



## ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ САПРОПЕЛЕЙ ОЗЕРА БОЛЬШИЕ ТОРОКИ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

А. Е. Мальцев, Г. А. Леонова, В. А. Бобров, В. Н. Меленевский, Е. В. Лазарева, С. К. Кривоногов

Детально изучен 1,8-метровый голоценовый разрез (6000 лет) донных отложений оз. Большие Торки. Литостратиграфия керн показывает неоднородность вещественного состава осадков, в которых выделены: сапропель (0–122 см), торф (122–142 см), торф, смешанный с глинистым материалом (142–160 см), подстилающие глины (160–180 см). По среднему содержанию органического вещества (40 %), зольности (60 %) и содержанию CaO (15 %) верхний 1,2-метровый интервал отложений озера отнесен к органо-минеральным известковистым сапропелям. На основе комплексного подхода (по изменению состава поровых вод, активной сульфатредукции, понижению значений Eh, образованию FeS<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S) установлен восстановительный тип диагенеза по всему разрезу. Основной минерал в сапропеле – кальцит с примесью Mg, по всему разрезу отмечается присутствие фрамбоидов пирита. Высокое содержания кальция в сапропеле является важной геохимической особенностью осадков оз. Большие Торки.

**Ключевые слова:** диагенез, органическое вещество, сапропель, торф, макрофиты, биогенные элементы, минералы.

## DIAGENETIC TRANSFORMATION OF ORGANO-MINERAL SAPROPEL, BOLSHIYE TOROKI LAKE (WESTERN SIBERIA)

A. E. Maltsev, G. A. Leonova, V. A. Bobrov, V. N. Melenevskii, E. V. Lazareva, S. K. Krivonogov

The 1.8 m Holocene section (6000 years) of bottom sediments within Bolshiye (Big) Toroki Lake is studied. The core lithostratigraphy shows a heterogeneity of the material constitution of sediments, where the following matters are distinguished: sapropel (0–122 cm); peat (122–142 cm); peat mixed with argillaceous material (142–160 cm); underclays (160–180 cm). According to the average content of organic matter (40 %), ash-content (60 %) and CaO (15 %) the upper 1.2 m interval of the lake sediments is referred to organo-mineral calcareous sapropels. The reductive diagenesis type throughout the section is determined on the basis of integrated approach (by compositional changes of pore waters, active sulfate reduction, lowering values of Eh, formation of FeS<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S). The essential mineral in sapropel is Mg-calcite, the presence of framboidal pyrite is found throughout the section. High calcium content in sapropel is an important geochemical feature of the Bolshiye Toroki sediments.

**Keywords:** diagenesis, organic matter, sapropel, peat, macrophytes, biogenic elements, minerals.

Сапропели – одна из форм органогенных донных отложений пресноводных водоемов, образующихся в анаэробных условиях в результате физико-химических и биологических преобразований остатков озерных гидробионтов, при различной степени участия минеральных и органических компонентов терригенного стока. Источники органического вещества (ОВ) и его суммарное содержание являются важнейшими характеристиками, определяющими геохимические свойства и облик сапропелей в целом. Генетически они близки торфам, но отличаются от них тонкой структурой. Существуют также переходные между ними биогенные отложения – торфянистые сапропели, свойственные неглубокой зарастающей макрофитами литорали озера [8].

Накопление сапропелей – типичная черта бессточных озер умеренного пояса [13]. На Западно-Сибирской равнине более 3 млн озер, и большая их часть расположена в гумидной зоне избыточного увлажнения и высокой биологической продуктивности. В них накапливается большое количество органического вещества и в основном

формируются толщи сапропеля. Бессточное озеро Большие Торки – одно из таких озер, расположенное на площади торфяных месторождений в Каргатском районе Новосибирской области. Выбор данного озера в качестве объекта исследования определялся главным образом большими запасами сапропеля – 4403 тыс. т [12]. Глубина озера около 1 м, площадь озерной ванны 9,57 км<sup>2</sup>. Вся поверхность дна покрыта «подводными лугами» из погруженных макрофитов: в центральной части преобладают заросли урути, рдестов и наяды, среди которых визуальным образом наблюдаются скопления «дерновин» нитчатой зеленой водоросли кладофоры. По берегам озеро окаймлено бордюром «жесткой» растительности – гигрофитов (рогоз, тростник). Из-за мелководности озера фито- и зоопланктон в озерном биоценозе играет подчиненную роль. Главный источник автохтонного органического вещества по всей акватории озера – макрофиты, а в мелководной литорали – гигрофиты. На основании обобщения данных многолетних исследований нами сделано предварительное заключение, что в озерах юга Западной



Сибири образуются богатые карбонатами макрофитогенные сапропели [9].

Основной целью данной работы было изучено геохимических особенностей голоценового разреза сапропеля оз. Большие Тороки.

### Материал и методы исследования

В августе 2012 г. в центральной части озера (55°39'35" с. ш., 80°61'86" в. д.) вибрационным методом с помощью поршневого пробоотборника Ливингстона пробурена скважина глубиной 1,8 м. Керн диаметром 7,5 см непрерывный и имеет ненарушенную структуру. Вибрационная технология бурения [19] позволила вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы, получив колонку озерных осадков с ненарушенной стратификацией. Это дало возможность изучить стратиграфию всей вскрытой сапропелевой толщи (1,4 м) за весь исторический период ее формирования.

После бурения керн выгружали из пробоотборника, предварительно описывали и фотографировали, упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы целиком и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию для дальнейшего изучения.

В лабораторных условиях выполняли детальное описание керна и послойный отбор проб с шагом 5 см на радиоуглеродное датирование и различные виды анализов.

В 5-сантиметровых интервалах керна были определены вес влажного и высушенного образца, его зольность. Пробу сушили в течение суток при температуре около 80 °С. Озоление проводили при температуре 450 °С в течение 5 ч согласно методике, приведенной в работе [7]. Для определения содержания карбонатов сухую пробу заливали 10 % HCl, оставляли на сутки, затем пробу фильтровали и фильтрат высушивали. Далее пробу заливали дистиллированной водой, фильтровали, высушивали и взвешивали. По разности масс до и после заливки кислотой определялось содержание карбонатов в пробе.

Отбор проб озерной воды для общего химического анализа проводили с глубины 1 м в пластиковую посуду объемом 1 л. На месте в пробах измеряли pH, количество растворенного кислорода, температуру при помощи pH-анализатора «Анион-4151».

Поровые воды отжимали из 10-сантиметровых слоев по стандартной методике [17] в пресс-форме диаметром 6 см с помощью гидравлического прессы малого образца «КЗФ 4602», позволяющего получить максимальное давление до 100 атм. Сразу же после отжима поровых вод в них измеряли pH и окислительно-восстановительный потенциал (Eh) на иономере «Анион-4151».

Исследование макрокомпонентного состава озерной и поровой воды выполнено в аккредито-

ванной лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «Верхнеобьегионводхоз» (аналитик Т. М. Булычева).

Пиролитический анализ в варианте Rock-Eval проводился в ИНГГ СО РАН (аналитик В. Н. Меленевский). Суть метода заключается в нагреве исследуемой пробы в токе гелия по температурной программе, поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик, который регистрирует только углеводородную составляющую в нем [10].

Определение макро- (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe) и микроэлементов (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, As, Cd, Sb, Hg, Pb) проведено в образцах сухого сапропеля и в поровых водах в ИГМ СО РАН по общепринятым методам [14] (аналитики В. Н. Ильина, Ж. О. Бадмаева, Н. В. Андросова).

Элементный анализ органического вещества сапропеля осуществлен согласно методике [16] на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН (аналитик В. Д. Тихова). Кислород определяли расчетным путем.

Изучение микроморфологии и вещественного состава образцов сапропеля и макрофитов проводили с применением электронного сканирующего микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Определение численности и распределения различных физиологических групп аэробных и анаэробных микроорганизмов по колонке донных отложений оз. Большие Тороки выполнено методом посева проб и подсчета колоний по методике [11] в Лимнологическом институте СО РАН (аналитик М. Ю. Суслова). Основные породообразующие оксиды определялись рентгенофлуоресцентным анализом в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН (аналитик Н. Г. Карманова). Минеральный состав сапропеля исследован рентгенофазовым анализом в лаборатории геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата ИГМ СО РАН (аналитик Л. В. Мирошниченко). Возраст керна сапропеля определен методом радиоуглеродного датирования в радиоуглеродной лаборатории геохронологии кайнозоя ЦКП СО РАН (аналитик Л. А. Орлова).

Коэффициенты обогащения (EF) рассчитывали как отношение усредненного элементного состава макрофитов (уруть), макрофитогенного сапропеля (0–75 см), торфянистого сапропеля (75–122 см), торфа (122–142 см), переходного горизонта и глин (142–180 см) к кларковым концентрациям глинистого сланца [18] с предварительным нормированием по алюминию, как наименее подвижному элементу в системе «озерная вода – осадок», согласно выражению [20]

$$EF = \frac{X_{i \text{ обр}} / X_{Al \text{ обр}}}{X_{i \text{ гл. сл}} / X_{Al \text{ гл. сл}}}$$



где  $x_{i \text{ обр}}$  – содержание  $i$ -го химического элемента в объекте исследования;  $x_{Al \text{ обр}}$  – содержание Al в объекте исследования;  $x_{i \text{ гл. сл}}$  – содержание химического элемента в глинистом сланце;  $x_{Al \text{ гл. сл}}$  – содержание Al в глинистом сланце.

### Результаты и их обсуждение

Поверхностные воды оз. Большие Тороки по преобладающим ионам отнесены нами к гидрокарбонатным натриево-магниевым [1], воды маломинерализованные (845 мг/л), слабощелочные (рН 9). Концентрации основных анионов воды в момент отбора проб (август) составляли:  $\text{HCO}_3^-$  – 646,6 мг/л,  $\text{Cl}^-$  – 164,6,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 26,8, катионов:  $\text{Na}^+$  – 147,4 мг/л,  $\text{Mg}^{2+}$  – 65,6,  $\text{Ca}^{2+}$  – 15,2,  $\text{K}^+$  – 13,3. Повышенные концентрации ионов  $\text{Na}^+$  (147,4),  $\text{Cl}^-$  (164,6) и некоторых других в поверхностной воде можно связать с расположением озера на солонцах [12], а также со значительным его обмелением в период отбора проб. Довольно высокое значение рН (9), вероятно, связано с образованием в ходе минерализации органического вещества большого количества бикарбонатных ионов [3].

Стратиграфия голоценового разреза сапропеля оз. Большие Тороки возрастом 6000 лет отражает разный вещественно-генетический состав стратифицированных горизонтов, обусловленный различными первичными источниками органического вещества (ОВ) (рис. 1, а). Верхний интервал керна (0–75 см) представлен макрофитогенным сапропелем, ОВ которого имеет автохтонное происхождение, а исходным сапропелеобразующим материалом являются макрофиты. Глубже по колонке (75–122 см) залегает однородный сильно разложившийся торфянистый сапропель, источник ОВ которого иной – растения-торфообразователи (сфагнум, осоки). В интервале керна 122–142 см залегает слой среднеразложившегося торфа с редкими раковинами гастропод (122–129 см). Постепенно смешиваясь с глинистым материалом, он дает переходный слой (142–160 см), который подстилается с глубины 160 см опесчаненными глинами.

Данные по плотности также подтверждают неоднородность вещественного состава осадка. Средняя плотность (г/см<sup>3</sup>) макрофитогенного сапропеля  $0,129 \pm 0,02$ , торфянистого сапропеля  $0,341 \pm 0,05$ , торфа  $0,271 \pm 0,04$ , переходного слоя  $1,08 \pm 0,1$ , глины  $1,47 \pm 0,1$ . Изменение плотности в разных горизонтах осадка можно связать с различным содержанием ОВ: в тех горизонтах, где содержание ОВ минимальное (и, как следствие, максимальная зольность), – плотность вещества наибольшая.

Содержание ОВ почти постоянно (40–50 %) до глубины 110 см (см. рис. 1, б). На границе перехода от торфянистого сапропеля к торфу (120–130 см) наблюдается увеличение ОВ до 60–61 %, а с глубины 140 см – резкое падение. По среднему

содержанию ОВ (40 %) и зольности (60 %) в разрезе сапропеля (0–142 см) отложения оз. Большие Тороки отнесены к органо-минеральным сапропелям по классификации Н. В. Кордэ [8], известковистым [4] с высоким содержанием CaO (до 18 %).

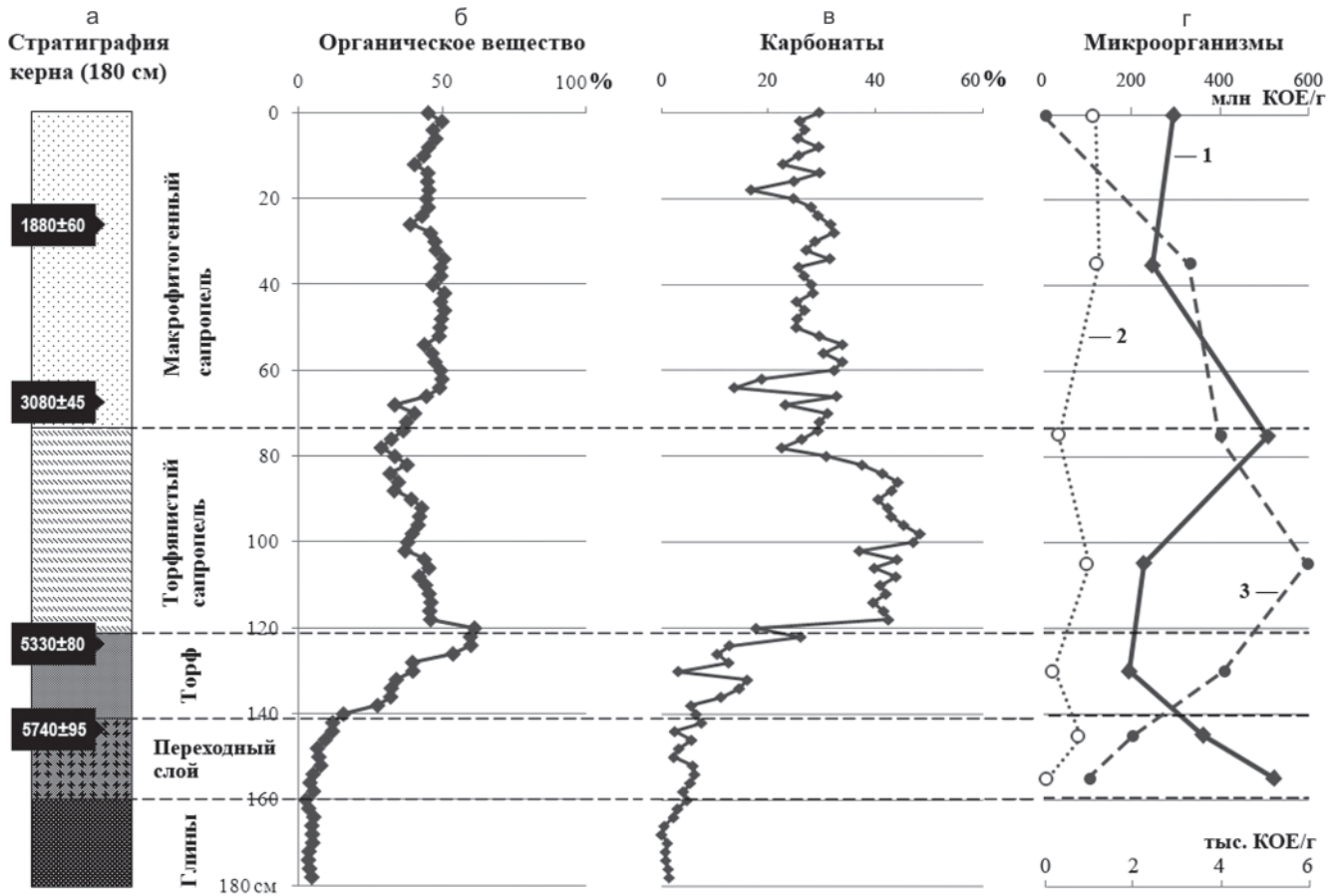
Содержание карбонатов в керне в целом достаточно высокое и значительно меняется по разрезу (см. рис. 1, в): в верхнем слое (0–75 см) оно составляет 27–29 %, в среднем (80–120 см) – 40–48 % (максимальное), что связано с вкладом арагонита раковин гастропод (Gastropoda), обнаруженных в этих горизонтах в большом количестве; в нижнем (120–160 см) оно падает до 10–17 %, а в интервале 160–180 см (глины) оно становится менее 1 %. От всей зольной части осадка карбонаты (кальцит и арагонит) составляют около 50–70 %, остальное (50–30 %) приходится на терригенные компоненты (Si, Al, Fe и др.).

В настоящее время в озере макрофитами продуцируется около 2000 г/м<sup>2</sup> ОВ в год, причем 1519 г/м<sup>2</sup> приходится на полупогруженные сообщества (тростник, рогоз широколистный, осока) [6]. По объему первичной продукции в оз. Большие Тороки доминируют полупогруженные макрофиты, а погруженные сообщества (кладофора, уруть, рдест) продуцируют значительно меньшую биомассу ОВ. Первичная продукция углерода макрофитами за 2012 г., по данным Е. Ю. Зарубиной [6], составила 93,2 мг/см<sup>2</sup>. Таким образом, оз. Большие Тороки характеризуется довольно интенсивным продуцированием ОВ.

На основании наших расчетов и графиков распределения  $C_{\text{орг}}$  и зольности (рис. 2, а) установлено, что во всем озере (площадь 9,57 км<sup>2</sup>), накопилось 40 тыс. т  $C_{\text{орг}}$  в составе 3100 тыс. т сапропеля (запас сапропеля, по данным [12], оценивался в 4403 тыс. т). В составе карбонатов, по нашим расчетам, содержится 100 тыс. т углерода.

Общая численность микроорганизмов (ОЧМ) по глубине керна, довольно неравномерна (см. рис. 1, г), наибольшее ее значение – до 510 млн колониеобразующих единиц на грамм (млн КОЕ/г) – отмечается в переходном слое от макрофитогенного сапропеля к торфянистому. Основную массу микроорганизмов составляют органотрофные и аммонифицирующие бактерии, их распределение по глубине керна идентично графику распределения ОЧМ.

Для нас наиболее интересны данные о микроорганизмах, участвующих в процессах сульфатредукции и окислении железа для понимания процессов раннего диагенеза. Если рассматривать отдельные группы микроорганизмов, то, например, сульфатредуцирующие распределены достаточно равномерно, их средняя численность составляет около 1000 КОЕ/г. Стоит отметить, что при обработке керна на участке 82–90 см выделялся запах сероводорода, что свидетельствует о процессах восстановления (сульфатредукции)



**Рис. 1.** Стратиграфия (а), основные компоненты донных отложений (б, в) и распределение микроорганизмов (г) оз. Большие Тороки: 0–75 см – макрофитогенный сапропель; 75–122 см – торфянистый сапропель с вкраплениями раковин Planorbidae и Ostracoda; 122–142 см – торф; 142–160 см – торф, смешанный с глинистым материалом (переходный горизонт); 160–180 см – опесчаненные глины

1 – общая численность микроорганизмов, млн КОЕ/г; 2 – сульфатредуцирующие микроорганизмы (тыс. КОЕ/г); 3 – железоокисляющие (Fe-ОХ) микроорганизмы (тыс. КОЕ/г)

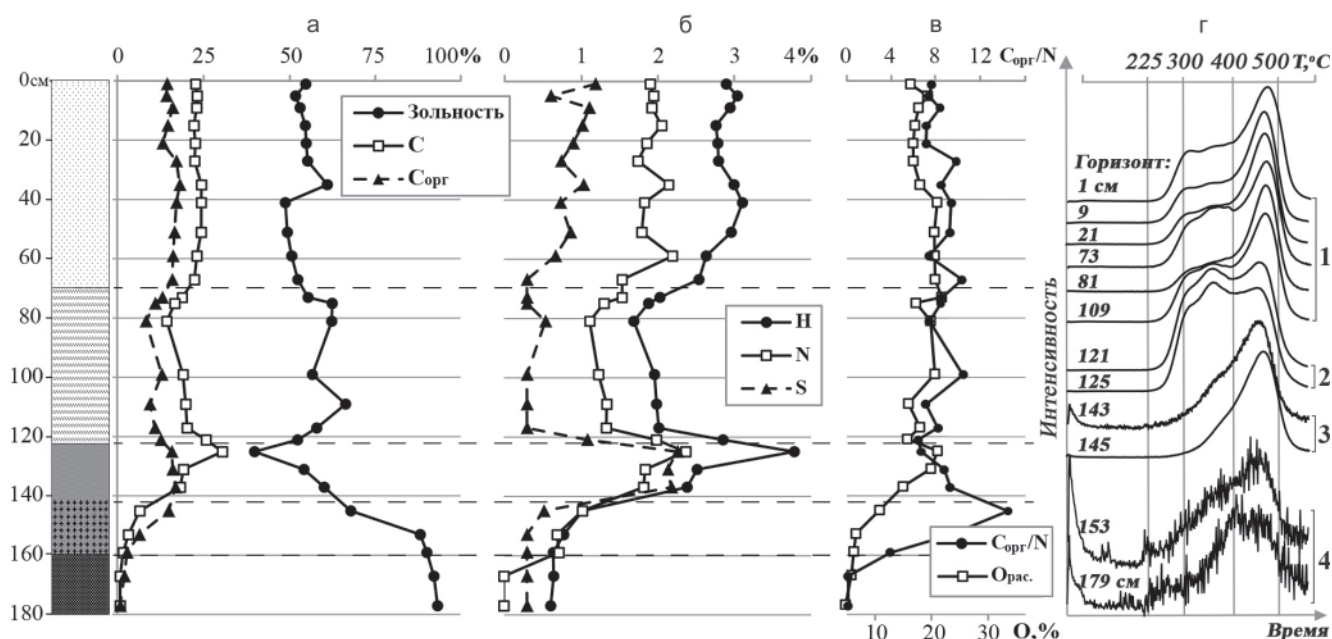
сульфатов до серы и образовании сероводорода согласно [3]. Образование свободного сероводорода указывает на дефицит Fe (II) в этом горизонте, что хорошо подтверждают наши данные (рис. 3, поровые воды). Наблюдается увеличение численности железоокисляющих микроорганизмов с глубиной: максимальная (6000 КОЕ/г) в слое 100–110 см, в торфе и нижележащих слоях резко падает (с 4000 до 1000 КОЕ/г). В целом развитие железоокисляющих микроорганизмов идет интенсивно, разное их количество может быть обусловлено различием абиотических условий, в том числе присутствием необходимых источников углерода и азота [2].

Определены концентрации основных биогенных элементов ( $C_{орг}$ , C, N, H, S), наследуемых сапропелем от продуцентов автохтонного и аллохтонного ОВ, где C – это весь углерод осадка (включая углерод карбонатов), а  $C_{орг}$  – органический углерод. Сравнивая ОВ и зольность, мы видим, что макрофитогенный сапропель несколько богаче органикой, чем торфянистый (см. рис. 2, а). Наблюдается увеличение содержания C и  $C_{орг}$  в торфе на горизонте 120–125 см, причем на этом же участке наблюдается двукратное уменьшение

зольности (вероятно, за счет увеличения скорости накопления ОВ по сравнению с другими горизонтами). Для переходного горизонта (142–160 см) содержание  $C_{орг}$  превышает C, что, возможно, вызвано аналитическими ошибками в оценке их малых весовых концентраций.

Распределение H, N, S по разрезу кернa в общем аналогично. Содержания этих элементов в макрофитогенном сапропеле (0–75 см) в целом несколько выше, чем в торфянистом (75–120 см). Заметное увеличение концентраций H, N наблюдается в верхнем слое торфа, что, видимо, указывает на изменение источников ОВ на границе перехода от торфа к торфянистому сапропелю (смена болотного режима на озерный). Среднее содержание H в макрофитогенном сапропеле составляет 2,9 %, в торфянистом сапропеле – 1,9 %, в торфе – 2,4 %, в переходном слое – 0,8 %. Средние содержания N в этих же слоях 1,9; 1,3; 1,8; 0,8 % соответственно. Концентрация S в торфе 2,3 %, что аномально на фоне 0,3 % S в ниже- и вышележающих слоях. Следует также отметить, что присутствие серы способствовало образованию пирита, обнаруженного рентгенофазовым анализом (см. рис. 5).





**Рис. 2.** Распределение по разрезу донных отложений оз. Большие Тороки: а – зольности, С, С<sub>орг</sub>; б – Н, N и S; в – отношение С<sub>орг</sub>/N и расчетного кислорода (O<sub>рас</sub>) ОВ; г – пирограммы донных осадков из разных горизонтов керна

Содержание кислорода в органической части осадка (макрофитогенном и торфянистом сапропеле и торфе) довольно выдержанное по всей колонке, расчетные значения на уровне 16–21 % (см. рис. 2, в).

О генезисе ОВ, как современного, так и фоссилизированного, можно судить по отношению С<sub>орг</sub>/N. Этот критерий отражает различия в биохимическом составе организмов – продуцентов ОВ. Известно, что высшая водная и наземная растительность бедна азотом и имеет высокое значение С<sub>орг</sub>/N = 20–40 [15]. Отношение С<sub>орг</sub>/N варьирует от 6,4 до 14,6 по глубине разреза сапропеля оз. Большие Тороки (см. рис. 2, в), самое высокое значение (14,6) отмечено в слое торфа. Это указывает на то, что растения-торфообразователи (сфагновые мхи), содержат трудноразлагаемую органику – большое количество целлюлозы (клетчатки), которая не содержит азота. В целом можно отметить, что отношение С<sub>орг</sub>/N довольно выдержано для макрофитогенного и торфянистого сапропеля (0–122 см).

Анализ форм пирограмм из разных интервалов керна (см. рис. 2, г) свидетельствует о различиях вещественного состава формировавшегося в озере сапропеля. Это обусловлено различием генезиса ОВ. По типу пирограмм можно выделить четыре группы осадка. В группе 1 (0–121 см) пирограммы имеют характерные максимумы: высокотемпературные (500 °С) и «пологие» низкотемпературные (300–400 °С). Группа 2 (121–125 см) представлена пирограммами примерно одинаковой интенсивности (два сглаженных пика) – первый для 300–400 °С, второй для 500 °С. В группе 3 (143–145 см) пирограммы имеют только один растянутый высокотемпературный (500 °С) пик.

Группа 4 (153–179 см) представлена образцами с низким содержанием ОВ (сигнал низкой интенсивности).

Из анализа пиролитических данных и биохимического состава осадка можно сделать вывод, что группа 1 представлена макрофитогенным сапропелем, группа 2 – торфом, группа 3 – либо переотложенным (снесенным с берегов) ОВ, либо другими продуцентами ОВ, отличными по вещественному составу от групп 1 и 2, группа 4 – глинами.

Высокотемпературный пик (500 °С) на пирограмме свидетельствует о наличии в нем макромолекулярных алифатических структур – керогена (основной компонент фоссилизированного ОВ). Из анализа данных пиролиза следует, что образование керогена происходит уже на самых ранних стадиях диагенеза [10].

Таким образом, данные пиролитического и биохимического анализов подтверждают неоднородность вещественного состава осадка, а также выделение нами разных типов осадков – сапропеля (макрофитогенного, торфянистого), торфа, переходного горизонта и глин.

Рассмотрим распределение в твердой фазе осадка (сапропель, торф, подстилающие глины) и поровой воды трех групп элементов (см. рис. 3): 1) Al составляет терригенную (обломочную) часть донного осадка, Fe и Mn – элементы-индикаторы окислительно-восстановительных условий; 2) Ca, Mg, Sr входят в состав карбонатов; 3) Zn, Cu, Hg связаны с антропогенным воздействием.

Замеры в керне pH и Eh показали следующие значения: в верхнем горизонте (0–2 см) pH слабощелочной (8,2), Eh = 0,198 В, ниже (10 см) pH = 7,0, Eh = –0,003 В, еще ниже (60 см)

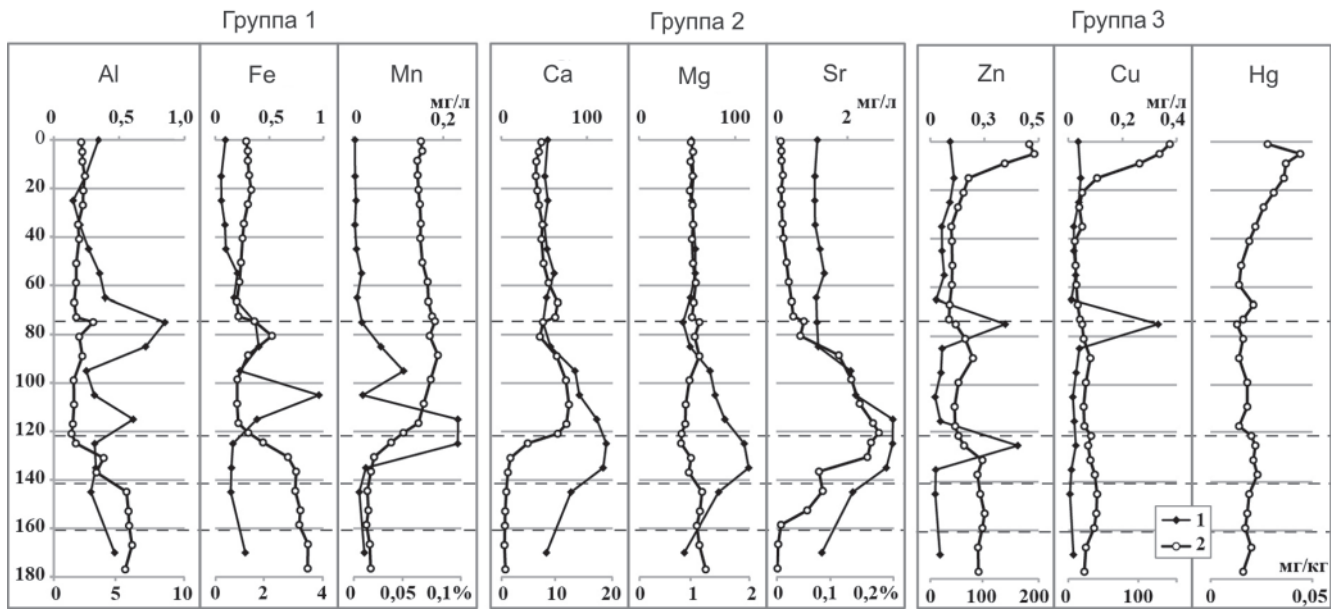


Рис. 3. Распределение концентраций основных элементов по разрезу сапропеля оз. Большие Тороки по группам (объяснения в тексте)

1 – в поровой воде, мг/л, 2 – в осадке, %, мг/кг

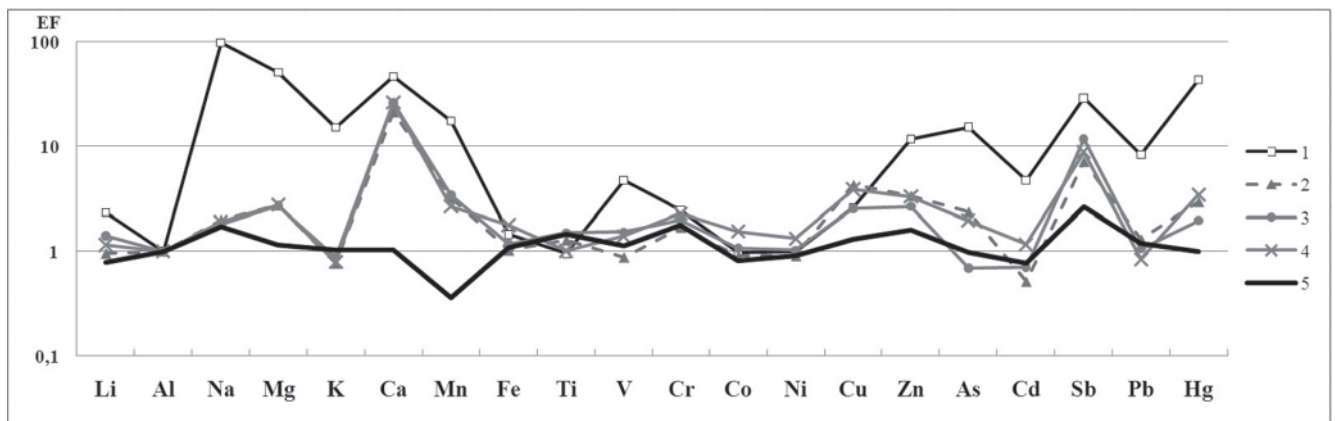


Рис. 4. Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами: 1 – макрофитов (уруть), 2 – макрофитогенного (0–75 см) и 3 – торфянистого сапропеля (75–122 см), 4 – торфа (122–142 см), 5 – глины (142–180 см) оз. Большие Тороки. Нормирование по Al и кларкам глинистых сланцев [18]

pH = 7,2, Eh = –0,169 В, в горизонте 180 см pH = 7,3, Eh = –0,150 В.

**Группа 1.** В твердой фазе осадка содержание Al по всей колонке довольно выдержано и увеличивается только к нижним горизонтам, где основным материалом являются глины, а основным породообразующим оксидом – оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ). Присутствие Al в верхних горизонтах керна (сапропель) указывает на наличие терригенного компонента в осадках. В поровой воде для Al выявлены два пика: в горизонтах 70–90 см (850 мг/л) и 110–120 см (600 мг/л). Установлено увеличение содержания железа и уменьшение содержания марганца в твердой фазе нижних горизонтов керна. Высокое содержание Mn в верхних горизонтах керна связано с возможным наследованием этого элемента из обогащенных им растений-сапропелеобразователей (рис. 4). В верхних участках керна содержится незначи-

тельное количество Fe. Высокие содержания Fe в нижних горизонтах связаны с наличием здесь глин, в состав которых входят оксиды железа. Понижение концентраций Mn в нижних участках осадка (подошве) связано как раз с отсутствием здесь растений, которые накапливают этот элемент при жизни. Распределение в поровой воде Mn и Fe выдержано, за исключением нескольких пиков. Пик Fe (0,9 мг/л) отмечен в горизонте 105 см, здесь железо находится в восстановленной растворимой форме Fe (II). Пик Mn (0,2 мг/л) в поровой воде (110–130 см, торф) свидетельствует о восстановительных условиях (по нашим данным здесь установлена максимальная концентрация серы – 200 мг/л), в которых марганец восстанавливается до Mn (II), становится подвижным и переходит из твердой фазы в поровый раствор в виде растворимой бикарбонатной формы. В общем, прослеживается тенденция повышения



концентраций Fe и Mn в поровых водах к нижним горизонтам керна (торфянистый сапропель (Fe, Mn), торф (Mn)). Таким образом, увеличение содержания железа и марганца в этих горизонтах свидетельствует об интенсивности восстановительного процесса [3, 5].

**Группа 2.** В твердой фазе торфянистого сапропеля (75–122 см) заметно увеличение Ca, которое мы связываем со скоплением раковин гастропод (катушки, предположительно *Planorbarius corneus*, и остракоды) в этих горизонтах, также здесь найден арагонит. Это хорошо видно на рентгенограммах (рис. 5). Содержание Mg довольно равномерно по всей колонке, наблюдаются незначительное уменьшение его в торфянистом сапропеле и торфе и незначительное увеличение в глинах. Стронций может входить в качестве примеси в карбонаты, потому увеличение его концентраций в средних участках керна, скорее всего, связано с ростом содержания Ca. Стоит отметить отсутствие корреляции в изменениях содержания Ca и Mg для горизонта 80–120 см. Это связано с вкладом кальция из арагонита (без примеси Mg по данным СЭМ) в суммарное содержание кальция (Mg-кальцит по данным рентгеноструктурного анализа). Можно сделать вывод, что пик Ca для горизонта 80–120 см связан с вкладом биогенного Ca из раковин моллюсков. В поровых водах Ca, Mg и Sr распределяются с одинаковыми закономерностями. В горизонте 90–140 см поровые воды содержат максимальные концентрации этих элементов, что может быть связано с выщелачиванием минеральной части осадка и поступлением указанных элементов в поровые воды. В тех же интервалах керна в растворе наблюдается также увеличение содержания серы, связанное с процессами активного распада захороненного ОВ и поступлением серы в поровую воду в виде ионов  $SO_4^{2-}$ . Содержания сульфат-ионов в поровой воде меняются от 249 мг/л (интервал 0–10 см) до 973–1270 мг/л (110–140 см). Стоит отметить, что содержание ионов  $HCO_3^-$  в поровой воде этих же нижних горизонтов составляет, по нашим данным, 732–793 мг/л. Следовательно, в нижних интервалах осадка в результате диагенетических преобразований происходит трансформация гидрокарбонатных поровых вод в сульфатные, что характерно для восстановительных условий. Источником поступления ионов  $SO_4^{2-}$  в поровую воду может быть как разрушение серосодержащего ОВ, так и окисление сульфидных минералов [5].

**Группа 3.** В твердой фазе осадка содержания Zn, Cu и Hg довольно однородны по всей колонке, только в верхних горизонтах наблюдаются характерное их увеличение, связанное с загрязненностью современной атмосферы. В поровой воде содержания Zn и Cu также довольно выдержаны, за исключением одиночных пиков в слое 75 см (Zn и Cu) и 125 см (Zn).

Значения коэффициентов обогащения (EF) показывают существенную однородность «органогенного» слоя осадка: сапропеля (2, 3) и торфа (4) (см. рис. 4). Для всех этих слоев установлено обогащение Ca (EF = 21–26). Обогащение кальцием связано с поступлением этого элемента из растительного детрита (биогенный карбонат), а также с возможным осаждением карбонатов из воды (хемогенный карбонат). Выявлено обогащение «органогенного» осадка магнием (EF = 2,7) в слоях 2, 3, 4, марганцем (EF = 2,4–3,4), медью (EF = 2,6–4,3), цинком (EF = 2,7–3,3), сурьмой (EF = 7–12), ртутью (EF = 2,0–3,4). Для всех остальных элементов EF не превышает 2. В целом в органогенной части осадка не наблюдается заметного обогащения элементами, несмотря на то что сапропелеобразующий материал (растения) обогащен щелочными элементами – натрием (EF = 97), калием (EF = 15), щелочно-земельными – магнием (EF = 51), кальцием (EF = 87), марганцем (EF = 26), а также ванадием (EF = 5), медью (EF = 5), цинком (EF = 11), мышьяком (EF = 14), кадмием (EF = 8), сурьмой (EF = 26), свинцом (EF = 8), ртутью (EF = 44). Для лития, железа, титана, хрома, кобальта, никеля коэффициенты EF близки к 1.

Глинистый субстрат (интервал 142–180 см) схож по элементному составу с глинистым сланцем [18], значения EF для всех элементов близки к 1, только для Sb наблюдается небольшое их увеличение, а для Mn, напротив, уменьшение.

В химическом составе сапропеля оз. Большие Тороки преобладает оксид кремния  $SiO_2$ , отвечающий за терригенную компоненту (см. таблицу). Его содержания варьируют от 21 до 34 % в органогенной части осадка (до горизонта 152 см), а ниже при переходе к песчанисто-глинистой части осадка увеличивается до 63 %. На втором месте стоит оксид кальция CaO, содержания которого в верхней части керна (0–82 см) довольно высокие (10–18 %), а глубже снижаются. Это можно объяснить уменьшением содержания карбонатов с глубины больше 120 см. Для оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ) и железа ( $Fe_2O_3$ ) наблюдается тенденция увеличения их содержаний с глубиной, что связано с присутствием в нижних горизонтах осадка глинистой фракции.

Минеральный состав сапропеля оз. Большие Тороки по данным рентгенофазового анализа (см. рис. 5) до глубины 126 см представлен хорошо выраженной рентгеноаморфной фазой, основную долю которой составляет органическое вещество. Кроме того, хорошо диагностируются пики, соответствующие кальциту, в меньшей степени Mg-кальциту. Присутствуют кварц, пирит и плагиоклаз. Следует отметить горизонт торфянистого сапропеля (98–100 см). В нем хорошо диагностируются пики, соответствующие арагониту, который входит в состав раковин гастропод (они наблюдаются здесь в большом количестве).

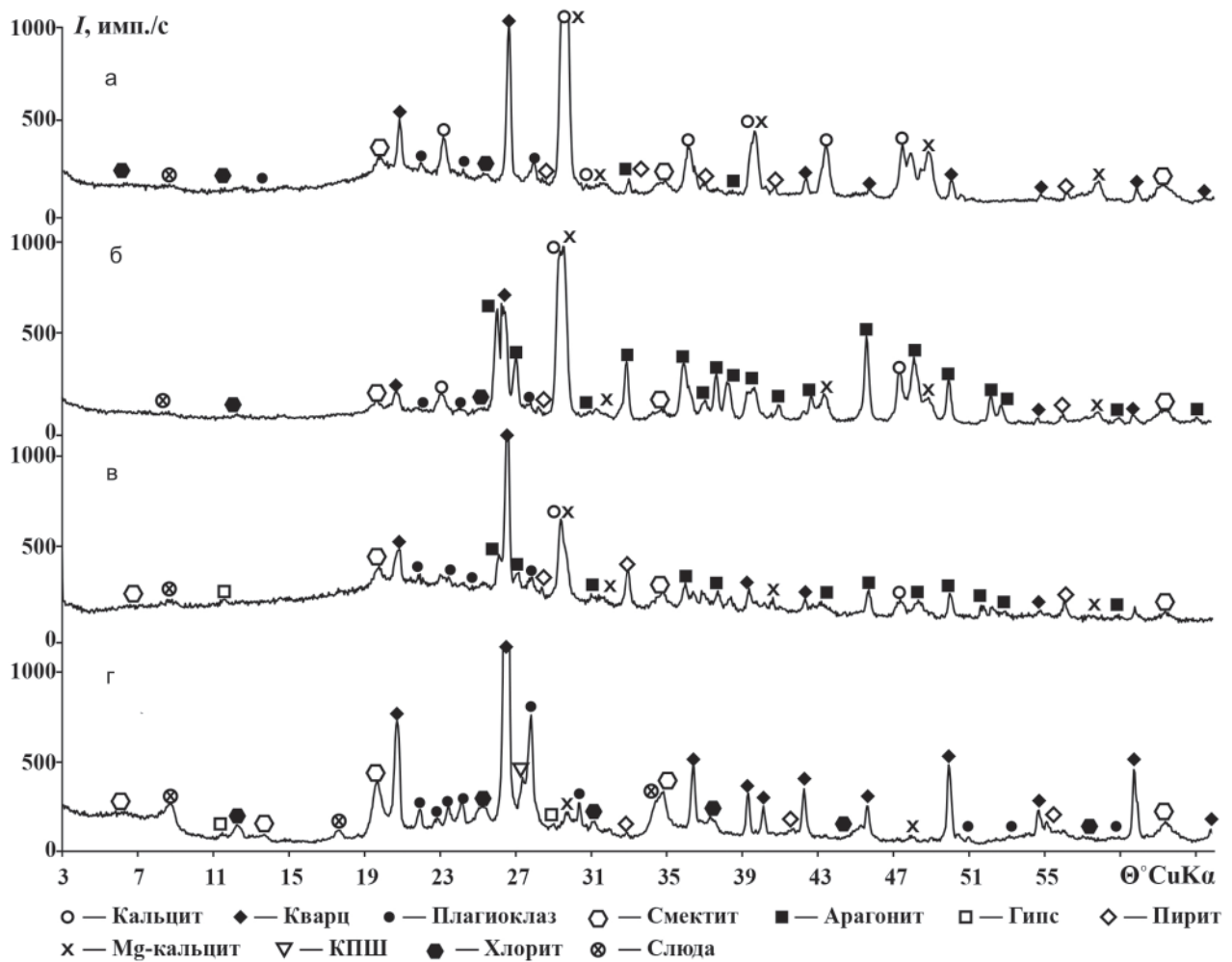


Рис. 5. Рентгенограммы разных слоев отложений оз. Большие Тороки: а – макрофитогенный сапропель (50–52 см); б – торфянистый сапропель (98–100 см); в – торф (124–126); г – опесчаненные глины (160–162 см)

В слое торфа (124–126 см) следует отметить хорошо различимый на рентгенограмме пик, отвечающий пириту. В этих же горизонтах наблюдается увеличение содержания серы до 2,5 %. В слое опесчаненных глин (160–162 см) содержится среднее количество кварца, плагиоклаза и смектита, мало хлорита и калиевого полевого шпата, кальцита и пирита – следы.

Таким образом, основным минералом органической части осадка является кальцит. Большое количество арагонита в интервалах керна 50–126 см (особенно 98–100 см) связано с наличием раковин гастропод, которые визуальнo просматривались в этих горизонтах при препарировании. Наличие пирита в разных участках керна указывает на активную деятельность сульфатредуцирующих бактерий [3], а также на восстановительные условия.

Данные рентгенофазового анализа хорошо подтверждаются результатами, полученными на электронном сканирующем микроскопе (рис. 6). Например, растения-сапропелеобразователи, в данном случае уруть, при жизни могут накапливать карбонаты. Внутри макрофита закономерно по

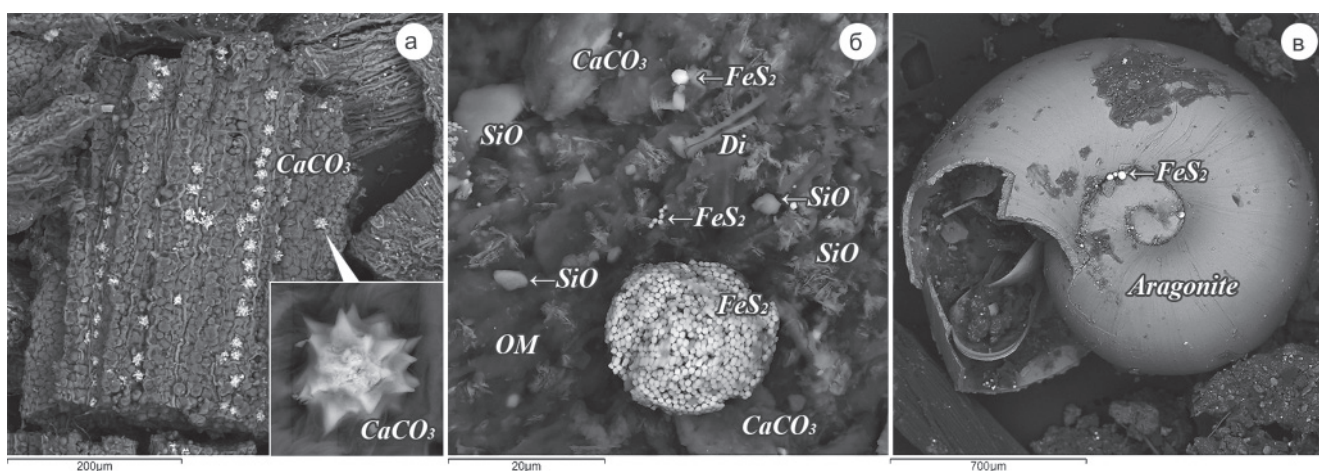
определенным направлениям отлагаются агрегаты кальцита в виде одноразмерных (10 мкм) сферолитов (см. рис. 6, а). Форма и размеры агрегатов свидетельствуют об одновременном их зарождении и быстром росте. Кальцит содержит примесь Mg (~1 мас. %) и Sr (0,6 мас. %). Таким образом, часть карбонатов сапропеля оз. Большие Тороки имеет, несомненно, биогенную природу (биогенное минералообразование).

В донном осадке кальцит в основном присутствует в виде тонкозернистой сплошной массы (см. рис. 6, б). Кальцит может переотлагаться из растений при их отмирании и образовании сапропелей и/или осаждаться из воды хемогенным путем. Известно также, что бикарбонатные ионы из поровой воды могут фиксироваться с образованием хемогенных карбонатов в осадке [3]. Нельзя исключать и деятельность микроорганизмов в процессах переотложения карбонатов – диагенетический  $\text{CaCO}_3$ . Хорошо известно формирование карбонатов из углекислоты, образующейся при анаэробном окислении органического вещества, главным образом за счет жизнедеятельности суль-



Химический состав (%) донного осадка и растений оз. Большие Тороки (данные на сухое вещество, ППП – потери при прокаливании на воздухе при 900 °С)

Горизонт, 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>
Растения										
Уруть	85,2	2,8	0,2	0,2	2,3	2,2	1,6	0,4	0,2	1,1
Кладофора	79,6	2,8	0,2	0,2	1,7	4,6	1,3	1,2	0,3	4,3
Осадок										
0–2	52,1	24	4,7	2,2	2,0	10,6	0,73	0,76	0,28	2,16
4–6	47,1	25	4,6	2,2	1,7	14,3	0,62	0,74	0,18	2,90
26–28	45,5	26	4,9	2,2	1,8	14,1	0,68	0,79	0,16	3,22
58–60	49,0	21	3,3	1,6	1,8	17,7	0,48	0,53	0,17	3,08
80–82	32,9	33	7,9	3,4	2,1	15,0	0,65	1,33	0,15	2,92
130–132	44,5	34	8,0	4,0	1,7	3,0	0,76	1,52	0,12	1,22
152–154	10,1	61	15,0	5,2	2,1	1,1	1,20	2,95	0,09	0,40
166–168	6,3	63	15,7	5,8	2,2	0,9	1,24	3,00	0,09	0,30
176–178	5,9	63	15,8	6,0	2,4	1,2	1,21	2,93	0,12	0,40
Среднее содержание										
0–75	48,4±2,9	24±2,1	14,2±0,7	4,4±0,3	2±0,1	14,2±3	0,6±0,1	0,7±0,1	0,2±0,1	2,8±0,5
75–142	38,7±8,2	33,5±1	7,9±0,1	3,7±0,4	2±0,3	9±8,4	0,7±0,1	1,4±0,1	0,1±0,1	2,1±1,2



**Рис. 6.** Основные минералы, слагающие сапропель оз. Большие Тороки: а – сферолиты кальцита с примесью Mg и Sr внутри макрофита уруть (*Muriophyllum sibiricum*) взятого из озера; б – горизонт 98–100 см с фрамбоидами пирита (FeS<sub>2</sub>), CaCO<sub>3</sub> – агрегаты кристаллов диагенетического карбоната (кальцит, Mg-кальцит), SiO – оксид кремния в виде кварца и кремневых остатков макрофитов, обломки створок диатомовых водорослей (Di) среди органического вещества (OM); в – горизонт 124–126 см с раковинами гастропод *Planorbidae*, сложенных арагонитом (без примеси Mg) и фрамбоидами пирита (FeS<sub>2</sub>) на них. Микрофотография (электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU)

фатредуцирующих бактерий [3]. Об активных процессах сульфатредукции говорят также многочисленные скопления фрамбоидов пирита и отдельные агрегаты FeS<sub>2</sub> по всему разрезу органогенных осадков – от самых верхних слоев (0–2 см) до смешанного горизонта (140–160 см). Часто в материале осадка встречается кремний как в виде кварца, так и в кремневых участках растений и раковин диатомовых водорослей (см. рис. 6, б). Арагонит представлен и целыми раковинами *Planorbidae* (см. рис. 6, в) и *Ostracoda*, и их обломками. Стоит отметить, что в отличие от кальцита, обнаруженного непосредственно в органическом материале осадка, арагонит не имеет примесей Mg.

### Выводы

1. Детальное изучение стратиграфии голоценового разреза отложений оз. Большие Тороки (возраст 6000 лет) и его биогеохимии позволяет судить об условиях формирования различных по вещественному составу типов сапропелей. На

первом этапе озеро развивалось как заболоченная низина, а основными источниками довольно грубого по степени разложения ОВ были торфообразующие растения, сформировавшие слой торфа (120–140 см). На начальных стадиях образования озера накапливался слой торфянистого сапропеля (120–75 см) из прибрежно-водных растений с включениями раковин гастропод, на более поздних этапах источником ОВ стали погруженные макрофиты, формирующие макрофитогенный сапропель (75–0 см) до настоящего времени.

2. По распределению основных биогенных элементов (С, Н, N и S) по разрезу сапропеля и характеру пирогамм осадки оз. Большие Тороки разделяются (стратификация) на четыре группы: сапропель (макрофитогенный, торфянистый), торф, переходный горизонт (торф, смешанный с глинистым материалом) и голубые (восстановленные) глины.

3. Основной минерал в сапропеле – кальцит с примесью Mg. Высокое (до 10 %) содержание



кальция в верхнем 120-сантиметровом интервале осадка озера (сапропель) объясняется как хемогенным осаждением карбонатов из воды, так и биогенным вкладом карбоната кальция за счет прижизненного накопления Са растениями-сапропелеобразователями и поступления его в сапропель после их отмирания. Низкое содержание кальция в торфе, по-видимому, можно объяснить отсутствием хемогенного осаждения карбонатов из воды, особенно в верховых болотах, а также, вероятно, более низкой способностью растений-торфобразователей концентрировать Са. Увеличение содержания кальция (до 20 %) в интервале 75–122 см (торфянистый сапропель) обусловлено большим содержанием раковин гастропод (арагонит), связанное, возможно, с обмелением водоема в этот период.

4. В химическом составе сапропелей, помимо СаО, высоко содержание оксида кремния, часть которого, по-видимому, связана как с терригенной компонентой ( $\text{SiO}_2$  в составе кварца), так и с биогенной (окремневшие участки растений, раковины диатомей). По всему разрезу отмечается присутствие фрамбонидов пирита, что свидетельствует о восстановительных условиях в осадке и о деятельности сульфатредуцирующих бактерий.

5. По среднему содержанию органического вещества (40 %), значению зольности (60 %) и содержанию СаО (15 %) в интервале сапропеля (0–142 см) отложения оз. Большие Тороки можно отнести к органо-минеральным известковистым сапропелям. Таким образом, высокое содержания кальция в сапропеле (макрофитогенном и торфянистом) является важной геохимической особенностью осадков оз. Большие Тороки.

6. На основе комплексного подхода установлен восстановительный тип диагенеза в оз. Большие Тороки, что подтверждается результатами микробиологических исследований. Высокая численность гетеротрофных, аммонифицирующих и сульфатредуцирующих бактерий по разрезу сапропеля свидетельствует о протекании анаэробных процессов микробиологического разложения органики. Трансформация гидрокарбонатных поровых вод в сульфатные также характерна для восстановительных условий, как и значения  $E_h = -0,169$  В по прямым замерам в керне для горизонтов 10–180 см. И наконец, формирование пирита тоже обусловлено наличием восстановительных условий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 125.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Алекин, О. А.** Химический анализ вод суши [Текст] / О. А. Алекин. – Л. : Гидрометеоздат, 1954. – 202 с.
2. **Геохимия** голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское [Текст] / А. Е. Мальцев, Г. А. Леонова, Л. М. Кондратьева [и др.] // Геология морей и океанов : матер. XX Междунар. науч. конф. (школы) по морской геологии. Т. IV. – М. : ГЕОС, 2013. – С. 102–106.
3. **Геохимия** диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль) [Текст] / Под ред. Э. А. Остроумова. – М. : Наука, 1980. – 288 с.
4. **Геохимия** озерно-болотного литогенеза [Текст] / К. И. Лукашев, В. А. Ковалев, А. Л. Жуховицкая [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1971. – С. 96–207.
5. **Гранина, Л. З.** Ранний диагенез донных осадков озера Байкал [Текст] / Л. З. Гранина. – Новосибирск : Акад. изд-во «Гео», 2008. – 156 с.
6. **Зарубина, Е. Ю.** Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году [Текст] / Е. Ю. Зарубина // Мир науки, культуры и образования. – 2013. – № 5(42). – С. 441–444.
7. **Карякин, А. В.** Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы [Текст] / А. В. Карякин, И. Ф. Грибовская. – М. : Наука, 1979. – 208 с.
8. **Кордэ, Н. В.** Биостратификация и типология русских сапропелей [Текст] / Н. В. Кордэ. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 219 с.
9. **Леонова, Г. А.** Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов [Текст] / Г. А. Леонова, В. А. Бобров. – Новосибирск : Акад. изд-во «Гео», 2012. – 314 с.
10. **Меленевский, В. Н.** Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов [Текст] / В. Н. Меленевский, Г. А. Леонова, А. С. Конышев // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 6. – С. 751–762.
11. **Намсараев, Б. Б.** Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал [Текст] / Б. Б. Намсараев, Т. И. Земская. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2000. – 154 с.
12. **Органо-минеральное** сырье сельскохозяйственного назначения Новосибирской области [Текст] / Под ред. В. И. Бгатова и др. – Новосибирск : СНИИГиМС, 1990. – 169 с.
13. **Особенности** формирования вещественного состава сапропеля органического типа в озерах различных регионов Беларуси [Текст] / Б. В. Курзо, О. М. Гайдукевич, И. В. Кляуззе, П. А. Зданович // Природопользование. – 2012. – Вып. 21. – С. 183–191.
14. **Симонова, В. И.** Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах [Текст] / В. И. Симонова. – Новосибирск : Наука, 1986. – 212 с.



15. **Скопинцев, Б. А.** Органическое вещество в придонных водах [Текст] / Б. А. Скопинцев // Тр. ГОИН. – 1950. – Вып. 17(29). – 290 с.

16. **Фадеева, В. П.** Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов [Текст] / В. П. Фадеева, В. Д. Тихова, О. Н. Никуличева // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 11. – С. 1197–1210.

17. **Шишкина, О. В.** Геохимия морских и океанических иловых вод [Текст] / О. В. Шишкина. – М. : Наука, 1972. – 227 с.

18. **Li, Yuan-hui.** Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis [Text] / Li Yuan-

hui // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1991. – Vol. 55. – P. 3223–3240.

19. **Regional** to local environmental changes in southern Western Siberia: evidence from biotic records of mid to late Holocene sediments of Lake Beloye [Text] / S. K. Krivonogov, H. Takahara, M. Yamamuro [et al.] // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* – 2012. – Vol. 331–332. – P. 177–193.

20. **Two** thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland [Text] / W. Shotyk, A. K. Cheburkin, P. G. Appleby [et al.] // *Earth and Planetary Science Letter.* – 1966. – Vol. 145. – P. 1–7.

© А. Е. Мальцев, Г. А. Леонова, В. А. Бобров,  
В. Н. Меленевский, Е. В. Лазарева,  
С. К. Кривоногов, 2014

**МАЛЬЦЕВ Антон Евгеньевич**

Институт геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (Новосибирск), мл. науч. сотр., аспирант

*E-mail: maltsev@igm.nsc.ru*

**ЛЕОНОВА Галина Александровна**

Институт геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (Новосибирск), вед. науч. сотр., д. г.-м. н.

*E-mail: leonova@igm.nsc.ru*

**БОБРОВ Владислав Андреевич**

Институт геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (Новосибирск), вед. науч. сотр., к. г.-м. н.

*E-mail: bobr@igm.nsc.ru*

**МЕЛЕНЕВСКИЙ Василий Николаевич**

Институт нефтегазовой геологии и геофизики (ИНГГ) СО РАН (Новосибирск), ст. науч. сотр., к. ф.-м. н.

*E-mail: vmelenevsky@yandex.ru*

**ЛАЗАРЕВА Елена Владимировна**

Институт геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (Новосибирск), ст. науч. сотр., к. г.-м. н.

*E-mail: lazareva@igm.nsc.ru*

**КРИВОНОГОВ Сергей Константинович**

Институт геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН (Новосибирск), вед. науч. сотр., д. г.-м. н.

*E-mail: s\_krivonogov@mail.ru*

**MALTSEV Anton**, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS), Novosibirsk, Russia

*E-mail: maltsev@igm.nsc.ru*

**LEONOVA Galina**, DSc, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS), Novosibirsk, Russia

*E-mail: leonova@igm.nsc.ru*

**BOBROV Vladislav**, PhD, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS)

*E-mail: bobr@igm.nsc.ru, Novosibirsk, Russia*

**MELENEVSKII Vasilii**, PhD, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPGG SB RAS), Novosibirsk, Russia

*E-mail: vmelenevsky@yandex.ru*

**LAZAREVA Elena**, PhD, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS)

*E-mail: lazareva@igm.nsc.ru, Novosibirsk, Russia*

**KRIVONOGOV Sergei**, DSc, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGM SB RAS), Novosibirsk, Russia

*E-mail: s\_krivonogov@mail.ru*