

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОВЫХ ВОДАХ И В САПРОПЕЛЕ ОЗ. ДУХОВОЕ КАК ОТРАЖЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА

Мальцев¹ Е.А., Бобров¹ В.А., Леонова¹ Г.А., Богущ¹ А.А., Бычинский² В.А.

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, e-mail: ospeshev@gmail.com

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: val@igc.irk.ru;

Данные по химическому составу поровых вод обладают высокой информативностью, являясь чувствительным индикатором самых разнообразных процессов, развивающихся в донных отложениях как на стадии эволюции бассейна седиментации, так и при последующих преобразованиях диагенетического характера [Погодаева и др., 2007]. Нами исследован химический состав поровых вод и голоценового разреза сапропеля (7 м) из оз. Духовое, расположенного на восточном борту Байкальской впадины (53° 18' с.ш., 108° 53' в.д.). Озеро неглубокое (~ 2.8 м), длина его 2500 м, ширина 1600 м.

На рис. 1 представлены диаграммы долевого распределения основных ионов (в моль-эквивалентах) в озерной воде и поровом растворе из отдельных слоев керна. Отжим поровых вод осуществляли по стандартной методике [Шишкина, 1972] из слоев керна длиной по 10 см в прессформе диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса «КЗФ 4602».

Озерные воды по классификации [Алекин, 1948] отнесены к гидрокарбонатному кальциевому классу, поровые воды по всей глубине керна осадков – к сульфатным кальциевым (и/или магниевым) и лишь на горизонте 409-459 см к гидрокарбонатным кальциевым. Минерализация озерных вод в момент отбора (июль 2008 г.) не превышала 88 мг/л, поровых вод – варьировала в широких пределах (450-3400 мг/л) и в целом увеличивалась с глубиной.

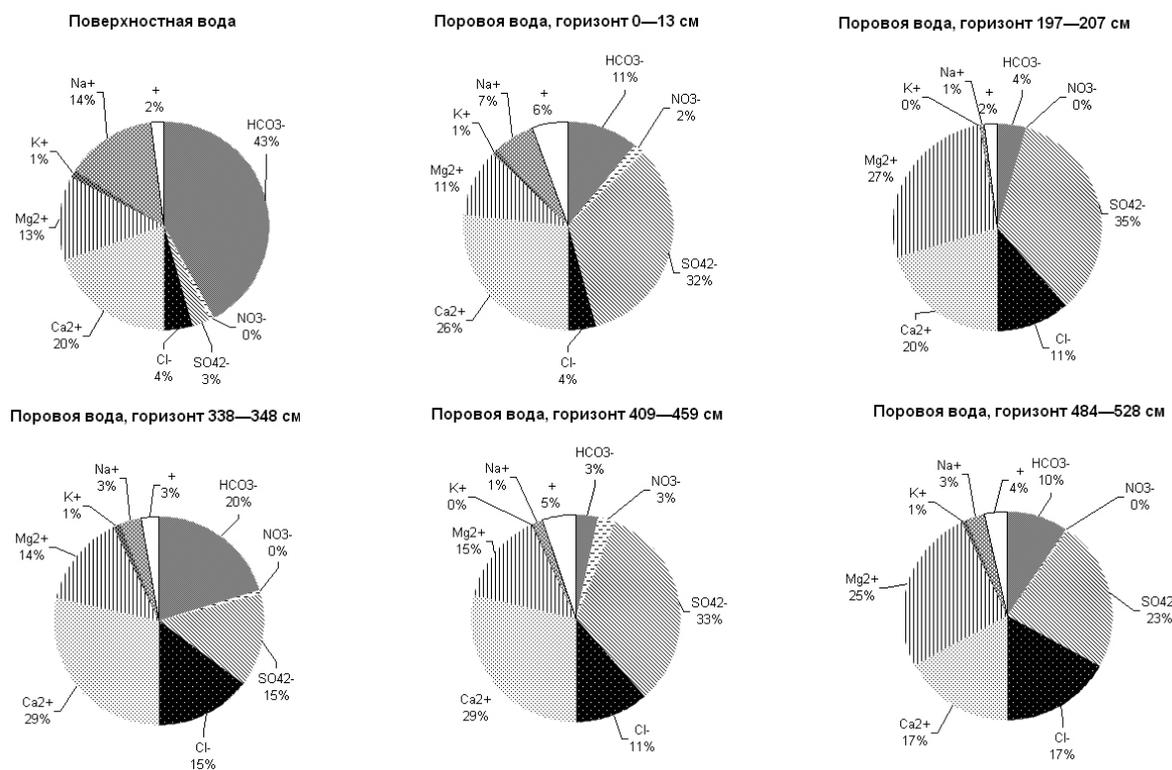


Рис. 1. Долевое распределение основных ионов (в моль-эквивалентах) в поверхностных и поровых водах оз. Духовое.

На рис. 2 представлены концентрационные профили распределения в поровых водах по глубине керна значений pH, Eh, основных ионов (SO₄²⁻ и Ca²⁺), Fe и Mn, являющихся

чуткими индикаторами изменения физико-химических условий в осадках, биофильных элементов – Zn и Cu, техногенных элементов, характеризующих загрязненность атмосферы – Pb и Cd.

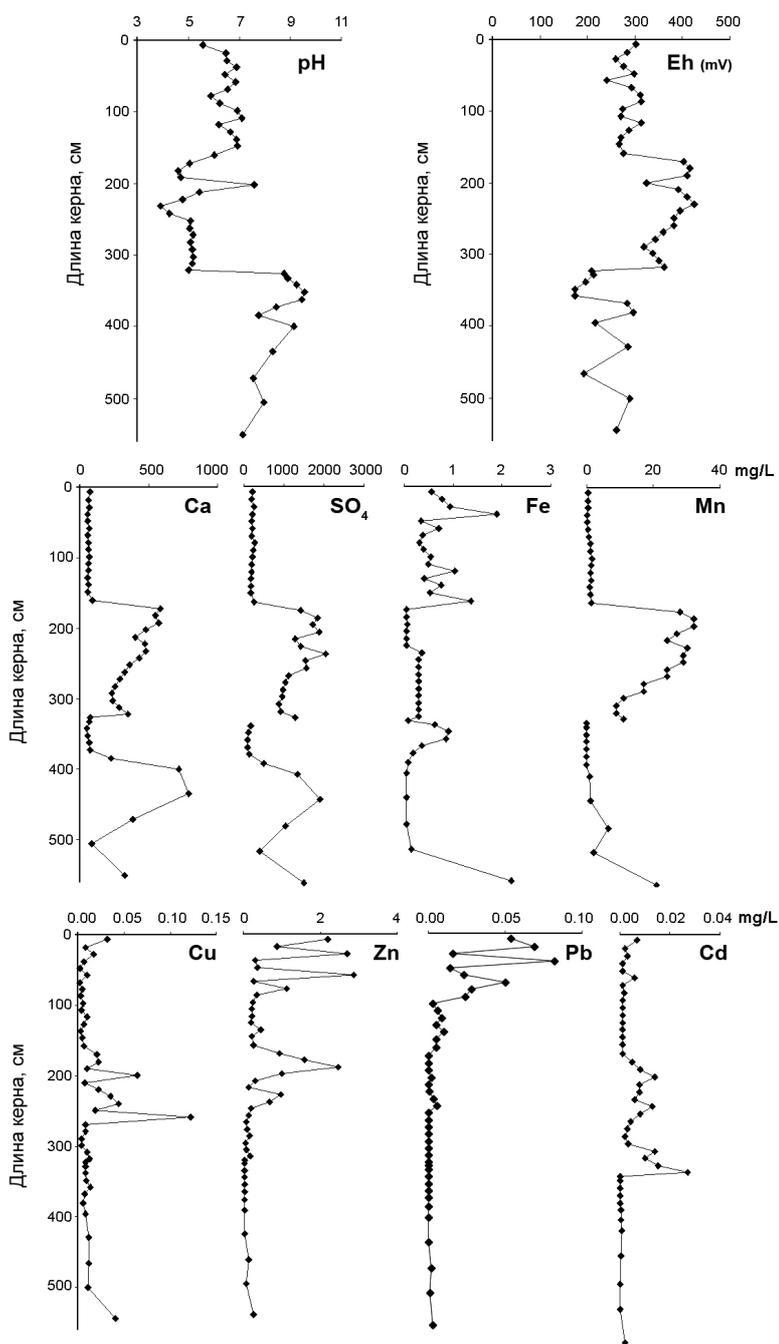


Рис. 2. Вертикальные профили распределения в поровых водах керна сапропеля оз. Духовое значений pH, Eh и химических элементов.

Значения pH в поровых водах меняются от 3.9 до 9.6, в верхнем 10-см слое pH = 5.58, минимальные значения pH (3.91) отмечены на глубине 232 см и остаются в пределах 5.02–5.19 до глубины 320 см, после чего идет очень резкое повышение pH до 9.4 на глубине 340–360 см, в нижней части керна – приближаются к нейтральным. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) поровых вод изменяется в интервале от +167 до +425 мВ. Изменение концентраций ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} в поровых водах по глубине происходит почти «синхронно». При сравнении распределения концентраций Mn, Fe и значений Eh в поровых водах можно сделать следующие предварительные заключения: при выдержанных значениях Eh (~ 300 мВ) до глубины керна 160 см наблюдаются и выдержанные значения концентрации

Mn, при резком увеличении Eh до 400 мВ в интервале глубин 160–320 см резко повышается и содержание Mn. Ниже по глубине вслед за снижением значений Eh уменьшается и содержание Mn. Для Fe, напротив, при резком увеличении значений Eh резко снижается содержание Fe в поровых водах за счет связывания его в твердые минеральные фазы, на что указывают данные [Богущ и др., 2011].

Распределение Cu и Zn в поровых водах в целом отражает изменение в них величин рН. Наименьшему значению рН=3.91 на глубине 262 см соответствует максимальное содержание Cu – 0.12 мкг/л, при резком повышении рН до значения 7.56 содержание Cu вдвое уменьшается до 0.06 мкг/л. Это объясняется большей подвижностью многих элементов в кислой среде по сравнению с щелочной. Самые высокие концентрации Zn в поровых водах приурочены к горизонтам органического вещества (1-200 см), перемежающегося с прослоями глинистого материала. Концентрации Pb и Cd в поровых водах по глубине всего керна достаточно выдержаны, кроме верхних слоев с повышенными содержаниями этих элементов. Такое распределение «летучих» элементов характерно для донных отложений малых озер и отражает загрязненность атмосферы от выбросов промышленных предприятий.

Сопоставление концентраций химических элементов в поровой воде с концентрациями в донном осадке (твердая фаза) проведено в 9 интервалах керна, выделенных по значениям рН в поровой воде этих интервалов. Выбраны следующие 9 интервалов: 1) 0-167 см (15 образцов), 2) 167-197 см (3 образца); 3) 207-227 см (2 образца); 4) 227-247 см (2 образца); 5) 247-325 см (8 образцов); 6) 325-378 см (6 образцов); 7) 378-391 см (1 образец); 8) 391-459 см (2 образца); 9) 459-574 см (3 образца). Значения рН в выделенных 9 интервалах керна меняются следующим образом (рис. 3, А, Б): в интервале органогенных осадков (0-167 см) рН поровых вод слабокислый – 6.5, затем постепенно понижается до кислого значения (4-5) в интервале керна 167-325 см, а ниже горизонта 325 см рН увеличивается до слабощелочных значений 7.6-9.

Подвижность химических элементов, ответственную за их содержание в поровой воде, выявляли путем сравнения с содержаниями элементов в твердой фазе осадка и условно характеризовали «коэффициентом подвижности» ($K_{п}$), рассчитанным как отношение концентрации растворенной формы элемента к его концентрации в твердой фазе (осадок):

$$K_{п} = C_{i \text{ вода}} / C_{i \text{ осадок}},$$

где $K_{п}$ – «коэффициент подвижности»; $C_{i \text{ вода}}$ – содержание i-го химического элемента в воде (мг/л); $C_{i \text{ твердая фаза}}$ – содержание i-го химического элемента в твердой фазе (мг/кг).

Для удобства восприятия масштаба значений $K_{п}$ при графических построениях этот показатель умножили на 10000 и обозначили как $H = K_{п} \times 10000$

$$H = C_{i \text{ вода}} / C_{i \text{ осадок}} \times 10000, \text{ где } H \text{ – «коэффициент подвижности» (отн.ед.).}$$

Согласно графикам (рис. 3, А и Б), построенных для 15-ти элементов, наибольшей подвижностью обладают Ca, Mn и Cd, для которых коэффициент H равен 700 (Ca), 885 (Mn) и 785 (Cd). По ориентировочным оценкам вклад Ca достигает 1.3 % в поровой воде по отношению к валовому содержанию его в осадке и около 0.5 % для Mn и Cd, и как минимум на порядок ниже для всех остальных элементов. Очень низкий (на уровне сотых процента) вклад Li, Al, Pb и особенно Fe. Почти на два порядка падает коэффициент подвижности (H) таких элементов, как Co, Cd, Mn и Ni в слое осадка 325-391 см, где рН достигает максимального значения (рН=9). На один десятичный порядок падают коэффициенты подвижности Ca, Mg, Li, Zn в тех же горизонтах осадка (325-391 см) с рН=9. Практически не зависит от значений рН поведение щелочных элементов Na и K, щелочноземельного – Ba. Особое внимание привлекает очень низкое участие железа в поровой воде на фоне высокой активности марганца (рис. 3Б).

Таким образом, диагенетические процессы преобразования 7-метрового разреза донного осадка оз. Духовое, сформировавшегося в голоцене, выражаются в изменении ионного состава поровой воды – снижении долевого участия гидрокарбонат-аниона до 3-11

%, повышении хлор-аниона до 17 %, увеличении сульфат-иона до 23-35 %. Высокие концентрации сульфат-ионов в поровых водах по глубине керна, с одной стороны, связаны с микробиологической деструкцией органического вещества верхнего интервала осадков (1-167 см) [Кондратьева и др., 2011], с другой – с выщелачиванием их из твердой фазы глинисто-песчаного осадка (интервал керна 167-574 см). Очень низкие концентрации железа в поровых водах (0.05-0.86 мг/л), вероятно, можно объяснить его расходом на образование сульфидов железа (пирита), а также вивианита. Присутствие аутигенных минералов пирита и особенно резкое увеличение их с глубины 2 м подтверждают данные сканирующего электронного микроскопа [Богущ и др., 2011].

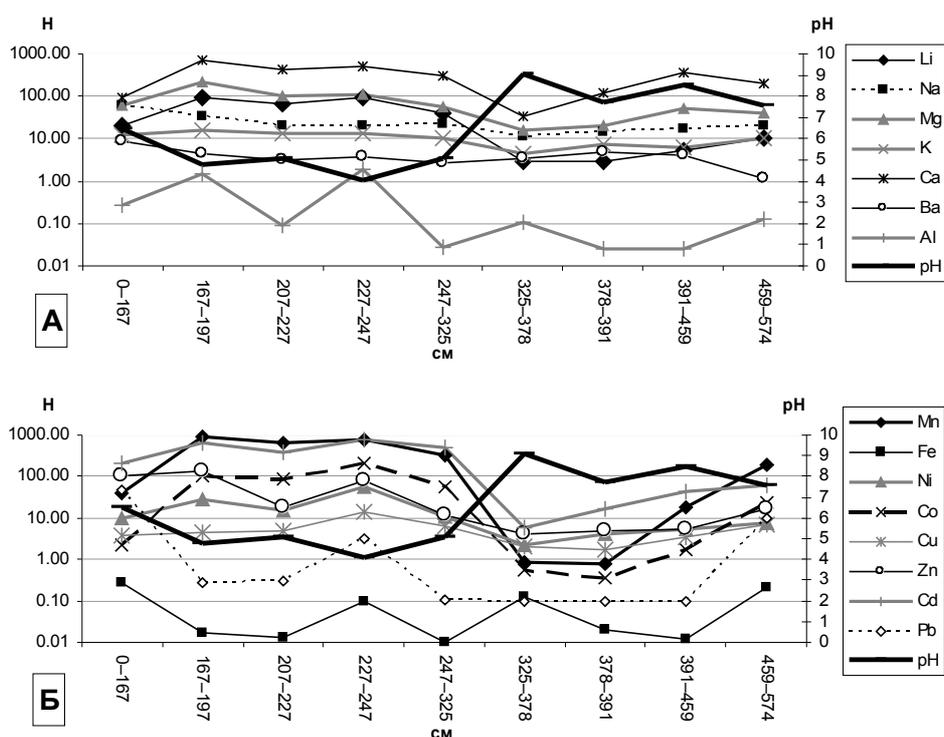


Рис. 3. Распределение коэффициентов подвижности (Н) по интервалам осадка с различным рН в поровой воде: А – для Li, Na, Mg, R, Ca, Ba, Al; Б – для Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 11-05-00655 и № 11-05-12038-офи-м-2011).

Литература

- Алекин О.А. Общая гидрохимия. – Л.: Гидрометеорологическое издательство, 1948. – 207 с.
- Богущ А.А., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кузьмина А.Е., Кривоногов С.К., Аношин Г.Н., Тихова В.Д. Особенности биоминералообразования в торфах и сапропелях Байкальского региона // Геология морей и океанов: Материалы докл. XIX Междунар. школы по морской геологии. М.: Геос, 2011. Т. IV. С. 19-22.
- Кондратьева Л.М., Леонова Г.А., Богущ А.А., Морозова О.Ю., Бобров В.А., Андреева Д.В., Шунькова Н.Н. Биогеохимическая активность микроорганизмов из сапропеля оз. Духовое на ранних этапах диагенеза // Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов экстремальных местообитаний: Матер. междунар. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского ун-та, 2011. С. 110-112.
- Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х. Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 11. С. 1144-1160.
- Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. – М.: Наука, 1972. – 227 с.