецензентам и академику М.И. Кузьмину за ценные критические замечания и конструктивные предложения. Авторы благодарны Е.В. Безруковой и О.В. Левиной (Институт геохимии СО РАН), В.И. Воронину и В.А. Краснобаеву (Сибирский институт физиологии и биохимии растений СО РАН) за помощь в организации и проведении полевых работ. Авторы признательны В.Н. Ильиной, Ж.О. Бадмаевой, О.Г. Галковой, И.В. Николаевой, С.В. Палесскому, Л.Б. Трофимовой, Н.Г. Кармановой (Институт геологии и минералогии СО РАН), И.В. Томберг, Н.П. Селько, И.Н. Доля (Лимнологический институт СО РАН) за проведение аналитических работ; Н.Г. Шевелевой, А.Е. Кузьминой и Е.Г. Сорокиной (Лимнологический институт СО РАН) за определение видового состава и долевого соотношения видов в пробах зоопланктона и фитопланктона; Е.В. Лазаревой (Институт геологии и минералогии СО РАН) за помощь в исследовании вещественного состава планктонных образцов методом СЭМ.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О.А.** Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1954, 202 с.
- Арнаутов Н.В.** Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1990, 219 с.
- Атлас Байкала / Ред. Г.И. Галазий.** М., Роскартография, 1993, 160 с.
- Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П.** Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // Журнал аналитической химии, 1999, т. 54 (9), с. 962—965.
- Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н.** Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журнал аналитической химии, 1986, т. XXI, вып. 3, с. 389—401.
- 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.
- 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 (4), с. 586—595.
- Бобров В.А., Кренделев Ф.П., Гофман А.М.** Гамма-спектрометрический анализ в камере низкого фона. Новосибирск, Наука, 1975, 58 с.
- Бобров В.А., Богущ А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н.** Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // ДАН, 2011, т. 439, № 6, с. 784—788.
- 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.
- Будников Г.К.** Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных экосистем // Соросовский образовательный журнал, 1998, № 5, с. 23—29.
- Ветров В.А., Кузнецова А.И.** Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1997, 234 с.
- Водяницкий Ю.Н.** Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М., ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008, 86 с.
- Волков И.И., Севастьянов В.Ф.** Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря // Геохимия осадочных пород и руд. М., Наука, 1968, с. 144—167.
- Волков И.И., Фомина Л.С.** Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом // Литология и полезные ископаемые, 1971, № 6, с. 3—15.
- Воронин В.И.** Биоиндикация крупномасштабных техногенных повреждений лесов Восточной Сибири: Автореф. дис. ... д.б.н. Красноярск, 2005, 46 с.
- Залесский М.Д.** О силурийской водоросли, образующей кукерсит — горючий сланец // Журнал микробиологии, 1916, т. III (3—4), с. 444—449.
- Залесский М.Д.** Изучение микроскопического строения касьяновского сапропелевого угля Черемховского бассейна // Материалы по общей и прикладной геологии, 1928, вып. 92, с. 1—16.
- Ивановский Л.Н.** Псевдолодниковые формы рельефа в долине реки Выдриной (Южное Прибайкалье) // География и природные ресурсы, 2006, № 4, с. 161—167.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А.** Программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов: краткая инструкция к программному продукту «Селектор-С». Иркутск, 1997, 105 с.

- Карякин А.В., Грибовская И.Ф.** Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., Наука, 1979, 208 с.
- Кордэ Н.В.** Биостратификация и типология русских сапропелей. М., Изд-во АН СССР, 1960, 219 с.
- Кордэ Н.В.** Биостратиграфия отложений озера Котокель // Мезозойские и кайнозойские озера Сибири. М., Наука, 1968, с. 150—170.
- Кривоногов С.К.** Осадконакопление во впадинах Байкальской рифтовой зоны в позднем плейстоцене и голоцене: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Новосибирск, ИГМ СО РАН, 2010, 32 с.
- Ламакин В.В.** Ледниковые отложения в береговой полосе Байкала // Краевые формы рельефа материкового оледенения // Труды Комиссии по изучению четвертичного периода, 1963, вып. 21, с. 126—147.
- Леонова Г.А., Бобров В.А.** Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрации и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2012, 308 с.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Кривоногов С.К.** Биогенный вклад микроэлементов в органическое вещество современных озерных сапропелей (на примере оз. Кирек) // Литология и полезные ископаемые, 2011, № 2, с. 115—131.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Богуш А.А., Мальцев А.Е.** Сапропели: богатства со дна озер // Наука в России, 2014, № 1, с. 28—35.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И.** Комплексообразование ионов металлов в природных водах // Гидробиологический журнал, 1983, т. 19, № 3, с. 83—95.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И.** Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., Гидрометеиздат, 1986, 270 с.
- Лиштван И.И., Лопатко М.З.** Использование сапропеля в народном хозяйстве // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве. Минск, Наука и техника, 1976, с. 5—13.
- Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л., Хомич А.А., Генералова В.А.** Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск, Наука и техника, 1971, 280 с.
- 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.
- Оболкин В.А., Кобелева Н.А., Ходжер Т.В., Колмогоров Ю.П.** Элементный состав нерастворимой фракции зимних атмосферных выпадений в некоторых районах Южного Прибайкалья // Оптика атмосферы и океана, 2004, т. 17 (5—6), с. 414—417.
- Осипов Э.Ю.** Реконструкция оледенения последнего ледникового максимума плейстоцена на северо-западе Баргузинского хребта (Северное Прибайкалье): Автореф. дис. ... к.г.н. Иркутск, 2003, 26 с.
- Плаксин Г.В., Кривонос О.И.** Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов // Российский химический журнал, 2007, т. L1, № 4, с. 140—147.
- 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.
- Потонье Г.** Сапропелиты // Нефтяное и сланцевое хозяйство (пер. с нем.) / Под ред. К.П. Калицкого, Н.Ф. Погребова. Петроград, Изд-во Народного Комиссариата путей сообщения, 1920, 209 с.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши** / Ред. А.Д. Семенов. Л., Гидрометеиздат, 1977, 534 с.
- Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений** / Ред. В.А. Абакумов. Л., Гидрометеиздат, 1983, 240 с.
- Сапожников В.В., Пастернак А.Ф.** Исследование разложения пеллет при имитации их погружения в водной толще // Океанология, 1988, т. XXVIII, вып. 2, с. 316—321.
- Сущеня Л.М.** Количественные закономерности питания ракообразных. Минск, Наука и техника, 1975, 208 с.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.** Континентальная кора: ее состав и эволюция. М., Мир, 1988, 384 с.
- Топачевский И.В.** Сапропели пресноводных водоемов Украины // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2011, № 11, с. 66—72.
- Флора** и фауна водоемов и водотоков Байкальского заповедника / Под ред. Т.М. Корнеевой, О.Т. Русинек. Вып. 92, М., 2001, 82 с.
- 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.

- Ходжер Т.В.** Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. ... д.г.н. М., 2005, 44 с.
- Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение / Ред. В.Н. Шарапов. Новосибирск, Академ. Изд-во «Гео», 2010, 287 с.
- Штин С.М.** Озерные сапропели и их комплексное освоение. М., Изд-во МГУ, 2005, 373 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Концентрационная функция морских гидробионтов: роль в геохимии черных сланцев // Геохимия, 1990, № 4, с. 483—494.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Неорганическое вещество углей. Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 2002, 422 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург, УрО РАН, 2005, 655 с.
- 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.
- Blyakharchuk T.A.** Four new pollen section tracing the Holocene vegetational development of the southern part of the West Siberian Lowland // The Holocene, 2003, 13 (5), p. 715—731.
- Bobrov V.A., Phedorin M.A., Leonova G.A., Kolmogorov Yu.P.** SR XRF element analysis of sea plankton // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 2005, A 543, p. 259—265.
- Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D.** Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, p. 3388—3395.
- Cramp A., Sullivan G.** Neogene sapropels in Mediterranean: a review // Mar. Geol., 1999, v. 153, p. 11—28.
- Emeis K., Weissert H.** Tethyan—Mediterranean organic carbon-rich sediments from Mesozoic black shales to sapropels // Sedimentology, 2009, v. 56, p. 247—266.
- 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.
- Govindaraju K.** Compilation of working values and description for 383 geostandards // Geostand. Newslett., 1994, v. 18, p. 1—158.
- Horiuchi K., Matsuzaki H., Osipov E., Khlystov O., Fujii S.** Cosmogenic ¹⁰Be and ²⁶Al dating of erratic boulders in the southern coastal area of Lake Baikal, Siberia // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 2004, v. 223 (24), p. 633—638.
- Ishiwatari R., Fujino N., Brincat D., Yamamoto S., Takahara H., Shichi K., Krivonogov S.K.** A 35 kyr record of organic matter composition and δ¹³C of *n*-alkanes in bog sediments close to Lake Baikal: Implications for paleoenvironmental studies // Org. Geochem., 2009, v. 40, p. 51—60.
- Knicker H., Hatcher P.G.** Sequestration of organic nitrogen in the sapropel from Mangrove Lake, Bermuda // Org. Geochem., 2001, v. 32, p. 733—744.
- Krivonogov S.K., Takahara H., Yamamuro M., Preis Yu.I., Khazina I.V., Khazin L.B., Kuzmin Ya. V., Safonova I.Y., Ignatova N.V.** Regional to local environmental changes in southern Western Siberia: Evidence from biotic records of mid to late Holocene sediments of Lake Beloe // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2012a, v. 331—332, p. 177—193.
- Krivonogov S.K., Yamamuro M., Takahara H., Kazansky A.Y., Klimin M.A., Bobrov V.A., Safonova I.Y., Phedorin M.A., Bortnikova S.B.** An abrupt ecosystem change in Lake Beloe, southern Western Siberia: Palaeoclimate versus local environment // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2012b, v. 331—332, p. 194—206.
- Li Y.** Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 3223—3240.
- 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) // Mar. Geol., 2012, v. 291—294, p. 34—48.
- Passier H.F., Middelburg J.J., de Lange G.J., Bottcher M.E.** Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties // Mar. Geol., 1999, v. 153, p. 199—219.
- Phedorin M.A., Bobrov V.A., Goldberg E.L., Navez J., Zolotaryov K.V., Grachev M.A.** Comparison of synchrotron radiation X-ray fluorescence with conventional techniques for the analysis of sedimentary samples // Geostand. Newslett.: J. Geostand. Geoanal., 2000, v. 24 (2), p. 205—216.
- Shcherbov B.L., Lazareva E.V.** Migration factors of radionuclides and heavy metals during forest fires in Siberia // Adv. Environ. Res., 2010, v. 4, p. 99—120.

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 // *Quat. Int.*, 2009, v. 205, p. 98—110.

Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauserd A., Kramers J.D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 145, p. E1—E7.

Stankevica K., Klavins M., Rutina L. Accumulation of metals in sapropel // *Mater. Sci. Appl. Chem.*, 2012, v. 26, p. 99—105.

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 // *Clim. the Past*, 2009, v. 5, p. 285—295.

Vine J.D., Tourtelot E.B. Geochemistry of black shale deposits // *Econ. Geol.*, 1970, v. 65 (3), p. 253—272.

Wetzel R.G., Likens G.E. *Limnological analyses*. N.Y., Springer Verlag, 1991, 391 p.

*Рекомендована к печати 19 сентября 2014 г.
М.И. Кузьминьм*

*Поступила в редакцию
18 апреля 2014 г.*