

ЛЕОНОВА Галина Александровна

**ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ПЛАНКТОНА КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ
ВОДОЕМОВ СИБИРИ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И
БИОСЕДИМЕНТАЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ**

25.00.09 – геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН

Официальные оппоненты:

Доктор геолого-минералогических наук, профессор
Савенко Виталий Савельевич
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Доктор биологических наук
Христофорова Надежда Константиновна
Дальневосточный государственный университет, Владивосток

Доктор технических наук, профессор
Руш Елена Анатольевна
Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск

Ведущая организация:

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

Защита состоится 25 ноября 2009 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Учреждении Российской академии наук Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1а, факс: (3952)42 70 50

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Автореферат разослан «_____» 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук

Г.П. Королева

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы определяется необходимостью дальнейшего развития теоретических и прикладных основ биогеохимии в приложении к континентальным водоемам Сибири (озера, водохранилища, реки), которые почти не изучены в биогеохимическом аспекте или изучены фрагментарно в отличие от водоемов конечного стока (краевые моря и океаны). Вполне очевидна необходимость разработки методологии исследования биогеохимических процессов, протекающих в континентальных водных экосистемах при непосредственном участии живого вещества и, в частности планктона, как наиболее универсального его представителя. Недостаточная изученность этих процессов сдерживает развитие многих других взаимосвязанных вопросов, таких, например, как изучение потоков биогенного осадочного материала в озерах и водохранилищах, количественной оценки долевого биогенного (планктонного) и терригенного вкладов химических элементов в донные осадки и др.

Современные представления о геохимической роли планктона в океанском седиментогенезе развивают ведущие океанологи (Лисицын, 1974, 1978, 1986, 2004, 2009; Романкевич, 1977, 1988, 1994; Лукашин, 1981; Емельянов, 1982, 1998; Саенко, 1992, 1995; Батулин, Емельянов, 1993; Демина, Немировская, 2007 и др.). Согласно биоседиментационной (биофильтрационной) концепции «живого океана» (Лисицын, 2004) осадочный процесс в океане идет под определяющим воздействием организмов. Фитопланктон в ходе фотосинтеза продуцирует органическое вещество и переводит из раствора ряд биогенных элементов во взвесь. Новообразованная биогенная взвесь (фитопланктон) служит главным источником пищи для фильтрующих организмов зоопланктона и, частично, бентоса, т.е. далее она трансформируется в другие виды биогенного осадочного вещества. Все три звена «живого океана» (фито-, зоопланктон и бентос) имеют важнейшее значение для современного и древнего осадкообразования, как прямое – поставка биогенного осадочного вещества, так и косвенное – удаление всего взвешенного вещества (включая и терригенное) биофильтрацией. Для биогенной взвеси характерно высокое содержание аутигенного органического вещества и большой группы микроэлементов (около 50). Благодаря значительным глубинам в океане, органическое вещество планктонного детрита практически полностью реминерализируется на пути к донному осадку, и биогенные элементы, возвращаясь в воду, вновь включаются в биогеохимические циклы (рециклинг). Осадочный материал (биогенный и терригенный) поступает в донные отложения океана преимущественно в составе пеллетных комков (продукты экскреции зоопланктона).

В отличие от морей и океанов с их огромными глубинами в континентальных водоемах, и, в частности, малых бессточных 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. Кроме того, планктонный детрит не успевает существенно изменить свой микроэлементный состав на пути к донному осадку, что позволяет количественно рассчитать поставку химических элементов непосредственно через «планктонный канал» и выявить ряд элементов, обогащающих верхние слои современных озерных отложений. Это, в свою очередь, дает возможность с некоторым приближением (метод актуализма) объяснить условия и механизмы обогащения древних осадочных образований планктоногенного происхождения (черные сланцы и нефтематеринские породы) некоторыми химическими элементами за счет их прижизненного концентрирования планктоном.

В современную эпоху техногенного развития биосферы биогеохимическая индикация состояния компонентов природной среды становится объективной необходимостью, поскольку живое вещество, как ключевой элемент природной экосистемы, служит качественным и количественным биосенсором загрязнения (Касимов и др., 1988; Аржанова, Елпатьевский, 1990; Ивашов, 1991; Ковалевский, 1991; Koval et al., 1999;

Леонова и др., 1998, 2004, 2007; Панин, 2002; Коваль и др., 2003; Кондратьева, 2005; Алексеенко, 2006; Башкин, 2006; Китаев и др., 2008; Гребенщикова и др., 2008 и др.).

Поверхность океана вместе с населяющим его планктоном значительно меньше подвержена техногенной эволюции по сравнению с поверхностью суши и континентальными водоемами с их планктонными биоценозами. Экологическая сторона вопроса при геохимических исследованиях на территории Сибири вынуждает оценивать природные (фоновые) содержания химических элементов (средние уровни и параметры статистического распределения концентраций) для планктона пресноводных и соленосных водоемов на местном и региональном уровнях. Если в отношении морского (океанического) планктона существуют сводки (Савенко, 1988; Y.H. Li, 1991; Батулин, Емельянов, 1993, Аникиев и др., 1996), достаточные для выведения кларков живого вещества Мирового океана и принятые на сегодня цифры могут считаться достоверными в ближайшие десятилетия, то для континентальных водоемов время для выведения региональных кларков в планктоне может оказаться упущенным. Это обусловлено возрастанием загрязнения природной среды, в результате которого становится затруднительным выделить чисто «фоновые» природные объекты. Выполненная работа по изучению микроэлементного состава планктона континентальных водоемов Сибири, оценкам потоков биогенного и терригенного осадочного материала, долевого планктонного вклада химических элементов в современные органогенные отложения малых озер, биогеохимической индикации загрязнения водных объектов Сибири тяжелыми металлами является пионерной, и актуальность ее возрастает в связи с глобальным загрязнением окружающей среды.

Цель исследования – изучить роль планктона в концентрировании, распределении и биоседиментации химических элементов в водоемах Сибири и переходной зоне «континент-океан» (на примере реки Онеги и Белого моря), дать количественную оценку биогенного (планктонного) вклада химических элементов в органическое вещество донных осадков малых бессточных озер.

Задачи исследования:

1. С использованием современных высокочувствительных количественных методов анализа исследовать элементный состав континентального, эстуарного и морского планктона на широкий круг элементов (42–55).
2. Установить общие закономерности накопления планктоном подвижных и малорастворимых в водной среде химических элементов на основе рассчитанных коэффициентов биологического накопления Кб.
3. Оценить степень обогащения планктона химическими элементами относительно их содержаний в донных отложениях и кларков глинистых сланцев путем нормирования на опорный элемент скандий.
4. Дать количественную оценку биогенного и терригенного вклада химических элементов в сапропели малых бессточных озер, резко различающихся химическим составом вод (гидрокарбонатный и сульфатный классы). Рассчитать скорости накопления органической и минеральной компонент в донных осадках континентальных водоемов.
5. Выявить роль живого вещества, в том числе планктона, в индикации загрязнения водной среды тяжелыми металлами и установить степень антропогенной трансформации водоемов с помощью геохимических критериев.

Объекты исследования. В основу диссертационной работы положены материалы, собранные лично автором или совместно с коллегами в ходе экспедиционных работ на водоемах Западной и Восточной Сибири (1992–2009 гг.) и Белом море (2002, 2004 гг.). Изучен микроэлементный состав взаимосвязанных компонентов водных экосистем (вода – планктон – донные осадки). Исследованные водоемы Западной Сибири – крупные реки Обь, Томь, Бердь; Новосибирское водохранилище; пресноводные озера Новосибирской, Томской областей и Ямало-Ненецкого автономного округа; пресноводные, солоноватоводные и высокоминерализованные (соляные) озера Алтайского края.

Исследованные водоемы Восточной Сибири – водохранилища Ангарского каскада (Иркутское, Братское, Усть-Илимское); пресноводные озера Байкальского биосферного заповедника. Водным объектом переходной зоны «река–море–океан», представляющей область биоседimentации и биодифференциации потоков осадочного вещества, поступающего с континента, выбрано Белое море.

Всего отобрано и проанализировано более 500 проб воды; 70 – взвеси; 250 – донных осадков; 130 – планктона, из них – из пресноводных водоемов Сибири 90 проб, соляных озер – 20, Белого моря – 20; 200 проб водных растений, 290 – органов и тканей рыб; 50 – бентоса. В исследованных природных образцах выполнено несколько тысяч элементоопределений. В работе использованы современные методы отбора проб, комплекс высокочувствительных методов их анализа – рентгенофлуоресцентный с использованием синхротронного излучения, масс-спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, нейтронно-активационный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия в прямой проточной плазме, атомно-абсорбционная спектрометрия, световая и электронная микроскопия и другие. Современные микрометоды (электронная микроскопия с энерго-дисперсионной спектроскопией) использованы для исследования вещественного состава планктонных образцов, с помощью которых достигается контроль отсутствия терригенной составляющей в анализируемых пробах планктона. Применены методы физико-химического моделирования для оценки основных валентных и комплексных форм элементов в водной среде, что позволило определить ряд элементов, присутствующих в биодоступной форме.

Для решения поставленных в диссертационной работе задач использован комплексный характер исследования, сочетающий методы геохимии, биогеохимии, аналитической химии, физико-химического моделирования, кластерного анализа, методов статистической обработки данных. На базе полученных результатов выполнены многочисленные расчеты.

Основные защищаемые положения:

1. Нормирование химического состава планктона по скандию и кларкам глинистых сланцев выявило устойчивый (универсальный) спектр химических элементов, которыми обогащен как континентальный, так эстуарный и морской планктон. В наибольшей степени планктон концентрирует биогенные (P, Mn, Fe, Co, Mo) и халькофильные (Hg, Cd, Pb, Cu, As, Zn, Sb) элементы, что обусловлено биодоступными формами их нахождения в водной среде.

2. Планктон континентальных водоемов Сибири и Белого моря насыщается химическими элементами до концентраций, уступающих кларковым значениям в литосфере не более, чем на 1–2 порядка. Пресноводный континентальный планктон существенно отличается от морского и океанического лишь по содержаниям типичных талассофильных элементов Li, Na, Br и I.

3. Потоки органогенного вещества в донных осадках водохранилищ ($5 \text{ мг/см}^2/\text{год}$) малозначимы на фоне потоков терригенного материала ($1000 \text{ мг/см}^2/\text{год}$). В бессточных озерах Сибири скорости накопления органической компоненты ($4\text{--}6 \text{ мг/см}^2/\text{год}$) сопоставимы с поставкой терригенного материала ($1\text{--}6 \text{ мг/см}^2/\text{год}$), что приводит к образованию метровых залежей сапропелей. Прижизненное накопление планктоном химических элементов сказывается на обогащении сапропелей биогенными элементами P, Zn, Br (вклад 95–70 %). Для щелочных, щелочно-земельных элементов и металлов доля биогенного вклада снижается до 55–20 %.

4. Планктон наиболее точно отражает изменение химического состава воды, что обуславливает применение его в качестве высокочувствительного биогеохимического индикатора загрязнения водной среды тяжелыми металлами. Методом биогеохимической индикации выявлены техногенно-трансформированные водные объекты Сибири – Братское водохранилище, оз. Большое Яровое и нижний участок р. Томь.

Научная новизна и личный вклад диссертанта. В основу диссертации положены исследования, осуществленные при непосредственном участии автора. Пройдены все этапы работ от постановки задач и непосредственного участия во всех экспедиционных исследованиях (в том числе отборе биологических проб и подготовки их к анализу), до интерпретации результатов, включая расчеты долевых (биогенного и терригенного) вкладов химических элементов в современные озерные осадки. Некоторые специальные исследования (электронное микроскопирование вещественного состава планктонных образцов и расчеты форм нахождения химических элементов в поверхностных водах опробованных водоемов) проведены в тесном сотрудничестве с коллегами.

В работе впервые:

- получены надежные количественные данные об элементном составе континентального планктона водоемов Сибири с различной минерализацией воды (пресноводные, солоноватоводные, высокоминерализованные) и планктона переходной зоны «р. Онега – Белое море».
- выявлены группы химических элементов, различающиеся по интенсивности биологического накопления: сильно накапливающиеся в планктоне ($\lg K_b > 5$), – биогенный фосфор; значительно накапливающиеся в планктоне ($\lg K_b = 4-3$), – халькофильные элементы Se, Zn, Sb, Sn, Cd, Cu, Hg; относительно слабо накапливающиеся в планктоне ($\lg K_b = 3-2$), – щелочные и щелочно-земельные элементы Rb, K, Na, Ba, Sr, Mg, Ca и металлы группы железа Mn, Fe, Cr, Co, Ni.
- получены коэффициенты обогащения (EF) планктона химическими элементами относительно донных отложений и кларков глинистых сланцев путем нормирования на опорный элемент Sc, диапазон вариации EF в планктоне водоемов с разной минерализацией воды выдерживается в пределах одного порядка, за исключением Na, Br и I.
- рассчитаны скорости накопления органогенной и минеральной компонент в донных отложениях водохранилищ и озер: поток мелкодисперсного терригенного материала в водохранилищах ~ в 200 раз превышает поток биогенного детрита; в малых бессточных озерах, напротив, скорости накопления органогенной компоненты становятся значимыми, что проявляется в формировании значительных толщ сапропелевых озерных илов.
- дана количественная оценка биогенного вклада химических элементов в органическое вещество озерных осадков: на высоком уровне (до 95–80%) отмечается планктонный вклад для биогенных элементов (P, Br и Zn), значительно ниже он для других химических элементов и пренебрежимо мал для слабоподвижных в пресноводных водоемах элементов-гидролизатов, в том числе редкоземельных.
- в систему мониторинга экологического состояния водоемов Сибири введен планктон как высокочувствительный биогеохимический индикатор загрязнения водной среды тяжелыми металлами.

Все полученные результаты являются принципиально новыми или получены с использованием новых подходов.

Практическая значимость. Сделанное в ходе исследований научное обобщение вносит вклад в понимание закономерностей концентрирования и распределения химических элементов в экосистемах континентальных водоемов Сибири и переходной зоне «река–море–океан», а также участия планктона в поставке химических элементов в донные отложения малых бессточных озер – слабоизученной области биогеохимии. Разработанная методика расчета долевого вклада микроэлементов, обогащающих современные органогенные донные осадки (сапропели) малых озер, представляет самостоятельное научное достижение. Полученные результаты планируется опубликовать в форме монографии, адресованной специалистам, изучающим водные экосистемы.

На основе данных биогеохимической индикации экологического состояния водной среды выявлены техногенно-трансформированные водоемы сибирского региона и идентифицированы локальные источники их загрязнения. Одним из наиболее ярких примеров реализации биогеохимического подхода для выявления зон экологического бедствия является участие диссертанта в экспертной оценке степени ртутного загрязнения экосистемы Братского водохранилища. Повышенные относительно фона в 3–5 раз концентрации Hg в биообъектах (планктон, макрофиты, рыбы) верхнего участка водоема, подтвержденные независимой экспертизой в Свободном Брюссельском университете, послужили основанием для остановки в 1998 г. цеха ртутного электролиза на комбинате «Усольехимпром». Биогеохимические исследования, проведенные в 1998–2005 гг. на соляных озерах Алтайского края выявили локальное загрязнение ртутью акватории оз. Большое Яровое в зоне береговых отвалов твердых отходов комбината «Алтайхимпром».

По материалам биогеохимических исследований подготовлено 10 научных отчетов по программам НИР, в том числе с оценкой экологического состояния опробованных водоемов сибирского региона.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных высокочувствительных методов анализа в аккредитованных лабораториях, имеющих международные сертификаты: Аналитического центра Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Сибирского Центра СИ Института ядерной физики СО РАН, Томского политехнического Университета, Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, в лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «ВЕРХНЕОБЬРЕГИОНВОДХОЗ». Большая часть аналитических работ проведена квалифицированными химиками-аналитиками по аттестованным методикам в АЦ ИГМ СО РАН, который аккредитован на техническую компетентность и независимость и зарегистрирован в Государственном реестре под номером РОСС RU.0001.510590. Корректность полученных в АЦ ИГМ СО РАН результатов подтверждена хорошей сходимостью аналитических данных, полученных разными методами анализа. Значительная часть аналитических работ проведена в аккредитованном Аналитическом секторе Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (аттестат аккредитации № РОСС ru.0001.513593). Достоверность результатов анализа биологических проб на ртуть, полученных в Аналитическом секторе ИГХ СО РАН, подтверждена межлабораторным сравнением аналитических измерений в Свободном Брюссельском университете (г. Брюссель). Полученные результаты опубликованы в рецензируемых российских и международных журналах.

Апробация работы и публикации. Работа проводилась согласно планам НИР СО РАН. Исследования, выполненные в ходе работы по теме диссертации, были поддержаны грантами РФФИ (02-05-64638, 08-05-00392).

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и Биогеохимических школах. Основные из них: «Геохимия биосферы» (Новороссийск, 1999, 2003, Москва, 2006); «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы» (Горно-Алтайск, 2000); «Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже 3-го тысячелетия» (Томск, 2000); «Научные аспекты экологических проблем России» (Москва, 2001); «Современные проблемы биоиндикации и биомониторинга» (Сыктывкар, 2001); Workshop on Land Ocean Interactions in the Russian Arctic (LOIRA) (Москва, 2002, 2004); Междунар. школы морской геологии (Москва, 2003, 2005, 2007); Междунар. симп. «ECOLOG-2004» (Болгария, 2004); «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2000, 2004); International synchrotron radiation conference – SR-2004, SR-2008, (Novosibirsk, Russia, 2004, 2008); «Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем (Санкт-Петербург, 2006); «VII-е Всероссийские чтения памяти академика А.Е. Ферсмана (Чита, 2006); Геологический съезд Республики Коми (Сыктывкар, 2009); Междунар. Минералогический

семинар (Сыктывкар, 2009); 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (Китай, 2009).

По теме диссертации автором и с его участием опубликовано 120 работ. Фактические материалы и выводы изложены в 36 публикациях в ведущих отечественных и зарубежных журналах, из которых 22 в журналах по Перечню ВАК, а также в материалах конференций.

Структура и объем диссертации; благодарности. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Объем работы составляет 340 страниц, 114 таблиц и 67 рисунков. Список литературы включает 496 наименований отечественных и зарубежных публикаций. Диссертант выражает искреннюю благодарность всем коллегам аналитикам и соавторам, творческое сотрудничество с которыми сделало возможным выполнение данной работы. Неоценимую поддержку диссертанту на всех этапах исследований оказывал в.н.с., к.г.-м.н. В.А. Бобров, которым выполнены аналитические работы ядерно-физическими методами (ИНАА и РФА-СИ) и даны консультации о роли редкоземельных элементов в геохимических процессах с участием живого вещества. Искренняя признательность – заведующему лабораторией аналитической геохимии, где была выполнена работа, д.г.-м.н. Г.Н. Аношину. Автор глубоко признателен к.г.-м.н. Е.В. Лазаревой за сотрудничество в исследовании вещественного состава планктонных образцов методом электронного микроскопирования. Необычайно плодотворной для диссертанта стала встреча с академиком А. П. Лисицыным и к.г.-м.н. В.П. Шевченко (ИО РАН), обусловившая участие в исследованиях биогеохимических процессов в Белом море.

Содержание работы. Во введении обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследования, формулируются положения, выносимые на защиту, оценивается научное и практическое значение работы, показан личный вклад диссертанта.

В **первой** главе по литературным данным, включая ранние публикации автора, показана роль планктона как универсального представителя живого вещества гидросферы, дана краткая справка о современном состоянии изученности элементного состава океанического, морского и континентального планктона. Приведены сведения об участии фито- и зоопланктона в образовании биогенных осадков, использовании планктона в качестве биогеохимического индикатора экологического состояния водных экосистем.

Вторая глава посвящена характеристике основного объекта исследования – зоопланктона континентальных водоемов Сибири и переходной зоны «р. Онега–Белое море». Дается пояснение, что лишь в отдельных случаях изучался фитопланктон (зеленые, сине-зеленые и диатомовые водоросли) как основной биопродукент сапропелей малых бессточных озер. Охарактеризованы использованные методы отбора планктонных проб, подготовки их к анализу, проведения анализа, исследования вещественного состава планктонных образцов, расчета биогенного (планктонного) и терригенного вкладов химических элементов в органическое вещество донных отложений озер. Указан объем проанализированного материала.

В **третьей** главе приведены данные об элементном составе зоопланктона (фитопланктона), воды и донных осадков опробованных водоемов Сибири – крупных водохранилищ (Иркутское, Братское, Новосибирское); пресноводных, солоноватоводных и минерализованных озер, эстуарной зоны р. Онеги и Белого моря. Показан видовой состав и количественное соотношение видов планктона в анализируемых планктонных образцах, представлены результаты электронного микроскопирования вещественного состава проб. Проведен сравнительный анализ составов континентального, морского и океанического планктона.

В **четвертой** главе охарактеризованы закономерности биологического накопления химических элементов живым веществом планктона. Коэффициенты биологического накопления (Кб) рассчитывались на чисто органическое вещество планктона путем вычета терригенной доли каждого химического элемента из общей зольности планктонной пробы. Показано, что элементный состав планктона в общих чертах отражает состав

среды его обитания (воды). Охарактеризованы общие закономерности обогащения континентального и морского планктона химическими элементами относительно кларков глинистых сланцев путем нормирования на содержание опорного элемента Sc, нейтрального к биохимическим процессам.

Пятая глава посвящена рассмотрению биогеохимической роли планктона как одного из основных продуцентов органического вещества современных донных осадков. Проведен сравнительный анализ скоростей накопления органической и минеральной компонент в донных осадках водохранилищ и малых бессточных озер. Показаны особенности формирования микроэлементного состава сапропелей в озерах, резко различающихся гидрохимической характеристикой вод (гидрокарбонатный и сульфатный классы, pH – 8.2 и 5.5 соответственно). По значениям зольных кларков концентрации выделена группа «сапропелефильных» химических элементов, обогащающих озерные сапропели относительно среднего состава глинистых сланцев.

В **шестой** главе обсуждаются результаты биогеохимической индикации загрязнения водоемов Западной и Восточной Сибири тяжелыми металлами и техногенными радионуклидами. Выявлены техногенно-трансформированные водоемы – Братское водохранилище, оз. Большое Яровое (Алтайский край) и река Томь в нижнем течении.

В **заключении** кратко изложены наиболее важные результаты исследования.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫДВИГАЕМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Нормирование химического состава планктона по скандию и кларкам глинистых сланцев выявило устойчивый (универсальный) спектр химических элементов, которыми обогащен как континентальный, так эстуарный и морской планктон. В наибольшей степени планктон концентрирует биогенные (P, Mn, Fe, Co, Mo, K) и халькофильные (Hg, Cd, Pb, Cu, As, Zn, Sb) элементы, что обусловлено биодоступными формами их нахождения в водной среде.

Универсальное свойство живого вещества – постоянный и непрерывный обмен химическими элементами с окружающей средой – отражено в одной из его важнейших биогеохимических функций, названной Вернадским В.И. (1960) **концентрационной**.

Концентрирование химических элементов живым веществом планктона оценивали с помощью коэффициентов биологического накопления Кб как отношение концентрации элемента в сырой массе планктона к его концентрации в воде:

$$Кб = C_i \text{ (планктон)} / C_i \text{ (вода)} \quad (1)$$

где, $C_i \text{ (планктон)}$ – содержание i-го химического элемента в планктоне (мг/кг сырой массы); $C_i \text{ (вода)}$ – содержание i-го химического элемента в воде (мг/л).

Подвижность химического элемента в водной среде условно характеризовали «коэффициентом подвижности» (Кп) и рассчитывали как отношение концентрации растворенной формы элемента к его концентрации в твердой фазе (взвесь, осадок):

$$Кп = C_i \text{ вода} / C_i \text{ твердая фаза} \quad (2)$$

где, Кп – «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 (мг/кг) в твердой фазе – глинистом сланце из сводки Li.Y.H. (1991).

Для удобства восприятия масштаба значений Кп при графических построениях этот показатель умножали на 100 и обозначили как $H = Кп \times 100$

$$H = C_i \text{ вода} / C_i \text{ твердая фаза} \times 100 \quad (3)$$

Концентрации главных катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в поверхностных водах Иркутского, Братского, Новосибирского водохранилищ, озер и эстуария р. Онеги взяты по прямым определениям общепринятыми методами. Для слабо растворимых химических элементов ($H < 10$) концентрации в воде получены комплексом инструментальных методов (ААС, ИНАА, ИСП-АЭС и ИСП-МС) и скорректированы с данными по элементам рек мира (Тейлор, Мак-Леннон, 1988). Малоподвижные в пресноводных континентальных

водоемах редкоземельные элементы (РЗЭ), Sc, элементы-гидролизаты (Zr, Nb, Hf, Ta) и Th намеренно не включались в расчеты коэффициентов биологического накопления (Кб). Это вызвано тем, что при расчете по формуле (1) коэффициенты Кб заведомо будут завышаться для РЗЭ из-за их чрезвычайно низких содержаний в воде и более высоких содержаний в планктоне (за счет возможного захвата их в составе тонкодисперсной минеральной взвеси размерностью < 0.5 мкм в процессе фильтрации).

Кб рассчитывали исключительно на органическое вещество планктона путем вычета доли терригенной компоненты каждого химического элемента из общей зольности планктонных проб. Для всех исследованных образцов планктона доля терригенной компоненты (сумма концентраций РЗЭ) составляет десятые доли процентов от общей зольности проб (для планктона оз. Кирек, например, – 0.16% от 10%). Среднее значение зольности пресноводного планктона равно 15–20% с вариабельностью (стандартное отклонение от среднего значения) 30–50%, что сказывается на вариабельности средних значений абсолютных концентраций элементов в планктоне. Тем не менее, для биогенных щелочных и щелочно-земельных элементов вариабельность не превышает 18%. Зольность образцов морского планктона в 1.5 раза выше (вариабельность ~36%). Относительно высокая вариабельность позволяет рассматривать порядки величин Кб в шкале логарифмов – lg Кб.

Рассчитаны коэффициенты биологического накопления в зоопланктоне крупных водохранилищ Сибири (Иркутское, Братское, Новосибирское), некоторых озер и Белого моря.

По степени накопления в зоопланктоне Братского водохранилища химические элементы ранжированы на следующие группы согласно значениям lg Кб (рис. 1):

1. *Сильно накапливающиеся* элементы (lg Кб = 5–4), – P, Mn, Pb.
2. *Значительно накапливающиеся* элементы (lg Кб = 4–3), – халькофильные элементы Zn, Cu, Sn, Hg.
3. *Относительно слабо накапливающиеся* элементы (lg Кб = 3–2), – металлы группы железа Cr, Co, V, Ni, халькофильные элементы Ag, Mo, щелочные и щелочно-земельные элементы K, Na, Ba, Sr, Mg, Ca.

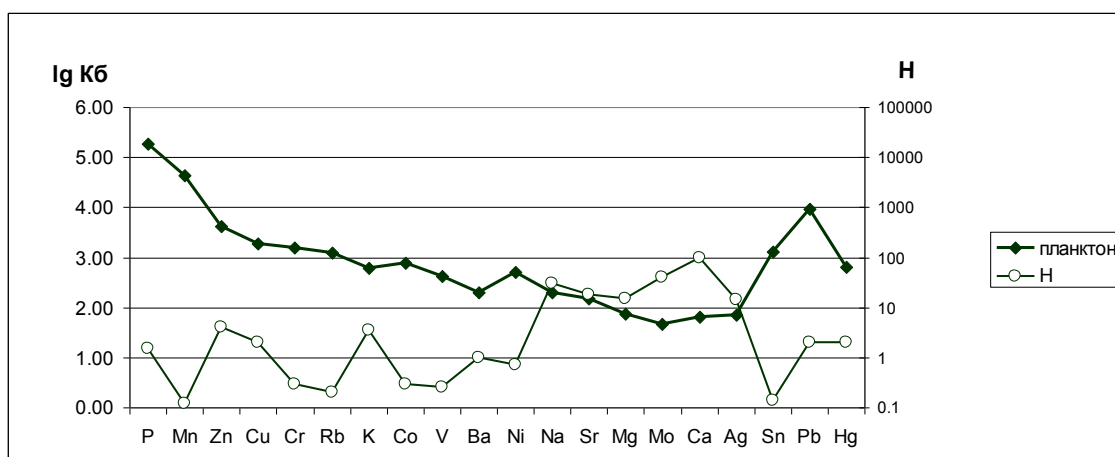


Рис. 1. Коэффициенты биологического накопления в органическом веществе планктона Братского водохранилища. Н – относительная подвижность химических элементов в воде.

По значениям lg Кб в зоопланктоне нижнего участка Новосибирского водохранилища химические элементы распределены на следующие группы (рис. 2):

1. *Сильно накапливающиеся* элементы (lg Кб = 5–4), – P, Pb.
2. *Значительно накапливающиеся* элементы (lg Кб = 4–3), – металлы группы железа – Mn, Cr, Co, Ni и халькофильные элементы (Zn, Cu, Ag, Hg, Cd) и Sn.

3. *Относительно слабо накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 3-2$), – щелочные и щелочно-земельные элементы Cs, Rb, K, Na, Mg, Ca, Ba, Sr

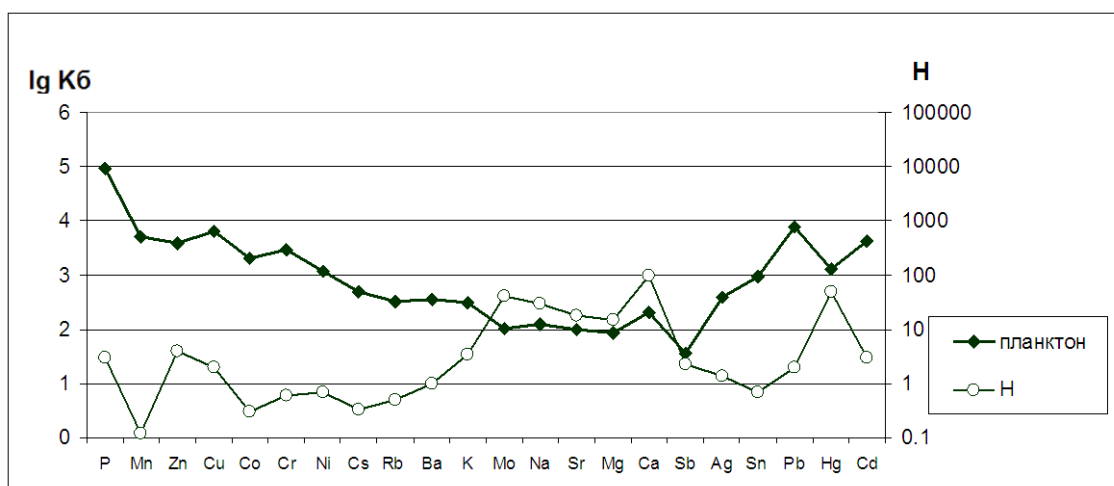


Рис. 2. Коэффициенты биологического накопления в органическом веществе планктона нижней части Новосибирского водохранилища. H – относительная подвижность химических элементов в воде.

По значениям $\lg K_b$ в зоопланктоне оз. Очки (Восточная Сибирь, $51^{\circ} 29' 56''$ с.ш., $104^{\circ} 52' 78''$ в.д.) с ультрапресной водой (минерализация 3.2 мг/л) химические элементы ранжированы на следующие группы (рис. 3):

1. *Сильно накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 5-4$), – P.
2. *Значительно накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 4-3$), – металлы группы железа Ni, Co, халькофильные элементы Se, Zn, Sb, Sn, Cd, Hg, Pb и щелочные элементы Rb, K, Na.
3. *Относительно слабо накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 3-2$), – щелочно-земельные элементы Ba, Sr, Mg, Ca, металлы группы железа (Mn, Fe, V, Cr) и Mo, Br, As.

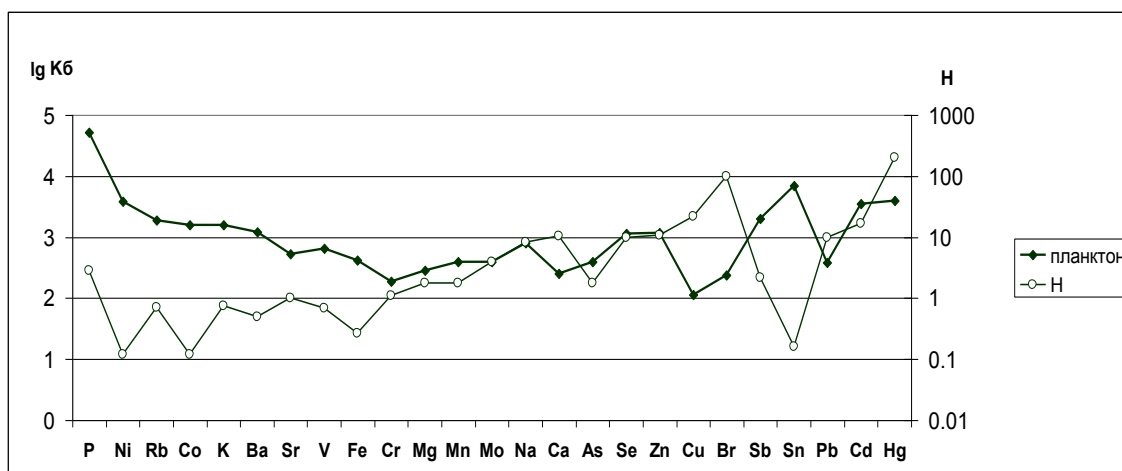


Рис. 3. Коэффициенты биологического накопления в органическом веществе планктона ультрапресного оз. Очки. H – относительная подвижность химических элементов в озерной воде.

В группу «морской» объединены пробы малозольного глубинного зоопланктона крупных заливов Белого моря – Кандалакшского (ст. 3а, 76, 78), Двинского (ст. 56, 58) и Онежского (ст. 14, 15, 23).

По значениям $\lg K_b$ в морском планктоне химические элементы разделены на следующие группы (рис. 4):

1. *Сильно накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 5-4$), – P, металлы группы железа Cr, Mn, Fe и халькофильные элементы Cu, Zn, Cd.

2. *Значительно накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 4-3$), – металлы группы железа Co, Ni и халькофильные элементы Pb, Hg.

3. *Относительно слабо накапливающиеся* элементы ($\lg K_b = 2-<1$), – щелочные элементы (Na, K, Rb, Cs), щелочно-земельные элементы (Mg, Ca, Sr, Ba) и Br.

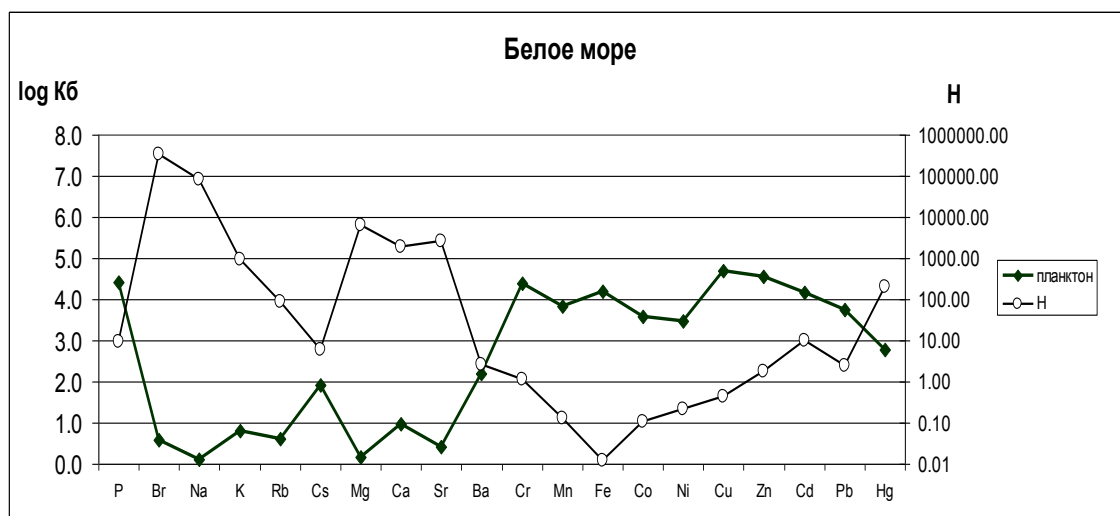


Рис. 4. Коэффициенты биологического накопления в органическом веществе планктона Белого моря. Н – относительная подвижность химических элементов в морской воде.

На основании полученных данных **выявлена общая закономерность снижения $\lg K_b$ для элементов с относительно повышенной подвижностью (Н).** Поглощение щелочных и щелочно-земельных элементов с атомными номерами (37-56) – Rb, Cs, Sr, Ba на порядок выше, чем элементов этих же групп с атомными номерами 11-20 – Na, K, Mg, Ca. Таким образом, планктон более интенсивно накапливает тяжелые по атомному номеру, но менее распространенные химические элементы по сравнению с более легкими. Наиболее контрастно это проявляется при накоплении ультранизких концентраций элементов с атомными номерами > 47 , т.е. халькофильных Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb.

Наиболее высокие значения $\lg K_b$ (и низкая вариабельность) для всех исследованных образцов планктона отмечены для фосфора. Насыщение фосфором до значений $\lg K_b \sim 5$ может свидетельствовать о высокой скорости фильтрации воды зоопланктонными биоценозами. Скорость фильтрации зоопланктона исследованных водоемов Сибири по нашим оценочным расчетам равна 10 мл/мг сухой массы/ч, что согласуется с данными (Сущеня, 1975) для континентального планктона – 3-26 мл/мг сухой массы/ч). При такой скорости фильтрации насыщение зоопланктона макробиогенными элементами (Na, Mg, K, Ca) достигается в первые сутки фильтрации, поскольку эти элементы находятся в избытке в водном растворе. При последующем концентрировании эти элементы, вероятно, выводятся из организма в составе продуктов экскреции (пеллетных комков). Насыщение зоопланктона микробиогенными элементами (Mn, Fe, Co, Cu, Zn и др.) происходит значительно медленнее, чем макробиогенных.

Концентрационную функцию планктона, как живого объекта, отличающего его от косных геохимических сред, например донных осадков, можно оценить с помощью коэффициентов обогащения (EF) путем нормирования химического состава планктона и осадков на содержание опорного элемента, нейтрального к биохимическим процессам (Al, Sc или Cr). Океанологи для этих целей используют Al (Лукашин, 1981; Лукашин, Шиганова, 1987; Биогеохимия..., 1983). В данной работе за опорный элемент выбран скандий, характеризующийся малой растворимостью (подвижностью) в пресных водах континентальных водоемов (Геохимия..., 1980; Дубинин, 2006). В качестве модели терригенной взвеси, осаждающейся на дно континентальных водоемов, взят глинистый

сланец (shale) из сводки Li Y. H. (1991). В shale достоверно определены концентрации 77 химических элементов. Коэффициенты обогащения EF планктона и донных осадков рассчитаны согласно выражению (Shotyk et al., 1966):

$$EF = (C_{x_i}/C_{x_{Sc}})_{\text{образец}} / (C_{x_i}/C_{x_{Sc}})_{\text{shale}} \quad (4)$$

где, $(C_{x_i})_{\text{образец}}$ – содержание химического элемента в объекте исследования; $C_{x_{Sc}} \text{ образец}$ – содержание скандия в объекте исследования; $C_{x_i} \text{ shale}$ – содержание химического элемента в глинистом сланце (shale); $C_{x_{Sc}} \text{ shale}$ – содержание скандия в сланце.

Особенность нашего подхода состоит в том, что принятое нормирование по Sc соответствует нормированию по всему спектру редкоземельных элементов, в том числе Zr и Th, которые так же, как и Sc, в водной среде континентальных водоемов характеризуются малой растворимостью.

Нормирование по Sc химических составов верхних горизонтов донных осадков исследованных водоемов Сибири, Белого моря, стандартного образца сравнения – глубоководного байкальского ила БИЛ-1 (Govindaraju, 1994), глинистого сланца (shale) и литосферы по (Ронов и др., 1990) выявили хорошее совпадение спектров РЗЭ (рис. 5). Относительный спектр РЗЭ хорошо выдержан во всех сравниваемых объектах. Следует особо отметить, что РЗЭ в донных осадках опробованных озер и Белого моря наглядно иллюстрируют правило Оддо-Гаркинса – более высокую распространенность химических элементов с четными порядковыми номерами. На вершинах пилообразной кривой располагаются элементы с четными номерами (Ce, Nd, Cd, Dy, Er, Yb), в понижениях – с нечетными номерами (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu).

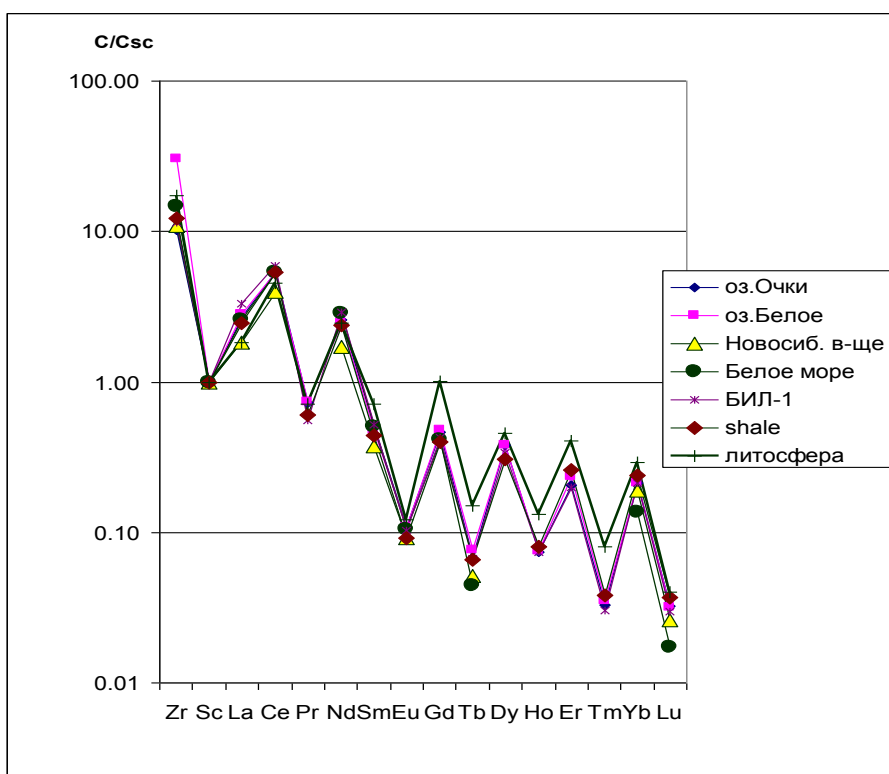


Рис. 5. Нормирование по Sc концентраций РЗЭ в верхних горизонтах донных осадков континентальных водоемов Сибири и Белого моря, БИЛ-1, глинистом сланце и литосфере (Ронов и др., 1990).

Исследованы особенности обогащения химическими элементами зоопланктона и донных осадков континентальных водоемов Сибири, эстуарного и морского планктона относительно среднего состава глинистых сланцев.

Новосибирское водохранилище. На графике относительного обогащения планктона и донных осадков по оси абсцисс химические элементы ранжированы по мере убывания их коэффициентов EF в зоопланктоне (рис.6). В наибольшей степени планктон обогащен

фосфором ($EF > 100$), в меньшей степени – Zn, Ca, Cu, Hg, Br, Sb, Cd ($EF \approx 10-100$). Невысокие значения коэффициентов обогащения ($EF \approx 1-10$) выявлены для Sr, Ba, Mg, Na, Cr, Ni, Mo, Mn, Pb, Sn, As. Отметим хорошую сходимость EF между собой и близость к единице для малоподвижных элементов-гидролизатов, включая РЗЭ и Th в планктоне и донных осадках. В целом значения коэффициентов обогащения планктона Новосибирского водохранилища химическими элементами невысокие – EF варьируют в пределах 10-100, что обычно характерно для фоновых водоемов.



Рис. 6. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в зоопланктоне и донных осадках нижнего участка Новосибирского водохранилища (ст. и 37). 1 – планктон; 2 – донные осадки. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев (shale).

Планктон Новосибирского водохранилища имеет свои специфические особенности элементного состава в сравнении с таковым донных осадков, что выражается в его обогащении щелочными, щелочно-земельными и халькофильными элементами. Это обусловлено, вероятно, формами нахождения химических элементов в неорганической подсистеме воды водохранилища, полученными расчетным путем с использованием программного комплекса WATERQ4F.

Кальций, магний, барий и стронций преобладают в воде Новосибирского водохранилища в виде акватированных ионов ($Ca^{2+} \approx 95-96\%$, $Mg^{2+} \approx 96\%$, $Ba^{2+} \approx 95\%$, $Sr^{2+} \approx 96\%$), менее 4% – в сульфатных ($CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $BaSO_4^0$, $SrSO_4^0$), гидрокарбонатных ($CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $BaHCO_3^+$, $SrHCO_3^+$) и карбонатных комплексах ($CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $BaCO_3^0$, $SrCO_3^0$).

Цинк в основном находится в ионной форме ($Zn^{2+} \approx 25-33\%$), нейтральных и анионных карбонатных комплексах ($ZnCO_3^0 \approx 43-46\%$, $Zn(CO_3)_2^{2-} \approx 9-14\%$). На долю остальных форм ($Zn(OH)_2$, $ZnHCO_3^+$, $ZnOH^+$, $ZnSO_4^0$) приходится < 7%.

Кадмий присутствует преимущественно в наиболее биодоступной ионной форме ($Cd^{2+} \approx 91-93\%$). Доля гидрокарбонатных и сульфатных комплексов составляет ≈ 4 и 2%, соответственно, а остальных комплексов < 1%.

Свинец и никель преобладают в карбонатных формах ($PbCO_3^0 \approx 87\%$, $NiCO_3^0 \approx 96\%$), а доли свободных ионных, гидрокарбонатных, гидроксидных и сульфатных форм существенно ниже.

Медь находится преимущественно в гидроксидных ($Cu(OH)_2^0 \approx 87-89\%$) и карбонатных ($CuCO_3^0 \approx 9-11\%$) комплексах. Гидрокарбонатные ($CuHCO_3^+$), сульфатные ($CuSO_4^0$) и ионные (Cu^{2+}) формы меди составляют менее 1%.

Железо присутствует в гидроксидных комплексах Fe (III): $Fe(OH)_3^0$ (83-84%), $Fe(OH)_4^-$ (9-11%), $Fe(OH)_2^+$ (4-6%).

Пресноводное озеро Кирек (Западная Сибирь, 56° 10' 93" с.ш., 84° 22' 94" в.д.). Наиболее высокие коэффициенты обогащения планктона, на уровне 4 десятичных порядков ($EF \approx 10000$), характерны для биогенных элементов Р и Вг. На уровне 3-2 десятичных порядков ($EF \approx 1000-100$ раз) планктон обогащен щелочными и щелочно-земельными элементами – Na, K, Ca, Mg, Sr и группой халькофильных элементов – Zn, Pb, Cd, Cu, As (рис. 7). На уровне 2-1 десятичных порядков ($EF \approx 100-10$ раз) планктон обогащен металлами группы железа Mn, Fe, Cr, Co, Ni.

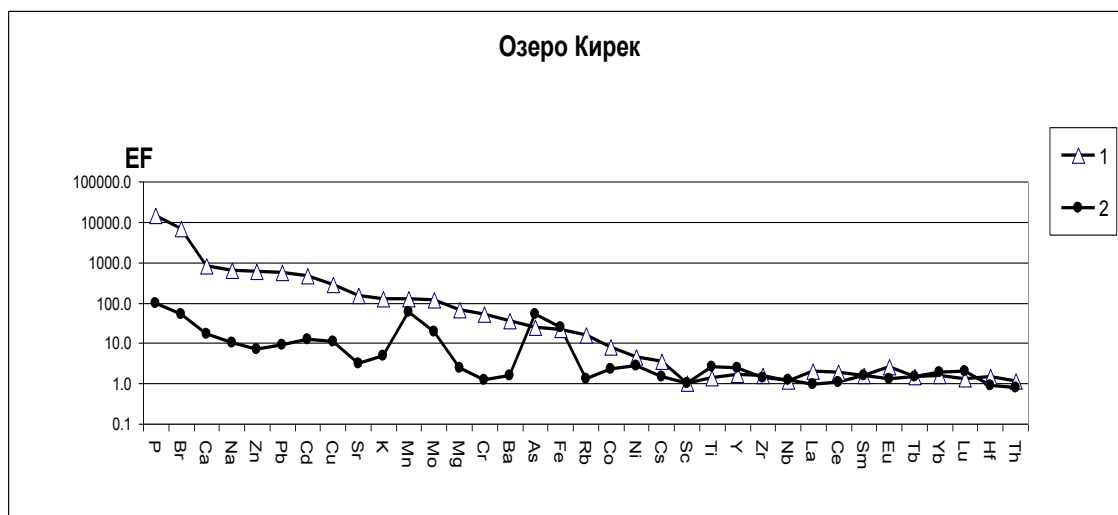


Рис. 7. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в зоопланктоне и сапропеле пресноводного оз. Кирек (1 – планктон; 2 – сапропель). Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев.

Химические элементы, которыми обогащено живое вещество, находятся в озерной воде преимущественно в биодоступных формах (расчеты выполнены с использованием программного комплекса WATERQ4F).

Кальций, магний, барий и стронций присутствуют в воде оз. Кирек в виде аква-ионов, в небольшом количестве – в гидрокарбонатных (CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+ , BaHCO_3^+ , SrHCO_3^+ , менее 1.5%), нейтральных карбонатных (CaCO_3^0 , MgCO_3^0 , BaCO_3^0 , SrCO_3^0 , менее 0.67%) и сульфатных (CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , BaSO_4^0 , SrSO_4^0 , менее 0.39%) комплексах.

Цинк преимущественно находится в аква-ионной форме ($\text{Zn}^{2+} \approx 43\%$) и нейтральных карбонатных комплексах ($\text{ZnCO}_3^0 \approx 38\%$). Доля гидрокарбонатных и анионных карбонатных комплексов составляет около 6%. На долю остальных форм (Zn(OH)_2 , ZnOH^+ , ZnSO_4^0) приходится менее 4%.

Кадмий превалирует в виде гидратированных ионов ($\text{Cd}^{2+} \approx 94\%$). Доля гидрокарбонатных и хлоридных комплексов составляет 3.5 и 1.46%, соответственно, а остальных – <1%.

Свинец преобладает в карбонатной форме ($\text{PbCO}_3^0 \approx 94\%$), а доли аква-ионных, гидрокарбонатных и гидроксидных форм существенно ниже.

Медь представлена в виде гидроксидных ($\text{Cu(OH)}_2 \approx 85\%$) и карбонатных ($\text{CuCO}_3^0 \approx 13\%$) комплексов. Гидрокарбонатные (CuHCO_3^+), аква-ионные (Cu^{2+}), катионные гидроксидные (CuOH^+) и анионные гидроксидные ($\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$) формы меди составляют менее 1%.

Железо и алюминий присутствуют в гидроксидных комплексах.

В малых бессточных озерах на границе раздела «вода-атмосфера» происходит существенное обогащение озерного планктона группой подвижных (биодоступных) халькофильных элементов, выпадающих в составе аэрозолей. Согласно данным (Гавшин и

др., 2003, 2005) эта группа «летучих» элементов обогащает также верхние горизонты верховых торфяников сибирского региона.

Высокоминерализованные (соляные) озера Алтайского края. Изучены особенности обогащения галофильного мезопланктона (*Artemia sp.*) соляных озер – Большое Яровое, Малое Яровое и Кудундинское. Специальный интерес представляют рассчитанные коэффициенты обогащения мезопланктона техногенного-трансформированного оз. Большое Яровое (табл.1).

Таблица 1

Элементный состав галофильного зоопланктона (*Artemia sp.*) и донных осадков (мг/кг, % сухой массы) оз. Большое Яровое и коэффициенты обогащения (EF)

Зона	Загрязненная	Условно-фоновая		Глин. сл. Li.Y.H. (1991)	Коэффициенты обогащения EF		
Станция	ст. 3	ст.1	ст.1		ст. 3	ст.1	ст.1
Объект	<i>Artemia sp.</i>	<i>Artemia sp.</i>	осадок		<i>Artemia sp.</i>	<i>Artemia sp.</i>	осадок
Hg	2.3	0.46	0.01	0.01	1208	203	3
Br	98	80	18	20	69	42	2.8
Na, %	2.05	4.8	1.6	0.96	30	46	5
Mn, %	0.163	0.055	0.035	0.085	27	6.2	1.3
Cd	1.1	0.55	0.07	0.3	27	12	0.8
Sb	2.1	1.68	2.5	1.5	23	11	5.2
Ca, %	1.12	0.42	1	1.6	9.8	2.6	1.9
Zn	43	44	67	95	6.6	4.5	2.2
K, %	0.98	0.84	1	2.66	5.2	3.1	1.2
Sr	93	46	200	300	5.2	1.5	2
As	3.6	3.5	6	13	3.9	2.5	1.4
Ni	16.8	14	25	68	3.5	2	1.1
Cu	11.2	12.5	22	45	3.5	2.8	1.5
Co	3.4	3.65	12	19	2.5	1.9	1.9
Cr	8.5	7.6	52	90	1.4	0.92	1.8
Cs	0.5	0.83	6.5	5	1.3	1.6	4
Ba	50	50	290	580	1.2	0.86	1.5
Rb	11	11.2	60	140	1.1	0.79	1.3
Mo	0.2	0.28	2	2.6	1	1	2.4
Fe, %	0.338	0.385	1.18	4.72	1	0.81	0.77
Pb	1.6	1.9	11	20	1	0.62	1.7
Ti, %	0.028	0.042	0.2	0.46	0.86	0.84	1.5
V	5.6	9	25	130	0.61	0.68	0.60
Sc	0.92	1.31	4.2	13	1	1	1
Ga	1.1	1.4	8	19	0.83	0.73	1.3
Y	1.7	2.3	13	26	0.91	0.85	1.5
Zr	18	17.7	160	160	1.5	1.1	3.1
Nb	0.85	1.12	4	11	1.1	1	1.1
La	2.2	2.8	13	32	0.98	0.86	1.3
Ce	4.8	6.18	32	73	0.92	0.83	1.4
Nd	2.1	3.65	12	31	0.95	1.1	1.2
Sm	0.42	0.56	2.4	5.7	1	0.97	1.3
Eu	0.106	0.12	0.75	1.2	1.2	1	1.9
Tb	0.10	0.76	0.3	0.85	1.6	0.8	1.1
Yb	0.28	0.28	1.57	3.1	1.3	0.89	1.6
Lu	0.04	0.034	0.26	0.48	1.2	0.69	1.7
Hf	0.56	0.42	4	4.6	1.7	0.9	2.7
Ta	0.08	0.112	0.6	0.8	1.5	1.4	2.3
Th	0.73	0.98	3	12	0.85	0.81	0.77

Не только абсолютные концентрации тяжелых металлов в галофильном планктоне оз. Большое Яровое, но и коэффициенты обогащения сохраняют повышенные значения в зоне воздействия ртутьсодержащих отходов комбината «Алтайхимпром» (ст. 3), тогда как донные осадки проявляют в этом случае нечувствительность (рис.8). Это доказывает, что

опробование планктона более информативно для оценки текущего загрязнения водной среды, чем опробование донных осадков.

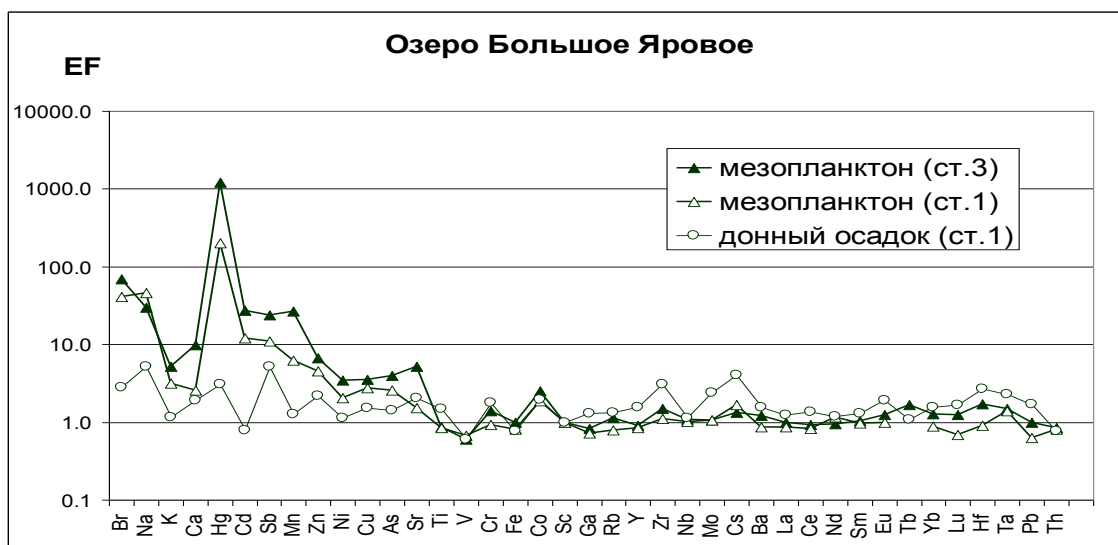


Рис. 8. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в мезопланктоне и донных осадках оз. Большое Яровое. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев.

Расчетным путем с использованием программных комплексов «Селектор-С» и WATERQ4F получены формы нахождения химических элементов в высокоминерализованных водах (рапа) исследованных соляных озер (Большое и Малое Яровые, Кулундинское). Показано, что накопление в планктоне потенциальных экотоксикантов (Hg, Cd, Zn, Cu) связано с тем, что в условиях соляных озер господствующими формами их нахождения являются биодоступные хлоридные комплексы и свободные аква-ионы.

Кальций и магний преобладает в рапе озер в виде акватированных ионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}), в небольшом количестве до 10% – в сульфатных комплексах (CaSO_4^0 , MgSO_4^0) и гидрокарбонатных (CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+) комплексах (менее 1%).

Натрий и калий в основном находятся в виде аква-ионов (Na^+ , K^+) и менее 1% составляют сульфатные комплексы (NaSO_4^- , KSO_4^-).

Барий существует преимущественно в виде сульфатных комплексов (BaSO_4^0) и ионов (Ba^{2+}), а концентрации гидрокарбонатных (BaHCO_3^+) и карбонатных (BaCO_3^0) комплексов существенно ниже.

Стронций находится в ионной форме (Sr^{2+}), но при изменении значений pH от нейтральных до слабощелочных ($7.1 \rightarrow 7.28 \rightarrow 8.13$) в ряду Малое Яровое – Большое Яровое – Кулундинское доля свободной ионной формы Sr^{2+} снижается с 92 до 65%. Сульфатные (SrSO_4^0), карбонатные (SrCO_3^0) и гидрокарбонатные (SrHCO_3^+) комплексы, в сумме, составляют менее 5%.

Цинк существует преимущественно в хлоридных комплексах (ZnCl_2^0 , ZnCl_3^- , ZnCl^+) и в виде свободных ионов (Zn^{2+}). Сульфатные (ZnSO_4^0), гидрокарбонатные (ZnHCO_3^+) и карбонатные (ZnCO_3^0) формы представлены в меньшей степени. В слабощелочных водах Кулундинского озера появляются еще и гидроксидные комплексы (ZnOH^+ , Zn(OH)_2).

Кадмий находится в основном в хлоридных комплексах (CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdCl^+). Концентрации аква-ионов (Cd^{2+}) и сульфатных комплексов (CdSO_4^0) незначительны.

Медь преимущественно находится в карбонатных (CuCO_3^0), гидроксидных (Cu(OH)_2^0) и хлоридных (CuCl^+ , CuCl_2^0) комплексах. Гидрокарбонатные (CuHCO_3^+), сульфатные (CuSO_4^0) и ионные (Cu^{2+}) формы меди составляют менее 5%. При смене физико-химических параметров водной среды происходит перегруппировка основных форм.

Например, при сдвиге pH в щелочную область (Малое Яровое – Большое Яровое – Кулундинское), доля карбонатных (CuCO_3^0) и гидроксидных ($\text{Cu}(\text{OH})_2^0$) форм увеличивается с 19 до 41% и с 7.2 до 51%, соответственно, а доля хлоридных комплексов снижается.

Железо присутствует, главным образом, в гидроксидных комплексах Fe (III): $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. При изменении pH в области 7.1→7.28→8.13 (Малое Яровое – Большое Яровое – Кулундинское) доля $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ снижается с 50 до 8.5%, а $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ увеличивается с 49 до 78% и с 0.5 до 13%, соответственно.

Ртуть. Неорганические формы ртути в рапе представлены хлоридными комплексами ($\text{HgCl}_4^{2-} \approx 92-96\%$, $\text{HgCl}_3^- \approx 2.7-5.9\%$, $\text{HgCl}_2^0 \approx 0.25-2.5\%$), которые обуславливают повышенную ее биодоступность для мезопланктона *Artemia sp.*

Белое море. Исследованы особенности обогащения химическими элементами зоопланктона трех крупных заливов Белого моря – Кандалакшского (ст. 3а, зольность планктона 28%), Двинского (ст. 78, зольность – 20%), Онежского залива (ст. 23, зольность – 25%), а также сестона Онежского залива (ст.9, зольность – 53%). При расчете коэффициентов EF в зоопланктоне Кандалакшского, Двинского и Онежского заливов применен следующий подход:

- получены EF-коэффициенты для зоопланктона в его естественном состоянии, т.е. содержащем некоторую долю терригенной примеси за счет фильтрационного типа питания (*);
- получены EF-коэффициенты для этих же проб зоопланктона с вычетом из концентрации каждого элемента его терригенной доли (**).

При сравнительном анализе коэффициентов EF в зоопланктоне Кандалакшского залива, содержащем примесь терригенной компоненты (*) с таковыми в образцах без примеси (**) видно (рис. 9), что существенных различий в EF-коэффициентах практически нет, в том числе по группе РЗЭ. На основании этого делается вывод, что зоопланктон глубоких открытых частей Белого моря почти не содержит в себе терригенной примеси, доля которой в глубинных слоях значительно меньше по сравнению с органической взвесью (детрит). Другими словами, незначительные различия коэффициентов EF по группе РЗЭ свидетельствуют о «чистоте» планктонных проб, отобранных в Кандалакшском заливе.

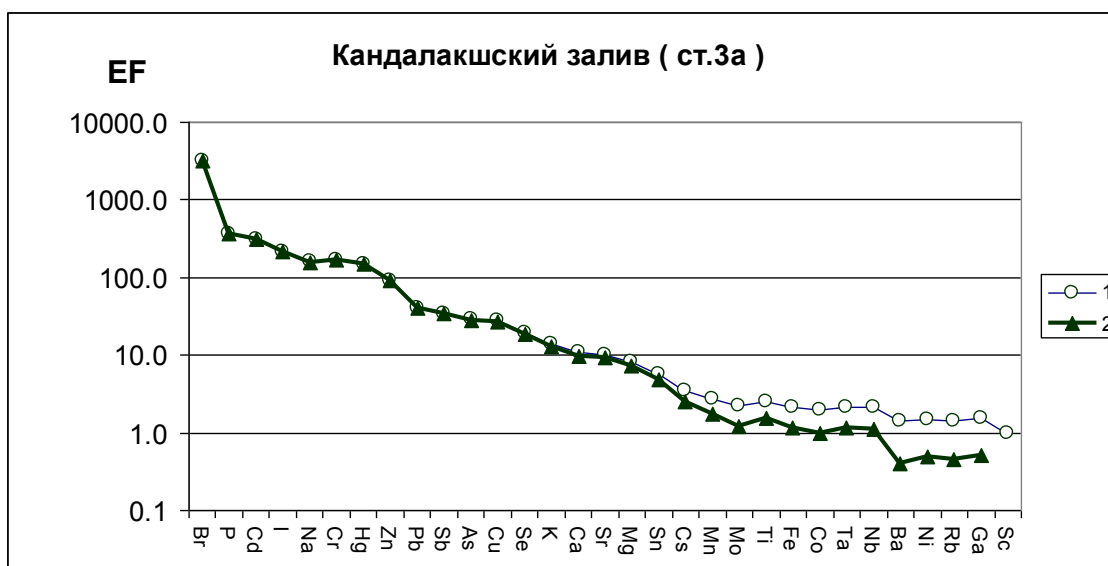


Рис.9. Ранжирование химических элементов по значениям EF в зоопланктоне Кандалакшского залива Белого моря. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев. 1 – EF в планктоне с включенной долей терригенной примеси (*); 2 – EF за вычетом терригенной примеси (**).

Показательно сравнение коэффициентов обогащения зоопланктона глубоководного Кандалакшского залива и таковых сестона мелководного Онежского залива (ст.9), в котором наиболее выражено влияние материкового стока. В образце сестона отмечается существенная доля терригенной примеси, о чем свидетельствуют довольно высокая зольность образца (53%). Наблюдаются значительные различия (в пределах 1 порядка) в значениях коэффициентов обогащения сестона элементами-индикаторами глинистой компоненты минеральной взвеси (Sc, Al, Ti, PЗЭ и Ta, Th) в образцах с включенной долей терригенной примеси и без нее (рис. 10, 1 и 2 соответственно).

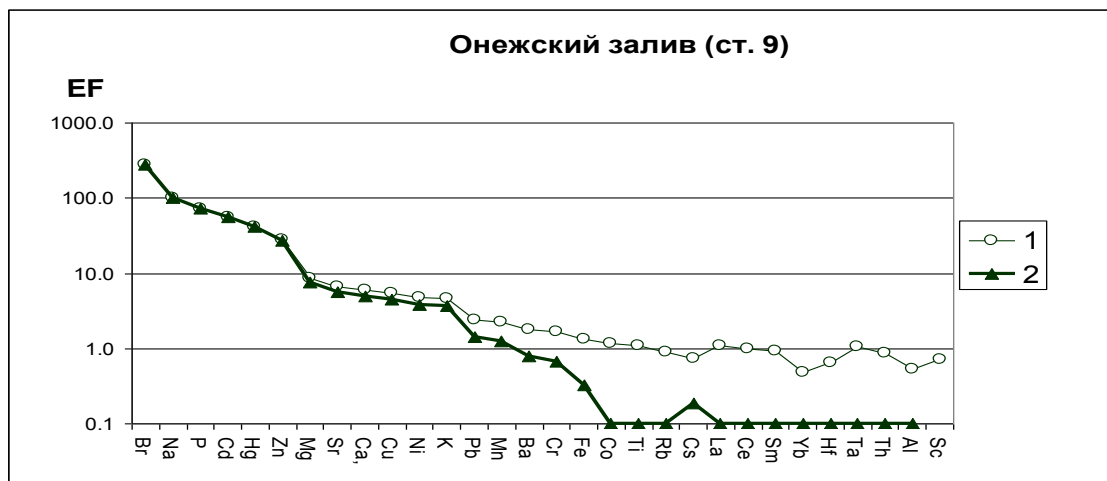


Рис. 10. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в сестоне (зольность 53%) эстуарной зоны Онежского залива. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев (shale). 1 – EF в сестоне с включенной долей терригенной примеси; 2 – EF в сестоне за вычетом терригенной примеси

Рассчитано долевое распределение форм нахождения химических элементов в пресной воде р. Онега и соленой Онежского залива Белого моря.

Кальций и магний преобладают в водах р. Онеги и Белого моря в виде аква-ионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}), в небольшом количестве до 10% – в сульфатных комплексах (CaSO_4^0 , MgSO_4^0) и гидрокарбонатных (CaHCO_3^+ , MgHCO_3^+) комплексах (< 2%).

Натрий и калий в основном находятся в виде аква-ионов (Na^+ , K^+) и менее 1% составляют сульфатные (NaSO_4^- , KSO_4^-) и гидрокарбонатные (для натрия) комплексы.

Барий и стронций существуют преимущественно в виде аква-ионов (для вод р. Онеги – $\text{Ba}^{2+} \approx 90\%$, $\text{Sr}^{+2} \approx 95\%$; для вод Белого моря – $\text{Ba}^{2+} \approx 82\%$, $\text{Sr}^{+2} \approx 93\%$) и сульфатных комплексов (для вод р. Онеги – $\text{Ba}^{2+} \approx 9.0\%$, $\text{Sr}^{+2} \approx 3.5\%$, для вод Белого моря – $\text{BaSO}_4^0 \approx 16\%$, $\text{SrSO}_4^0 \approx 6.5\%$), а концентрации гидрокарбонатных и карбонатных комплексов существенно ниже (< 1%).

Цинк в водах р. Онеги преобладает в наиболее биодоступной аква-ионной форме ($\text{Zn}^{2+} \approx 77\%$). Также существенна роль гидрокарбонатных ($\text{ZnHCO}_3^+ \approx 12\%$) и сульфатных комплексов ($\text{ZnSO}_4^0 \approx 3.4\%$). А в водах Белого моря при изменении солевого состава и повышении pH наблюдается и изменение в составе химических форм элемента. Так цинк присутствует в аква-ионной форме ($\text{Zn}^{2+} \approx 62\%$) и карбонатных комплексах ($\text{ZnCO}_3^0 \approx 17\%$). На долю остальных форм (ZnSO_4^0 , Zn(OH)_2 , ZnHCO_3^+ , ZnOH^+ , ZnCl^+) приходится менее 5%.

Кадмий в р. Онеге преобладает в виде аква-ионов ($\text{Cd}^{2+} \approx 90\%$), с небольшим содержанием сульфатных ($\text{CdSO}_4^0 \approx 5.0\%$) и гидрокарбонатных ($\text{CdHCO}_3^+ \approx 3.6\%$) комплексов. Совсем другое распределение по формам кадмия наблюдается для Белого моря, где существенно повышается солёность воды. Так кадмий находится в основном в хлоридных комплексах ($\text{CdCl}^+ \approx 52\%$, $\text{CdCl}_2^0 \approx 4\%$). Доля аква-ионов составляет $\approx 38\%$, а сульфатных комплексов $\approx 4\%$.

Медь в пресных водах р. Онеги находится в карбонатных ($\text{CuCO}_3^0 \approx 43\%$), гидроксидных ($\text{Cu(OH)}_2^0 \approx 26\%$), аква-ионных ($\text{Cu}^{2+} \approx 18\%$) и гидрокарбонатных ($\text{CuHCO}_3^+ \approx 11\%$) комплексах. При повышении значений pH от 6.98 (р. Онега) до 8.04 в Онежском заливе Белого моря снижается доля аква-ионов, гидрокарбонатных комплексов, а повышается – карбонатных и гидроксидных. В Онежском заливе медь находится в виде гидроксидных форм – ($\text{Cu(OH)}_2^0 \approx 93\%$) с небольшим содержанием карбонатных ($\text{CuCO}_3^0 \approx 5.8\%$) комплексов. Гидрокарбонатные (CuHCO_3^+), сульфатные (CuSO_4^0), аква-ионные (Cu^{2+}), гидроксидные (CuOH^+) и хлоридные (CuCl^+) формы меди составляют менее 1%.

Свинец в водах р. Онеги и Онежского залива преобладает в карбонатных формах ($\text{PbCO}_3^0 \approx 78\%$ и 87% соответственно), а доли аква-ионных, гидрокарбонатных, гидроксидных и сульфатных форм существенно ниже.

Железо присутствует в водах реки и залива, главным образом, в гидроксидных комплексах Fe (III): Fe(OH)_3^0 , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_4^- . При изменении pH от 6.98 (р. Онега) → 8.04 (Онежский залив) доля Fe(OH)_2^+ снижается с 53.57 до 12.54%, а Fe(OH)_3^0 и Fe(OH)_4^- увеличивается с 46.07 до 81.69% и с 0.33 до 5.77%, соответственно.

В целом, при повышении pH и солёности вод в Онежском заливе по сравнению с водами р. Онеги происходит и изменение химических форм микроэлементов, что особенно ярко выражено у Cd и Cu. Кадмий в неорганической подсистеме речной воды мигрирует преимущественно в виде гидратированных ионов (аква-ионы), а в более солёных водах эстуарной зоны значительно повышается доля хлоридных комплексов на фоне еще достаточно высокой доли аква-ионов. Медь мигрирует в водах р. Онеги преимущественно в карбонатных формах, а в солёных водах Онежского залива резко возрастает доля гидроксидных форм. Изменение долевого соотношения форм других элементов при прохождении градиента солёности вод выражено не так контрастно.

Зоопланктон Онежского залива (ст. 23, зольность – 25%) обогащён халькофильными элементами Cd, Zn, Pb, Cu, что связано с их биодоступными формами нахождения. Вполне вероятно, что обогащение планктона этими элементами обусловлено и влиянием антропогенного фактора в регионе согласно данным (Пшеничный, Рыбалко, 2002 и др.).

Выявлены **общие закономерности обогащения континентального и морского планктона** на основе сравнительного анализа их EF- коэффициентов (рис. 11):



Рис. 11. Сравнение коэффициентов обогащения (EF) пресноводного планктона водоемов Сибири и планктона Белого моря. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев.

- в большей степени планктон обогащен халькофильными элементами Hg, Cd, Pb, Sb, Zn, находящимися в водном растворе преимущественно в подвижных (биодоступных) формах, что подтверждают рассчитанные формы их нахождения;
- на втором месте по значениям коэффициентов ЕФ стоит группа щелочных и щелочно-земельных элементов, формирующих солевой состав воды Mg, Na, K, Ca, Ba;
- в меньшей степени планктон обогащен переходными металлами с переменной валентностью – Mn, Mo, Cr, Co;
- «консервативные элементы» (редкие, РЗЭ) почти не накапливаются в планктоне (ЕФ-коэффициенты близки к 1).

2. Планктон континентальных водоемов Сибири и Белого моря насыщается химическими элементами до концентраций, уступающих кларковым значениям в литосфере не более, чем на 1–2 порядка. Пресноводный континентальный планктон существенно отличается от морского и океанического по содержаниям типичных талассофильных элементов Li, Na, Br и I.

Возможности современных методов аналитики, реализованные в Институте геологии и минералогии СО РАН и достигнутый предел обнаружения, позволили на количественном уровне изучить элементный состав пресноводного и галофильного планктона водоемов Сибири, эстуария р. Онеги и Белого моря. Зольность проанализированных образцов планктона варьирует в довольно широком диапазоне – 7–34% (табл. 2), что косвенно указывает на их различный вещественный состав. По такому характеристическому параметру, как малая зольность планктонной пробы, априори можно предположить, что образец планктона представлен бесскелетными формами организмов. Относительно высокая зольность отдельных планктонных проб может свидетельствовать как о наличии в пробе скелетных форм организмов, раковины или хитиновые оболочки которых сложены конституционными (биогенными) элементами, так и о присутствии в пробе какого-то количества солей морской воды (или рапы) или незначительной примеси терригенной компоненты, захваченной зоопланктоном в процессе безвыборочной фильтрации воды.

Таблица 2. Средняя (X) зольность сухого вещества зоопланктона опробованных водоемов, погрешности определения средних ($x_{0.05}$), количество проб (n)

Водоем (доминирующие виды)	n	Пределы колебания зольности	$X \pm x_{0.05}$
Пресноводный зоопланктон			
Иркутское водохранилище (<i>Cyclops kolensis</i> , <i>Bosmina longirostris</i>)	14	7 – 18	11.1 ± 1.03
Братское водохранилище (<i>Daphnia galeata</i> , <i>Mesocyclops leuckarti</i>)	22	14 – 29	21.8 ± 0.78
Новосибирское водохранилище (<i>Daphnia longispina</i> , <i>Daphnia cucullata</i>)	28	9 – 34	20.2 ± 3.1
Морской зоопланктон			
Белое море (<i>Oithona similis</i> <i>Parafavella denticulate</i>)	16	20 – 29	24.2 ± 1.5

Новосибирское водохранилище. Наиболее представительный по вещественному составу планктонный материал получен по Новосибирскому водохранилищу за время мониторинговых наблюдений 1998-2008 гг. На разных участках водоема и в различные сезоны года отобраны чистые образцы кладоцерного (*Cladocera*) и копеподового (*Copepoda*) зоопланктона, сине-зеленых водорослей (*Cyanophyceae*) и диатомового фитопланктона (*Bacillariophyta*).

С использованием сканирующего электронного микроскопа исследован вещественный состав образцов зоопланктона, цианоцифейного (сине-зеленые) и диатомового фитопланктона Новосибирского водохранилища.

Зоопланктон нижней части водохранилища (ст. 23а) представлен до 77% ветвистоусыми рачками (*Cladocera*), и в частности доминирующим видом *Daphnia longispina*. Хитиновый покров рачков сложен органическим веществом с примесью Р, Са, К и S с относительно большим содержанием Р и Са (Фототаблица 1, фиг.7). В пробе встречаются единичные экземпляры диатомовой водоросли *Aulacoseira granulata*, панцирь которых состоит из аморфного кремнезема (фиг.2). Анализ данных электронного микрофотографирования позволяет сделать вывод, что зольность планктонного образца (12.5 %) в основном обусловлена конституционными элементами Р, Са, К и биогенного кремнезема. Отсутствие в пробе Al и Si обломочных минералов свидетельствует об отсутствии терригенной примеси.

Пробы диатомового фитопланктона нижнего участка Новосибирского водохранилища (Бердский залив, ст. 23) представлены доминирующим видом *Aulacoseira granulata*. Панцирь диатомовых водорослей содержит высокие концентрации биогенного кремнезема, который в целом и определяет довольно высокую зольность пробы – 34%. Образцы цианобактериального фитопланктона (сине-зеленые водоросли *Aphanizomenon flos-aquae*, *Anabaena* sp.) на сканирующем электронном микроскопе выглядят как смесь органического вещества и минеральных фаз (фосфата кальция, сульфата калия и кальция). Зольность пробы (13.2 %) определяется в основном конституционными элементами.

Во всех исследованных образцах планктона Новосибирского водохранилища, в целом, не установлено терригенной примеси (в энерго-дисперсионных спектрах отсутствуют элементы-индикаторы – Al и Si обломочных минералов). В пользу биогенной природы зольного остатка планктонных проб свидетельствует и результаты ИНАА, согласно которым низкие концентрации элементов-гидролизатов в планктоне (РЗЭ и Zr) говорят о крайне малом присутствии минеральной взвеси в живом веществе планктона. Так, в образце зоопланктона Новосибирского водохранилища (ст. 18) содержание La – 2.0 мг/кг в сухой массе, Се – 3.8, Zr – 0.54, в диатомовом фитопланктоне (ст.23) – La – 3.3, Се – 6.6, в цианобактериальном фитопланктоне (сине-зеленые водоросли) – La – 3.5, Се – 7.1, Zr – 1.2 (табл. 3).

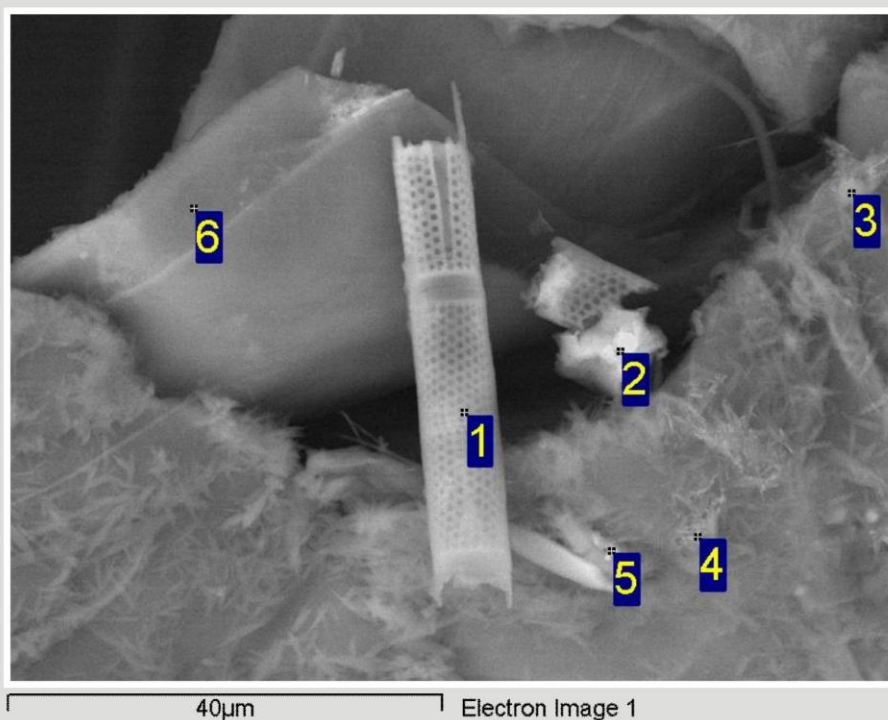
Пресноводные озера. Впервые исследован элементный состав планктона 3-х озер сибирского региона с органогенным типом осадконакопления (табл. 4), в которых планктон выполняет функцию основного сапробиеобразующего материала – оз. Кирек, оз. Очки и оз. Духовое (Восточная Сибирь, 53° 18' с.ш., 108° 53' в.д.).

Зоопланктонный биоценоз оз. Кирек представлен доминирующими видами веслоногих раков (*Copepoda*) – 80% от общей биомассы и ветвистоусых раков (*Cladocera*) – 20% биомассы. Долевое участие отдельных видов: веслоногие раки – *Eudiaptomus graciloides* (48%), *Mesocyclops leuckarti* (32 %), ветвистоусые раки – *Ceriodaphnia quadrangular* (12 %), *Daphnia cucullata* (8%). Результаты сканирования малозольного (10%) образца зоопланктона оз. Кирек свидетельствует, что хитиновый покров копеподовых (*Copepoda*) рачков сложен органическим веществом с примесью Р, Са, S, Cl, К и Na с относительно большим содержанием Р и Са (фототаблица 2, фиг.2 и 3).

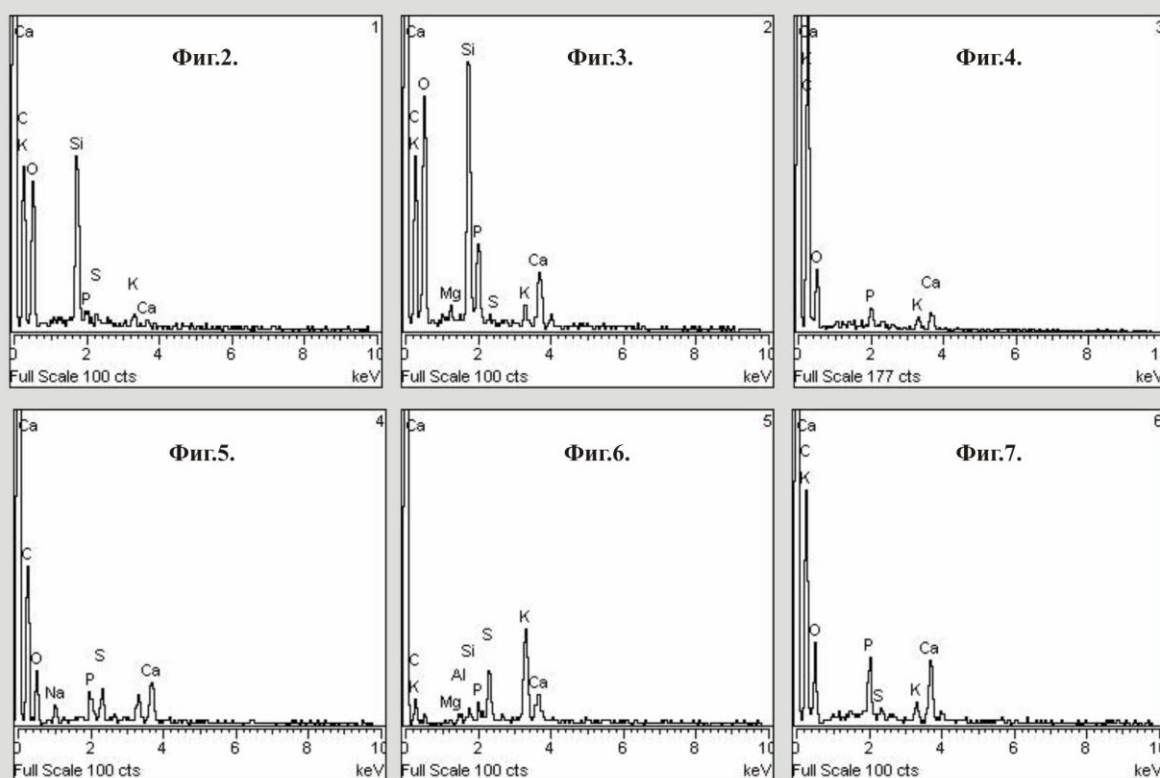
Относительный вклад доминирующих в оз. Очки видов клadoцерного (*Cladocera*) зоопланктона: – *Holopedium gibberum* (81%) и копеподового (*Copepoda*) зоопланктона – *Thermocyclops crassus* (9%).

Относительный вклад доминирующих видов в **фитопланктоне** оз. Духовое – *Synedra berolinensis* (24%), *Aulacoseira granulata* (18%), *Scenedesmus quadricauda* (17%), *Planktolingbya limnetica* (12%). Видовой состав озерного зоопланктона и долевое соотношение видов определены к.б.н. Н.Г. Шевелевой (ЛИН СО РАН), Новосибирского водохранилища – к.б.н. Н.И. Ермолаевой (ИВЭП СО РАН), фитопланктона – к.б.н. Е.Г. Сорокиной (ЛИН СО РАН).

Результаты исследования вещественного состава малозольных образцов озерного планктона методом электронного микрофотографирования подтверждают чистоту отобранных планктонных проб без существенной доли терригенной примеси.



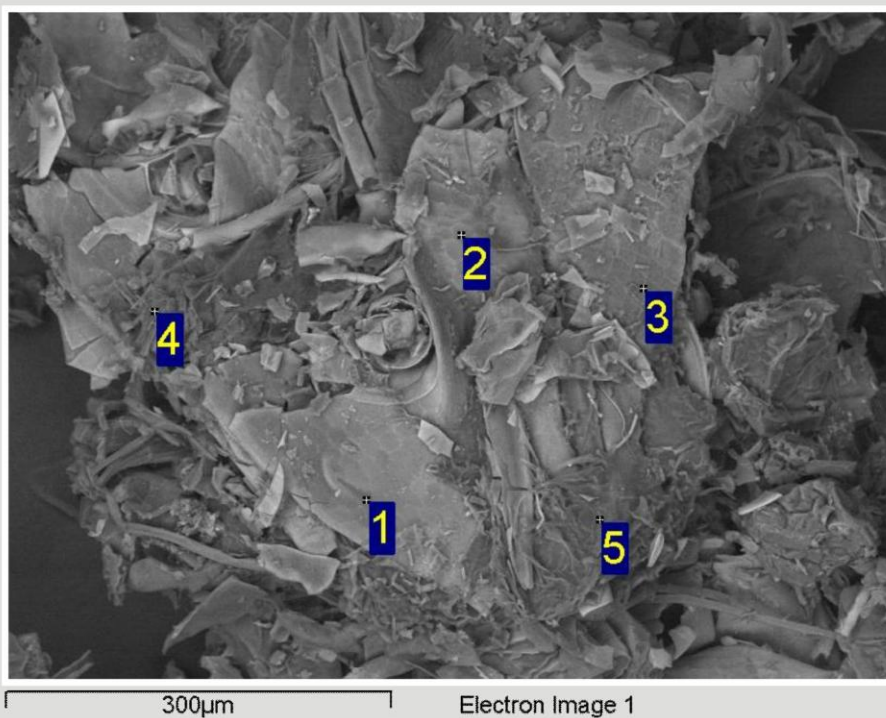
Фиг.1.



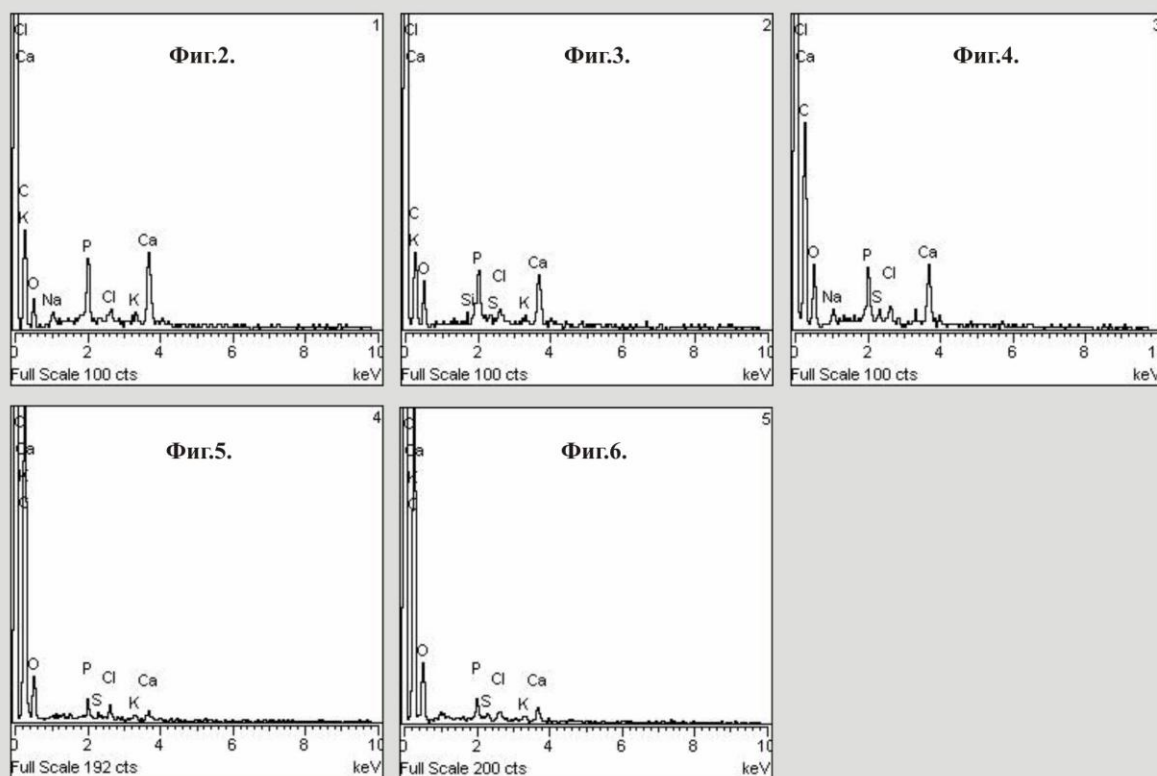
Фиг.1. Микрофотография СЭМ пробы пресноводного клadoцeрного (*Cladocera*) зоопланктона Новосибирского водохранилища (станция 23а, Бердский залив). **Фиг.2.** Энерго-дисперсионный спектр (ЭДС) единично встречающихся на поверхности планктонной пробы экземпляров диатомовой водоросли *Aulacoseira granulata* с высоким содержанием органогенного Si (точка 1). **Фиг.3.** ЭДС фрагмента *Aulacoseira granulata* (точка 2). **Фиг.4.** ЭДС органического вещества пробы с незначительной примесью конституционных элементов P, Ca, K (точка 3). **Фиг.5.** ЭДС органического вещества пробы с примесью P, S, Ca, Na (точка 4). **Фиг.6.** ЭДС органического вещества пробы с примесью P, S, Ca, Mg, K, Na, Al (точка 5). **Фиг.7.** ЭДС органического вещества пробы (точка 6). Зольность пробы (12.5%) обусловлена в целом конституционными элементами живого вещества.

Таблица 3. Элементный состав планктона Новосибирского водохранилища (мкг/г, % сухой массы)

Элемент	Нижний участок водохранилища			Бердский залив		Вода, мкг/л
	зоопланктон	фитопланктон (<i>Cyanophyceae</i>)		зоопланктон	фитопланктон (<i>Bacillariophyta</i>)	
	ст. 18	ст. 16	ст. 23а	ст. 23а	ст. 23	
зольность, %	19.4	13.2	8.3	12.5	34	
Na, %	0.3	0.34	0.24	0.38	0.36	7000
Mg, %	0.19	0.31	0.13	0.19	0.19	4000
Al, %	0.34	0.55	0.06	0.26	0.42	200
P, %	1.58	1.3	1.04	1.55	0.97	–
K, %	0.52	0.91	0.57	0.64	0.72	–
Ca, %	3.52	0.74	1.47	2.07	1.35	22000
Ti, %	0.044	0.0313	0.006	0.019	0.029	–
Mn, %	0.021	0.0175	0.011	0.025	0.017	37
Fe, %	1.6	0.41	0.08	0.19	0.27	223
Li	2.2	3.1	0.47	1.5	1.8	–
Be	0.11	0.19	0.02	0.09	0.16	0.04
Sc	-	1.5	-	0.62	0.86	–
V	6.6	11	1.4	4.9	6.8	2.5
Cr	16	12	5.5	8.0	9.5	0.3
Co	2.5	3.0	0.87	1.8	2.2	0.1
Ni	5.2	15.5	6.1	3.7	4.5	0.9
Cu	40	29	18	16	14	1.5
Zn	134	71	63	76	80	2.9
As	6.3	3	2.4	1	1	2.1
Br	20	36	104	–	–	–
Rb	10.8	11.1	1.8	6.2	10.1	–
Sr	132	30	58	113	61	112
Y	1.5	2.5	0.31	1.2	2.3	–
Zr	0.54	1.2	1.8	–	–	–
Nb	0.57	0.73	0.11	0.28	0.53	–
Mo	1.1	2.0	2.5	0.73	0.58	0.01
Ag	0.039	0.03	0.013	0.048	0.031	–
Cd	0.45	0.5	0.37	0.45	0.25	0.031
Sn	0.75	0.36	0.20	0.27	0.36	–
Sb	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	–
I	2.2	0.4	0.26	–	–	–
Cs	3.0	0.58	0.18	–	–	–
Ba	70	56	47	43	47	28
La	2.0	3.5	0.4	1.8	3.3	–
Ce	3.8	7.1	0.77	3.6	6.6	–
Pr	0.49	0.87	0.09	0.44	0.85	–
Nd	1.72	3.17	0.32	1.6	2.95	–
Sm	0.34	0.62	0.06	0.3	0.06	–
Eu	0.08	0.14	0.016	0.063	0.12	–
Gd	0.39	0.65	0.07	0.32	0.6	–
Dy	0.31	0.51	0.05	0.25	0.46	–
Ho	0.058	0.1	0.011	0.049	0.088	–
Er	0.17	0.28	0.032	0.13	0.24	–
Tm	0.026	0.045	0.005	0.02	0.038	–
Yb	0.16	0.27	0.03	0.13	0.24	–
Lu	0.024	0.038	0.005	0.019	0.034	–
Hf	0.01	0.01.	0.01	0.01	0.01	–
Ta	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	–
Hg	0.073	0.056	0.055	0.021	0.09	0.029
Pb	174	14	47	2.8	5.8	0.27
Th	0.65	1.0	0.1	0.45	0.84	–
U	0.39	0.32	0.077	0.15	0.27	–



Фиг.1.



Фиг.1. Микрофотография сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Leo 1430VP пробы пресноводного копеподового (*Copepoda*) зоопланктона озера Кирек (Западная Сибирь). **Фиг.2.** Энерго-дисперсионный спектр (ЭДС) органического вещества зоопланктонной пробы с примесью P, Ca, Cl, S, K, Na (точка 1). **Фиг.3.** ЭДС органического вещества зоопланктонной пробы с примесью P, Ca, Cl, S, K, Na (точка 2). **Фиг.4.** То же в точке 3. **Фиг.5.** То же в точке 4. **Фиг.6.** То же в точке 5.

Сканирование пробы не выявило присутствия в ней Al, и $Si_{\text{неорг}}$ – элементов-индикаторов терригенной (неорганической) примеси, что дает основание считать, что зольность пробы (10%) обусловлена в целом конституционными элементами живого вещества.

Таблица 4. Элементный состав планктона (мкг/г, % сухой массы) оз. Кирек, оз. Очки, оз. Духовое, оз. Байкал по (Ветров, Кузнецова, 1997) и воды (мкг/л)

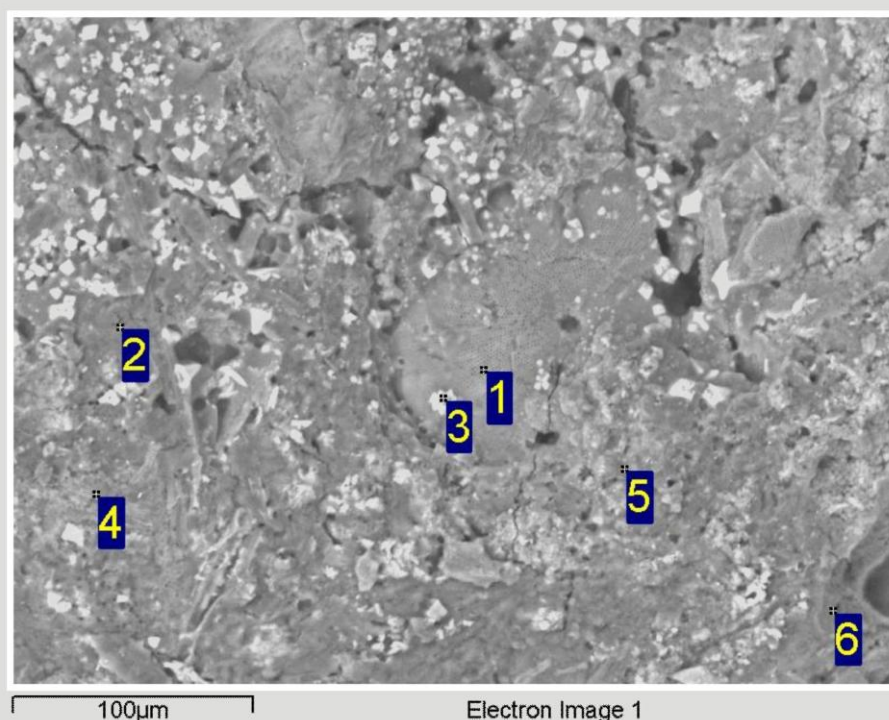
Водоем	оз. Кирек		оз. Очки		оз. Духовое		оз. Байкал	
Объект	зоопланктон	вода	зоопланктон	вода	фитопланктон	вода	зоопланктон	вода
Na, %	1.02	11000	0.646	800	0.38	6950	0.49	–
Mg, %	0.16	4300	0.095	270	0.230	2120	–	–
Al, %	0.03	106	0.097	58	0.28	50	0.008	68
P, %	1.59	67	1.04	20*	0.45	–	–	–
K, %	0.57	2300	325	200	0.64	835	–	–
Ca, %	0.74	20000	0.448	1700	0.88	7200	–	–
Sc	0.021	–	0.16	0.004	–	–	0.2	0.0039
Ti, %	0.0013	3	0.0054	3	0.011	–	–	–
Cr	7.5	2.2	30	1	7	5	4	0.53
Mn, %	0.017	37	0.0072	15	0.026	54	0.002	1.5
Fe, %	0.042	140	0.113	130	0.57	294	0.04	30
Co	0.24	0.2	0.6	0.023	0.05	0.2	0.53	0.047
Ni	0.5	0.8	4	0.083	4.8	0.8	3.7	0.51
Cu	13.8	3.2	12	10	11	2	12	1.1
Zn	80	11	118	10	112	3	130	4.3
As	0.8	0.02	1.2	0.03	1.1	0.6	–	0.3
Se	–	–	0.7	0.006	–	–	2	0.06
Br	220	20	49	20	–	–	100	20
Rb	3.5	1	21	1	6.4	0.27	15	0.34
Sr	58	–	19.6	3	155	80	85	53
Y	0.068	0.015*	0.38	0.015*	1.3	0.01	–	–
Zr	0.1	–	2	–	–	–	–	–
Nb	0.023	–	0.13	–	0.29	–	–	–
Mo	0.48	0.8	0.42	0.1	1.56	0.14	0.4	0.78
Cd	0.22	0.17	1.8	0.05	0.3	0.03	1.2	0.03
Sn	0.28	–	0.42	0.01	4.3	0.01	0.45	0.04
Sb	0.4	–	0.69	0.033	0.46	0.09	0.3	0.17
Cs	0.029	–	0.19	0.015	0.21	–	0.04	0.014
Ba	34	5.1	43	2.9	54	16	45	5.8
La	0.51	–	0.55	0.014	2.24	0.009	0.3	0.07
Ce	0.22	–	0.98	0.026	4.97	0.012	0.7	0.19
Pr	0.057	–	0.077	0.005	0.53	0.002	–	–
Nd	0.081	–	0.45	0.016	1.76	0.006	–	–
Sm	0.014	–	0.1	0.003	0.303	0.001	–	–
Eu	0.005	–	0.018	0.0007	0.066	0.0001	–	0.0034
Gd	0.02	–	0.076	0.002	0.336	0.001	–	–
Tb	0.002	–	0.013	0.0005	0.045	0.0003	–	–
Dy	0.014	–	0.05	0.002	0.24	0.001	–	–
Ho	0.003	–	0.011	0.0005	0.047	0.0003	–	–
Er	0.008	–	0.032	0.001	0.14	0.002	–	–
Tm	0.001	–	0.005	0.0003	0.021	0.0004	–	–
Yb	0.008	–	0.046	0.002	0.13	0.003	–	–
Lu	0.001	–	0.007	0.0003	0.020	0.0004	–	–
Hf	0.011	–	0.028	–	0.05	–	–	–
Hg	0.024	0.024	0.12	0.02	0.04	0.04	0.03	0.005
Pb	17.6	2.1	7.9	2	5.96	1.8	5.3	0.45
Th	0.02	–	0.14	0.01	0.545	–	0.2	0.022
U		–	0.088	0.01	2.5	0.22	0.01	0.4

Эстуарная зона р. Онеги и глубоководные заливы Белого моря. Эстуарии являются областью действия маргинальных фильтров (Лисицын, 1994). Онежский залив мелководный, в вершине залива, куда впадает р. Онега, наиболее выражено влияние материкового стока (Гидрометеорология..., 1991). В пробах (ст. 14, 15, 16, 20, 23) доминировали неритические эвригалинные и эвритермные (тепловодные) виды *Centropages hamatus* *Acartia* spp., характерные для прибрежных районов.

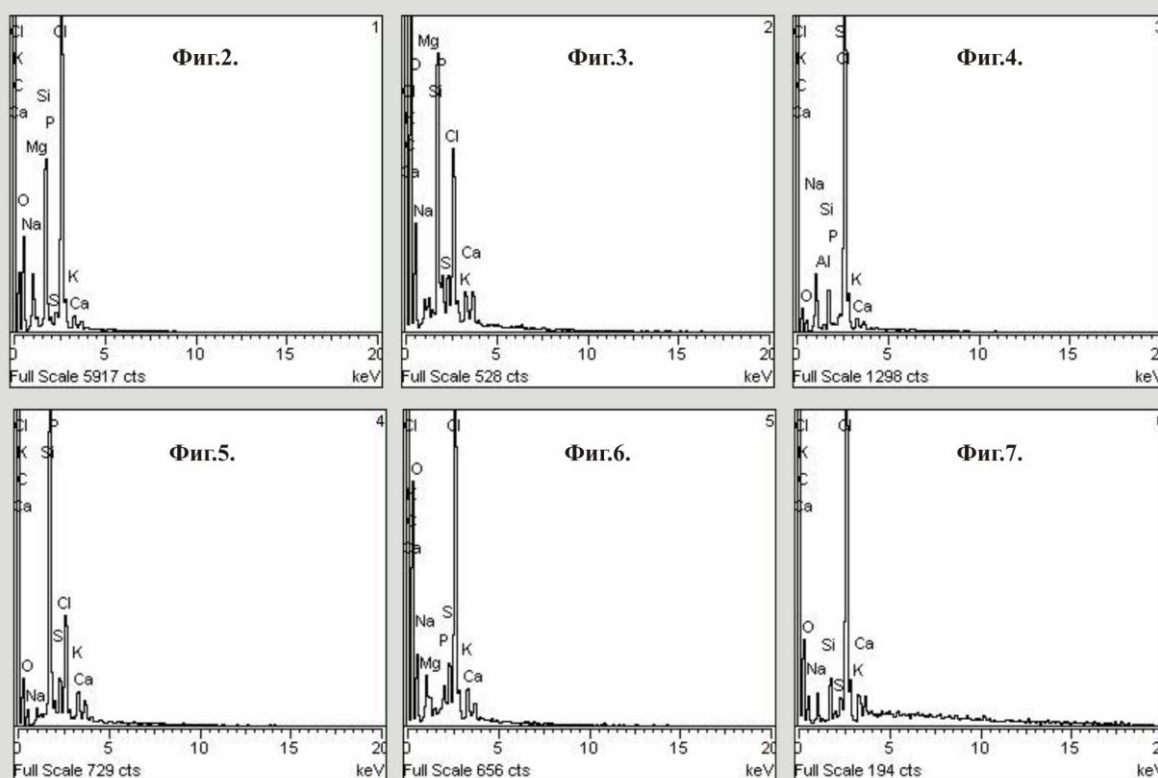
В планктонных образцах глубоководного Кандалакшского залива (ст. 3а) преобладали виды копеподового зоопланктона *Oithona similis*, *Temora longicornis* и *Acartia longiremis*. Относительно высокая зольность пробы (29%) обусловлена, в частности, присутствием в пробе солей морской воды (по методике пробы морского и галофильного озерного планктона не промывались дистиллированной водой, что могло привести к вымыванию сорбированных на поверхности планктонных организмов микроэлементов). По данным СЭМ зольность пробы обусловлена конституционными элементами органического вещества (P, S, Cl, Ca, K) и кристаллами хлорида калия и натрия (фототаблица 3). В табл. 5 представлены впервые полученные данные по 42 элементам в эстуарном и морском зоопланктоне, включая РЗЭ.

Таблица 5. Элементный состав зоопланктона эстуария р. Онега, Белого моря (мкг/г сухой массы или %) и океанического планктона (Li.Y.H.,1991)

	Кандалакшский з-в		Двинский залив		Онежский залив			Li (1991)
Станции	3а	58	76	78	14	15	23	океан
планктон	Белое море				эстуарий р. Онега			
зольн. %	28	20	29	20	22	26	25	–
Na, %	6.3	4.4	6.4	4.4	3.2	5.3	4.4	3.3
K, %	1.3	0.8	1.7	0.9	0.8	0.5	0.7	5.2
Ca, %	0.6	0.4	1.5	1.9	2.5	1.3	1.8	1.4
Ti, %	0.040	0.008	–	0.006	0.0033	0.0016	0.008	0.001
Mn, %	0.008	0.005	0.007	0.005	0.0035	0.0045	0.004	0.002
Fe, %	0.246	0.145	0.16	0.083	0.09	0.1	0.09	0.016
Sc	0.45	0.33	0.26	0.09	0.21	0.2	0.16	0.07
V	3	4	4	4	5.7	5.1	–	3.5
Cr	620	106	59	88	13	3.2	3.7	1.8
Co	0.85	0.49	0.6	1.5	0.67	0.51	0.5	0.43
Ni	3.5	6	3.6	3.2	2.5	2.1	3	1.4
Cu	43	142	33	83	26	25	20	12
Zn	362	366	386	325	260	210	225	39
Ga	1	1	1	1	0.9	0.6	–	0.5
As	13	12	17	7	5.3	3.4	–	15
Se	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	–	0.063
Br	2000	900	1700	1400	1800	2400	1000	440
Rb	7	6	7	3	4.3	3.2	4	1.8
Sr	106	108	129	95	270	170	150	1100
Y	0.1	0.1	1	0.1	0.1	0.1	–	–
Zr	3.6	4.9	4	1.7	5.3	7.2	–	0.7
Nb	0.8	0.5	1	0.2	0.6	0.4	–	–
Mo	0.2	0.3	0.1	0.1	–	–	–	0.39
Cd	3.2	1.7	2.4	2.4	1.7	2	2.4	0.72
Sn	1.2	1.7	3.5	2.9	0.8	0.4	–	0.29
Sb	1.8	3.2	0.8	0.3	1	0.4	–	0.16
I	139	–	70	70	58	86	–	1020
Cs	0.6	0.2	0.1	0.1	0.08	0.09	0.1	0.072
Ba	28	47	7	6	17	18	12	19
La	1.18	0.8	1.2	0.2	0.6	0.5	0.6	0.14
Ce	2.6	1.9	1.9	0.6	1.3	0.8	1.1	0.23
Nd	–	–	1	0.25	–	–	–	–
Sm	0.11	0.16	0.15	0.03	0.07	0.06	0.11	–
Eu	0.034	0.019	0.029	0.012	0.1	0.2	0.025	–
Tb	0.022	0.022	0.016	0.006	0.01	0.008	0.015	–
Yb	0.13	0.09	0.06	0.02	0.05	0.03	0.03	–
Lu	0.014	0.012	0.005	0.002	0.01	0.01	0.005	–
Hf	0.11	0.08	0.07	0.05	0.04	0.08	0.08	–
Ta	0.06	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	–
Hg	0.051	0.029	0.028	0.026	0.1	0.096	0.081	0.03
Pb	28.2	18.7	9.1	10.5	24	3.6	8.2	8.7
Th	0.28	0.2	0.29	0.06	0.12	0.11	0.1	0.1



Фиг.1.



Фиг.1. Микрофотография СЭМ копеподового (*Copepoda*) зоопланктона (*Oithona similis*) Белого моря (станция 76, Кандалакшский залив). Высушенный образец состоит из остатков организмов зоопланктона и закристаллизовавшейся морской воды, представленной кристаллами хлорида калия и натрия. **Фиг.2.** Энергодисперсионный спектр (ЭДС) органического вещества зоопланктонной пробы с примесью P, S, Cl, Na, K, Ca (точка 1). **Фиг.3.** То же в точке 2. **Фиг.4.** ЭДС кристалла хлорида калия и натрия (точка 3). **Фиг.5.** ЭДС органического вещества пробы (точка 4). **Фиг.6.** ЭДС органического вещества пробы (точка 5). Зольность пробы (29%) обусловлена в основном конституционными элементами P, S, Ca, Mg и кристаллами хлорида калия и натрия, образующихся при высушивании образца.

Проведено сравнение среднего состава пресноводного планктона опробованных водоемов Сибири с имеющейся в литературе обобщенной сводкой для океанического планктона (Савенко, 1988). Океанический планктон содержит на порядок выше Li, Br, I и Sn (рис. 12). В пресноводном планктоне концентрации Ti, Al, Y, Sc и РЗЭ (индикаторы присутствия терригенной примеси), выше, чем в морском и океаническом, причем более сильно отличия выражены между пресноводным и океанским планктоном. Это обусловлено, по-видимому, более высокими абсолютными концентрациями терригенной мелкодисперсной взвеси в поверхностных водах континентальных водоемов и краевых морей (Белое море) по сравнению с океаном.



Рис. 12. Средние концентрации химических элементов в пресноводном планктоне водоемов Сибири и океаническом планктоне (Савенко, 1988).

Полученные в континентальном и морском планктоне средние значения концентраций химических элементов дают представление об их распространенности (рис. 12, 13) в живом веществе планктона в зависимости от положения в периодической системе Д.И. Менделеева. Пресноводный континентальный планктон водоемов Сибири и планктон Белого моря насыщаются химическими элементами до концентраций, уступающих кларковым значениям в литосфере, не более, чем на 1-2 порядка (рис. 13). В отличие от косных сред, например, донных осадков опробованных водоемов (рис.5), в которых распространенность РЗЭ подчиняется основным закономерностям глобального распределения химических элементов на Земле (правило Оддо-Гаркинса), для живого вещества планктона, обитателя водной среды, отмечаются свои специфические особенности: средние концентрации отдельных элементов с нечетными номерами Na (11), P (15), Br (35), I (53) заметно выше в планктоне, особенно морском, по сравнению с содержаниями этих же элементов в литосфере. Это в целом подтверждает известные эмпирические обобщения В.И. Вернадского о том, что «...жизнь в биосфере является единственным фактором, нарушающим обычный ход рассеяния химических элементов в земной коре, и для живого вещества, взятого в целом, нет особых биогенных элементов, все элементы им захвачены» (Вернадский, 1980). Большая распространенность химических элементов с нечетными номерами в планктоне, особенно морском, согласуется и с выводами А.П. Виноградова (1935) о том, что геохимическая история многих элементов с нечетными номерами связана с накоплением их в морской воде и,

соответственно в морских организмах: Н (1), В (5), F (9), Na (11), Al (13), Cl (17), К (19), Cu (29), As (33), Br (35), Rb (37), I (53). Новейшие исследования (Никаноров, 2009) также свидетельствуют о том, что в распределении элементов в компонентах пресноводных экосистем (вода, донные отложения, гидробионты) наблюдается отклонение от правила Оддо-Гаркинса. Это обусловлено, с одной стороны, особой геохимической ролью воды, обладающей высокой растворяющей и миграционной способностью и, с другой стороны, влиянием живого вещества, оказывающего огромное воздействие на процессы миграции, накопления и трансформации химических элементов в водных объектах.



Рис. 13. Средние концентрации химических элементов в пресноводном планктоне водоемов Сибири, планктоне Белого моря и кларки литосферы по (Ронов и др., 1990).

3. Поток органического вещества в донных осадках водохранилищ ($5 \text{ мг/см}^2/\text{год}$) малозначимы на фоне потоков терригенного материала ($1000 \text{ мг/см}^2/\text{год}$). В бессточных озерах Сибири скорости накопления органической компоненты ($4\text{--}6 \text{ мг/см}^2/\text{год}$) сопоставимы с поставкой терригенного материала ($1\text{--}6 \text{ мг/см}^2/\text{год}$), что приводит к образованию метровых залежей сапропелей. Прижизненное накопление планктоном химических элементов сказывается на обогащении сапропелей биогенными элементами P, Zn, Br (вклад 95–70 %). Для щелочных, щелочно-земельных элементов и металлов доля биогенного вклада снижается до 55–20 %.

Планктонный детрит, как известно, служит источником органического вещества (ОВ) как в современных, так и древних осадках. Так, ОВ высокоуглеродистой «черносланцевой» верхнеюрской–нижнемеловой баженовской свиты Западно-Сибирского морского палеобассейна складывается почти исключительно сапропелевым планктоногенным материалом (Сверчков, 1958; Конторович и др., 1967, 1971, 1998; Ушатинский, 1979, Филина и др., 1984; Занин и др., 2008). Согласно данным (Конторович, 1967; Конторович и др., 1971) содержание биогенного кремнистого и углеродистого (планктонно- и бактериогенного) материала в разрезах баженовской свиты в центральной части бассейна превышает 50%. В вещественном составе отложений куонамского палеобассейна (морские сильнобитуминозные отложения нижнего-среднего кембрия), по данным Ф.Г.

Гурари и др. (1984), преобладает, как и в баженовской свите, планктоногенное коллоальгинитовое ОВ.

По сравнению с нормальными осадочными породами, не обогащенными ОВ, в планктоногенных отложениях нефтематеринской баженовской свиты (Третьяков, Гавшин, 1984; Гавшин, Бобров, 1982), а также черных сланцах (Краускопф, 1959; Поплавко и др., 1978; Юдович, Кетрис, 1990, 1994) отмечены существенно более высокие концентрации химических элементов. Вопрос о возможных механизмах обогащения древних осадочных пород микроэлементами – за счет прижизненного их накопления планктоном или постмортального сорбционного обогащения планктонного детрита, а также долевого соотношения этих механизмов – до сих пор является предметом научной дискуссии. Применяя метод актуализма, закономерности обогащения микроэлементами современных планктоногенных осадков (сапропели) можно с некоторым приближением использовать для объяснения повышенных содержаний многих элементов-примесей в древних осадочных образованиях (черные сланцы, например).

Величина зольности сухого вещества планктона и озерного сапропеля позволяет произвести приближенную оценку прямого вклада микроэлементов через «планктонный канал» в озерный осадок, если принять за основу «модель прямого унаследования» по (Юдович, Кетрис, 1990). При этом предполагается, что химический элемент, поглощенный планктоном, не теряется (не выщелачивается) при отмирании планктона и при этом в нем сохраняется соотношение зольности (т.е. минеральной компоненты) и ОВ планктона. Все эти допущения вполне применимы к условиям мелководных континентальных озер с небольшими глубинами, где планктонный детрит достигает дна за короткое время, не успевая существенно изменить свой микроэлементный состав.

В качестве эталона терригенной взвеси, осаждающейся на дно водоемов, взят глинистый сланец (shale) из сводки Li Yu.H. (1991), в котором наиболее достоверно определены содержания 77 химических элементов. Принято допущение, что зольность глинистого сланца близка к 100%, т.е. что это чисто минеральное вещество без ОВ.

Проведены расчеты планктонной поставки микроэлементов в сапропели двух озер сибирского региона, различающихся химическим составом вод и значениями pH. Воды оз. Кирек по классификации О.А. Алекина (1948) относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция, pH слабощелочной (8.2), воды термокарстового ультрапресного оз. Очки – сульфатному классу, группе кальция, pH – 5.5 (табл. 6).

Таблица 6. Химический состав поверхностных вод озер Кирек и Очки

Гидрохимический показатель	Оз. Кирек	Оз. Очки
Минерализация, мг/л	118	3.2
pH	8.0	5.5
Щелочность, мг-экв/л	3.2	0.03
Общая жесткость, мг-экв/л	2.6	0.023
HCO ₃ ⁻ , мг/л	98	0.7
NO ₃ ⁻ , мг/л	0.25	0.09
NO ₂ ⁻ , мг/л	0.002	0.025
NH ₄ ⁺ , мг/л	0.17	0.19
SO ₄ ²⁻ , мг/л	1.5	2.3
Cl ⁻ , мг/л	7.8	0
PO ₄ ⁻³ , мг/л	0.05	0
Ca ²⁺ , мг/л	40	0.29
Mg ²⁺ , мг/л	6.8	0.14
Na ⁺ , мг/л	37	0.28
K ⁺ , мг/л	—	0.17

Озеро Кирек. Зоопланктонный биоценоз оз. Кирек представлен доминирующими видами подкласса низших ракообразных (*Crustacea Entomostraca*), двух подотрядов: веслоногих раков (*Copepoda*) – 80% биомассы и ветвистоусых раков (*Cladocera*) – 20%.

Высокие значения планктонногенного вклада микроэлементов в сапропель центральной глубоководной части оз. Кирек имеют только Р и Вг (до 95–83 %). Для Zn биогенный вклад оценивается в 54%, несколько ниже (38-22%) – для Pb, Sr, Ca, Cr, Cd, около 14-16% – для Cu, Mg, K, Ba, U (табл. 7, рис.14). На низком уровне (не более 5 %) отмечен биогенный вклад для Mo, As, Co, Fe, Ni, Ti, Y.

В группу «чисто» терригенных элементов включены Sc, Zr, Nb, лантаноиды, Hf и Th, доля которых в осадках близка к 100%. Это означает, что другие источники их поставки не существенны. Для Сг доля терригенного вклада в сапропель оз. Кирек составляет около 70%, для Ва – 64%, Со – 44%, Mg – 42%, Ti – 40%, Sr – 32 %, Ni – 35 %, Y – 39%.

Неучтенные нами «иные источники» – это поставка микроэлементов в сапропель в составе продуктов экскреции зоопланктона (пеллетов), которая, несомненно, присутствует в озерах. Пеллеты, согласно данным (Сапожников, Пастернак, 1988; Лисицын, 2004) значительно обогащены химическими элементами, и в первую очередь, фосфором.

Таблица 7. Оценка планктонного и терригенного вкладов элементов в сапропель оз. Кирек

Элемент	Вода, мкг/л	Планктон, мг/кг	КБП	Сапропель мг/кг	Вклад в сапропель (%)			Кларки глин. сл. [Li, 1991]
					Источники поставки			
					планктон-й	терриг-й	иные	
Зольность		10		47				≈ 100
P	67	15900	2.4×10 ⁴	8800	95	1	4	700
Br	20*	220	1.1×10 ³	140	83	3	13	20
Zn	11	91	0.8×10 ³	90	54	14	32.5	93
Pb	2.1	18	0.9×10 ³	25	38	11	51	20
Sr	127	73	0.6×10 ²	130	30	32	38	300
Ca	20000	21000	1×10 ²	38000	29	6	61	16000
Cr	2.2	7.5	3.3×10 ²	15	26	70	0	90
Cd	0.1	0.22	2.2×10 ²	0.5	22	8	70	0.3
Cu	3.2	21	6.5×10 ²	66	16	10	74	45
Mg	4300	1600	0.4×10 ²	5000	16	42	42	15000
K	2300	5500	2.4×10 ²	18000	16	20	64	26600
Ba	40	34	1×10 ²	125	14	64	22	580
Rb	1*	3.5	3×10 ²	25	7.0	77	16	140
Mo	0.8	0.48	0.8×10 ²	7	3.6	5	91.4	2.6
Mn	37	170	4.5×10 ²	6900	1.3	1.7	97	850
Co	0.2*	0.24	0.9×10 ²	6.0	1.8	44	54.5	19
As	0.3	0.5	1.6×10 ²	92	0.3	1.7	98	13
Cs	0.02*	0.029	0.7×10 ²	1.0	1.1	69	30	5.0
Fe	140	1600	1×10 ³	160000	0.5	4	95.5	47200
Ni	0.8*	0.5	0.4×10 ²	26	0.8	36	63	68
Sc	0.004*	0.021	0.5×10 ³	1.8	0	100	0	13
Ti	3*	10	0.3×10 ³	1600	0.1	40	60	4600
Y	0.015*	0.07	0.5×10 ³	9.0	0.4	39	61	26
Zr	–	0.4	–	30	0.2	73	27	160
Nb	–	0.02	–	1.8	0.1	84.3	15.6	11
La	0.014*	0.1	1×10 ³	4.2	0.6	100	0	32
Ce	0.026*	0.22	1×10 ³	10.5	0.5	92	8	70
Hf	–	0.011	–	0.57	0.7	100	0	4.6
Th	0.01*	0.2	2×10 ²	1.3	< 5	100	0	12
U	0.01*	0.03	3×10 ²	1.0	15	50	35	3.7
Na	11000	10000	0.9×10 ²	1030	(515)	(100)		9600

Примечание: КБП (коэффициенты биологического поглощения) рассчитаны как отношение содержания элемента в сырой массе планктона к содержанию элемента в воде (сухой вес планктона × на 0.1, учитывая 90% влажность планктона); * – данные взяты по (Тейлор, Мак-Леннон, 1988); то же для табл. 8.

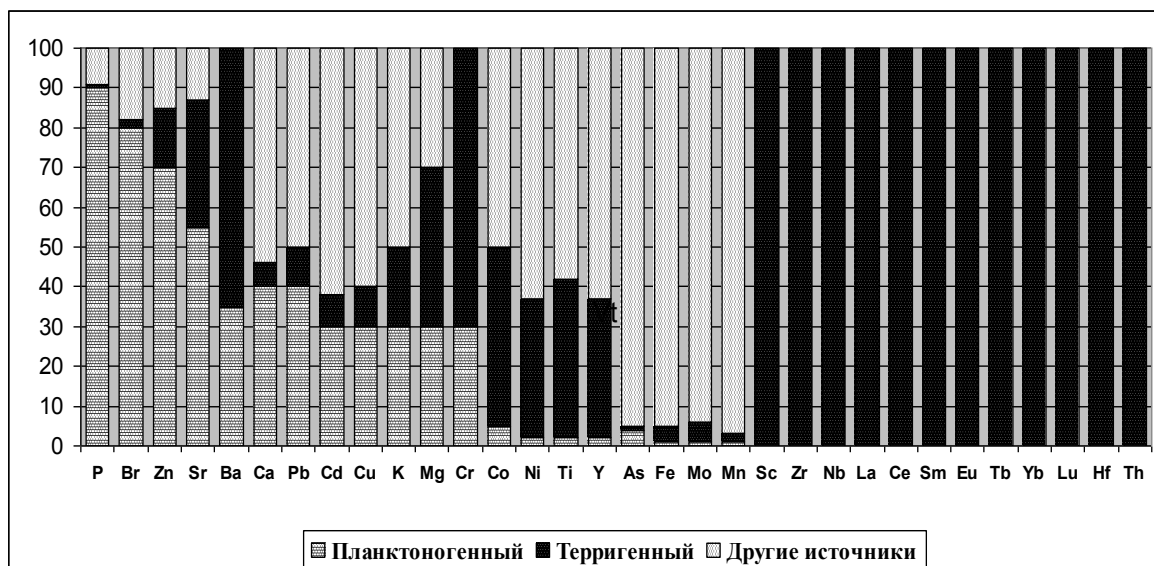


Рис. 14. Долевое участие (%) источников поставки микроэлементов в сапрпель оз. Кирек.

Озеро Очки. Основу биомассы зоопланктона оз. Очки составляют 3 вида, являющиеся индикаторами кислых вод: 2 вида представлены ветвистоусыми ракообразными – *Holopedium gibberum* (81%) и *Diaphanosoma brachyurum* (7%), один вид – веслоногими ракообразными – *Thermocyclops crassus* (9%).

Формирование микроэлементного состава сапропеля оз. Очки определяется низкой минерализацией и pH озерной воды, что обуславливает слабую эффективность планктонногенной поставки микроэлементов. Например, содержание фосфора в планктоне могло бы обеспечить 5-кратное «наполнение» осадка этим элементом, однако фактически 80% фосфора, накопленного планктоном за счет его концентрационной функции, не доходит до осадка, освобождаясь (выщелачиваясь) в воду из планктонного детрита. Таким же образом из ОВ планктонного детрита на пути осаждения его на дно выщелачивается, вероятно, не только P, но и другие элементы, которыми обогащен планктон – Na и Ca, а также Mg, K, V, Mn, Fe, Rb. Об этом свидетельствует и анализ коэффициентов EF зоопланктона и верхнего горизонта сапропеля оз. Очки (рис. 15): отсутствует обогащенность сапропеля элементами, которыми в значительной степени обогащен планктон.

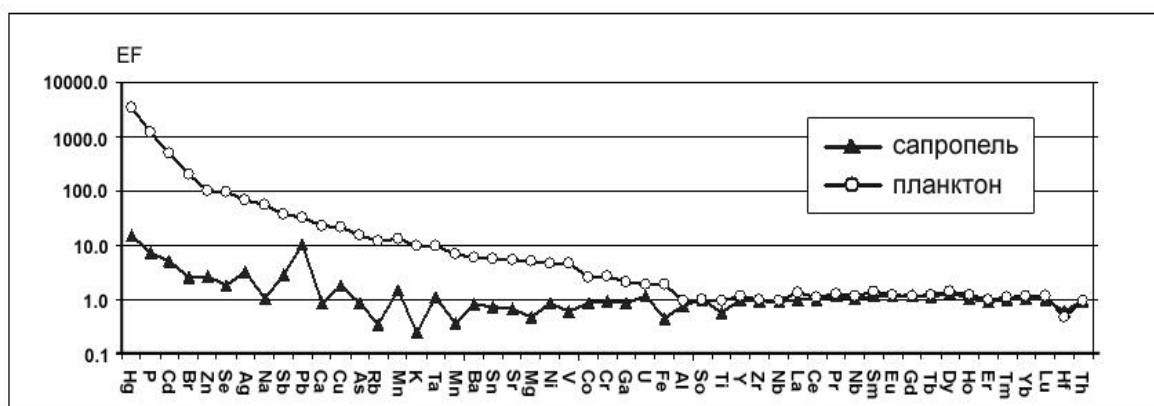


Рис. 15. Ранжирование химических элементов по значениям коэффициентов обогащения (EF) в зоопланктоне и сапрпеле оз. Очки. Нормирование проведено по Sc и кларкам глинистых сланцев.

Такие элементы, как Na, K и Rb, на 100% и более могли бы быть захоронены в донных осадках в составе ОВ планктона. Так, для Na возможный биогенный вклад в сапропель составляет 150%, а реальный вклад только 30% (табл. 8). Терригенный вклад (62%) дополняет недостающую величину Na в осадке. Аналогично меняется возможный биогенный вклад для Ca с 74% до 15% реального вклада, и для него также преобладающим остается терригенный источник (74%).

Таблица 8. Оценка планктонного и терригенного вкладов элементов в сапропель оз. Очки

Элемент	Вода, мкг/л	Планктон, мг/кг	КБП	Сапропель (0 - 1 см), мг/кг	Вклад в сапропель (%)			Кларки глин. [Li, 1991]
					Источники поставки			
					планктонный		терригенный расчетный	
					ожидаемый	реальный		
Зольн.,%		7.7		27.6				≈ 100
P	20*	10400	5×10 ⁴	1540	500	100	9	700
Cd	0.05	1.8	3.6×10 ³	0.47	287	57	13	0.3
Br	20*	49	2.5×10 ²	16.28	215	45	25	20
Hg	0.005	0.12	9.4×10 ²	0.047	200	40	42	0.1*
Na	800	6460	0.8×10 ³	3105	150	30	62	9600
Se	0.06*	0.7	1×10 ³	0.33	150	30	36	0.6
Zn	10	118	1.2×10 ³	75	117	23	23	93
K	200	3250	1.5×10 ³	1979	105	21	270	26600
Rb	1	21	2×10 ³	15.18	95	19	180	140
Ca	1700	4480	2.5×10 ²	4330	74	15	74	16000
Ag	0.3*	0.06	2×10 ¹	0.07	64	13	20	0.07
Mn	15	72	4×10 ²	95	58	12	180	850
As	0.03	2.5	8×10 ³	3.5	50	10	75	13
Sb	0.033	0.69	2×10 ³	1.32	39	8	23	1.5
Cu	10	12	1.1×10 ²	25.39	34	7	35.4	45
Mg	270	950	2.8×10 ²	2139	27	5	140	15000
Mo	0.1	0.42	4×10 ²	1.21	24	5	43	2.6
U	0.01	0.09	1.5×10 ²	1.29	27	5	57	3.7
Sn	0.01*	0.42	4×10 ³	1.35	20	4	90	6
Sr	3	19.6	5×10 ²	62.37	19	4	96	300
Ba	2.9	43	1.2×10 ³	146	18	4	79	580
Ni	0.083	4	4×10 ³	18.21	13	3	75	68
V	0.9*	7.5	6×10 ²	23.73	14	3	110	130
Pb	2	7.9	4×10 ²	61	9	2	6	20
Ga	0.9*	0.5	5×10 ²	4.96	7	1.4	77	19
Y	0.015	0.38	5×10 ²	8.0	6.5	1.3	65	26
Al	58	970	1.7×10 ³	19141	3.8	1	85	80000
Ti	3*	54	2×10 ³	811	5	1	136	4600
Cr	1	3	0.17×10 ³	26.22	5	1	69	90
Fe	130	1130	4×10 ²	6679	6	1	140	47200
Co	0.023	0.6	3×10 ³	4.96	5	1	77	19
Zr	–	2	-	46.92	3	1	68	160
Nb	–	0.13	-	3.09	3	1	71	11
Sc	0.004*	0.16	4×10 ⁴	3.86	3	1	67	13
Th	0.01	0.14	1×10 ²	3.47	3	1	69	12
Ta	–	0.096	-	0.270	2.5	0.5	59	0.8
Hf	–	0.028	-	0.883	2	0.4	105	4.6
La	0.014	0.55	1.2×10 ³	10.2	1	0.2	63	32
Ce	0.026	0.98	0.5×10 ³	21	0.5	0.1	67	70
Yb	0.002	0.046	4.5×10 ²	0.993	0.7	0.1	63	3.1

Несмотря на высокий процент терригенной (расчетной) поставки Mg (142%), K (270%), V (110%), Mn (180%), Fe (140%), Rb (180%), обогащенность этими элементами сапропеля низкая, судя по значениям коэффициентов обогащения (рис.15) – Mg (0.5), K (0.3), V (0.6), Mn (0.4), Fe (0.5) и Rb (0.4). Это может свидетельствовать о

недонасыщенности этими элементами сапропеля, обладающего очень высокой влажностью (95%). Вполне вероятно, что происходит выщелачивание этих элементов в водной толще водоема на всем пути «механического» осаждения терригенной компоненты атмосферного аэрозоля, а также во всем разрезе сапропеля. Таким образом, для расчетной оценки биогенного вклада микроэлементов в сапропель оз. Очки с его сульфатным классом вод и низким рН, по всей видимости, более подходит не «модель прямого унаследования», примененная для малых озер с гидрокарбонатным классом вод, а «модель выщелачивания» по (Юдович, Кетрис, 1990). В случае озера Очки формирование микроэлементного состава сапропеля определяется низкой минерализацией и рН (5.4) озерной воды при слабой эффективности планктонногенной поставки микроэлементов.

Методический прием, примененный (Юдович, Кетрис, 2002) для выделения углефильных элементов, обогащающих золу углей по сравнению с осадочными породами, был использован для выделения «сапропелефильных» элементов, обогащающих озерные сапропели относительно кларков глинистых сланцев. По значениям зольных коэффициентов концентрации КК (отношение содержания конкретного химического элемента в золе сапропеля к кларку этого элемента в глинистом сланце) химические элементы ранжированы на следующие группы:

а) для сапропеля оз. Кирек

- высоко «сапропелефильные» – Р (КК=28), Mn (КК=17), Br (КК=15), As (КК=15);
- «сапропелефильные» (КК=7-3) – Fe, Mo, Ca, Cd, Cu, Pb;
- слабо «сапропелефильные» (КК=2-1) – Zn;
- «несапропелефильные» (КК<1) – щелочные и щелочно-земельные элементы.

б) для сапропелей оз. Очки

- высоко «сапропелефильные» – Hg (КК=20), Pb (КК=11), P (КК=8);
- «сапропелефильные» (КК=7-3) – Cd, Ag, Sb, Br, Zn;
- слабо «сапропелефильные» (КК=2-1) – Cu, Se, Mo, U;
- «несапропелефильные» (КК<1) – щелочные и щелочно-земельные элементы.

Анализируя коэффициенты «сапропелефильности» (КК), можно сделать вывод, что верхние слои озерных сапропелей (0-5 см) обогащаются халькофильными элементами, источником которых является атмосферный аэрозоль, что не противоречит литературным данным (Гавшин и др., 2004; Оболкин и др., 2004; Ходжер, 2005).

Получены оценки скоростей накопления органогенного и минерального вещества в донных отложениях водохранилищ и озер сибирского региона.

Новосибирское водохранилище. Поток мелкодисперсного терригенного материала в нижней части Новосибирского водохранилища достигает **1000 мг/см²/год**, а поток органического вещества (планктонный детрит) всего **5 мг/см²/год**, т.е. скорость накопления минеральной компоненты в 200 раз выше, чем органической. При таких скоростях поставки терригенного вещества в Новосибирском водохранилище вклад планктоногенной органики малозначим.

Озеро Очки. Средняя скорость накопления 40-сантиметрового слоя сапропеля оз. Очки за временной интервал в 900 лет (датирование по ¹⁴C проведено Орловой Л.А., ИГМ СО РАН) составляла **2 мг/см²/год**, а за последние 100 лет (верхние слои 0-7 см, датирование по ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs проведено В.А. Бобровым) увеличилась до **6 мг/см²/год**. Скорость накопления минеральной компоненты в сапропеле оз. Очки составляет не более **1.2 мг/см²/год в XX-м веке** и соответственно **0.4 мг/см²/год в предыдущие 900 лет**. Скорость накопления органогенной компоненты составляет соответственно **4.8 мг/см²/год (XX в.)** и **1.6 мг/см²/год в предыдущие 900 лет**.

Озеро Кирек. Согласно датировкам возраста сапропеля оз. Кирек, выполненным радиоуглеродным методом Орловой Л.А. – 2500±50 л.н. (180-200 см) и 8590±120 л.н. (350-360 см), полученная расчетным путем скорость накопления сапропеля составляет около **0.06 см/год**. Диапазон возможных скоростей накопления органической компоненты

оценивается нами в **1-6 мг/см² в год** (сухая масса), а минеральной компоненты – **6 мг/см² в год**.

Озеро Белое (Новосибирская область, Западная Сибирь). Сапропель оз. Белое сформировался в последние 5 тысяч лет (датировки выполнены по ¹⁴C Орловой Л.А.). Органогенная компонента сапропеля накапливалась со скоростью **2.5 мг/см²/год** в нижних слоях сапропеля, датированных возрастом ≈ 5200 лет. В вышележащих слоях сапропеля (возраст ≈ 2100–1300 лет) скорость накопления составляла **0.4 мг/см²/год**. В самых верхних горизонтах, накопившихся за последние 100 лет (датирование по ²¹⁰Pb и ¹³⁷Cs) скорость накопления вновь возросла до 1.4-1.6 мг/см²/год (рис. 16).

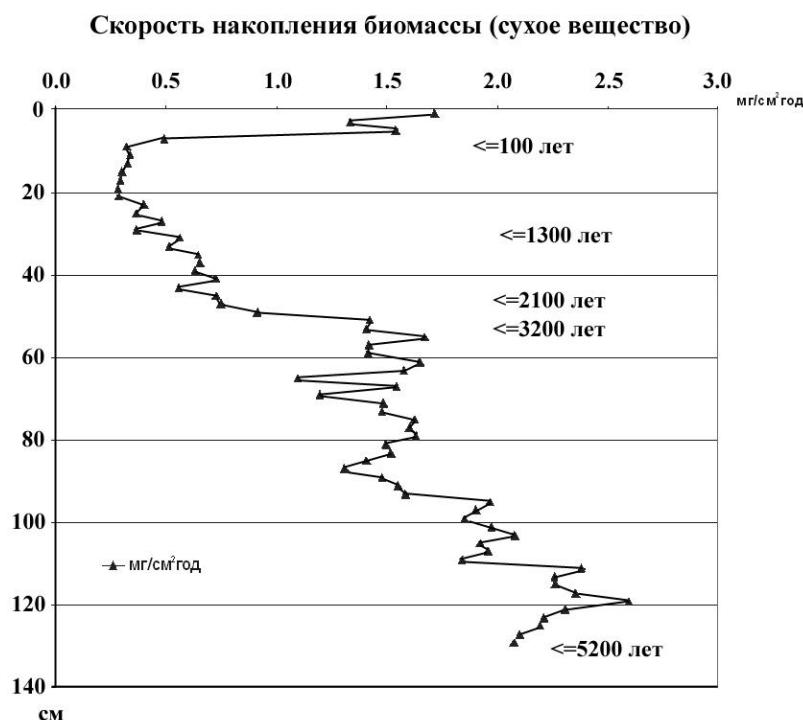


Рис. 16. Скорость накопления органогенной компоненты сапропеля в оз. Белое.

4. Планктон наиболее точно отражает изменение химического состава воды, что обуславливает применение его в качестве высокочувствительного биогеохимического индикатора загрязнения водной среды тяжелыми металлами. Методом биогеохимической индикации выявлены техногенно-трансформированные водные объекты Сибири – Братское водохранилище, оз. Большое Яровое и нижний участок р. Томь.

Многолетние биогеохимические исследования позволили оценить экологическое состояние некоторых искусственных (Иркутское, Братское и Новосибирское водохранилища) и естественных (озера Алтайского края, Ямало-Ненецкого автономного округа, Прибайкалья, реки Обь, Бердь, Томь) водоемов Западной и Восточной Сибири. Использован метод биогеохимической индикации как весьма перспективный для выявления зон экологического риска. Выявлены техногенно-трансформированные водные объекты и идентифицированы локальные источники их загрязнения.

Братское водохранилище по результатам многолетних биогеохимических исследований (1992-1996 г.г.) отнесено к разряду техногенно-трансформированных водоемов (Леонова, Бычинский, 1998, Леонова и др., 2002, 2004, 2006, 2007). В верхней части водохранилища выявлено ртутное загрязнение всех компонентов экосистемы (вода, донные осадки, биота), связанное со сбросами ртутьсодержащих отходов комбината по производству хлора и каустической соды «Усольехимпром» (г. Усолье-Сибирское).

Установлена общая закономерность пространственного распределения ртути в гидробионтах Братского водохранилища: концентрации металла в зоопланктоне, водных растениях, мышечной ткани рыб достигают своих максимальных значений на верхнем участке водохранилища и уменьшаются в направлении к нижней приплотинной части. На рис. 17 показано пространственное распределение Hg в доминирующих по биомассе видах зоопланктона (*Daphnia galeata*, *Mesocyclops. leuckartii*).

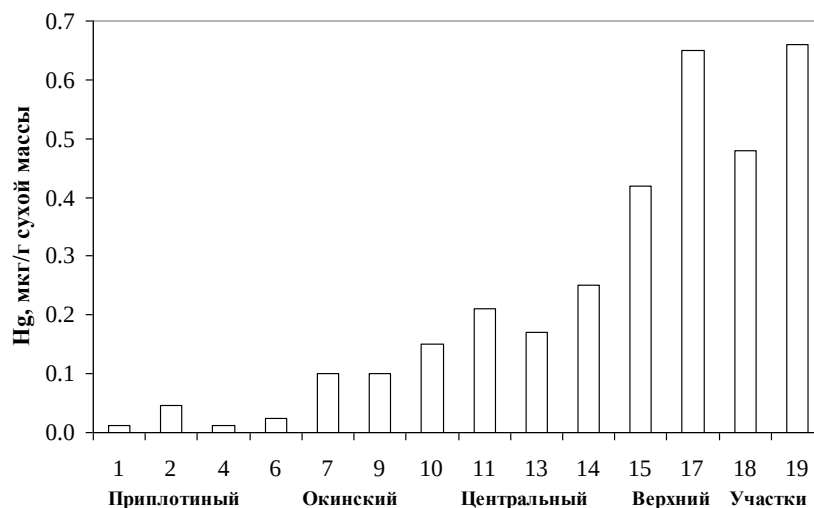


Рис. 17. Пространственное распределение Hg в зоопланктоне Братского водохранилища.

В нижней части Братское водохранилище подвергается воздействию отходов Братского лесопромышленного комплекса. В планктоне выявлены повышенные относительно фона концентрации Cu и Mn (рис. 18), что обусловлено особенностями технологии переработки древесины на деревообрабатывающих предприятиях. Так, согласно более ранним исследованиям диссертанта, проведенным на Селенгинском целлюлозно-картонном комбинате (Леонова, 1992, 1996) существенная доля Cu и Mn поступает в сточные воды в процессе технологической обработки древесины.

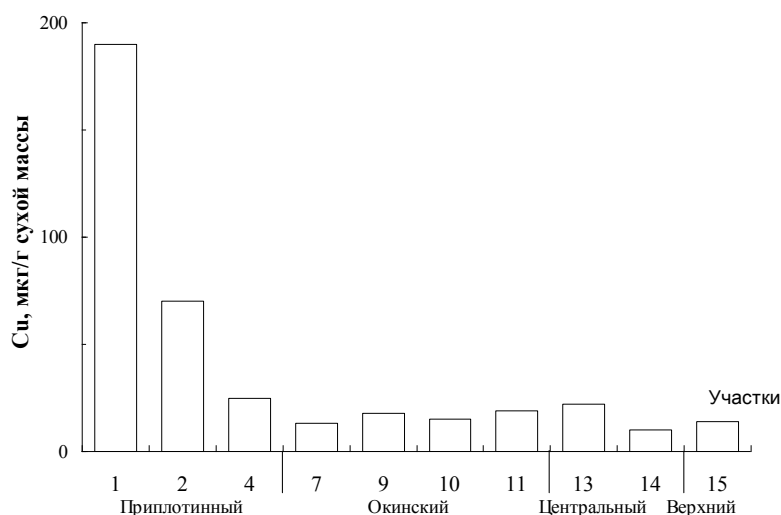


Рис. 18. Пространственное распределение Cu в планктоне Братского водохранилища.

Особенности накопления микроэлементов в гидробионтах (планктон, водные растения, рыбы) Братского водохранилища в зависимости от химического состава среды обитания (вода–донные осадки) изучены с применением кластерного анализа. Из живых организмов

наиболее точно отражает химический состав водной среды планктон. Так же как и в воде, в планктоне изменения концентраций Zn-Pb и Cr-Fe тесно коррелированы, однако Cu-Mn образуют новую, ранее не отмеченную пару (рис 19, 20).

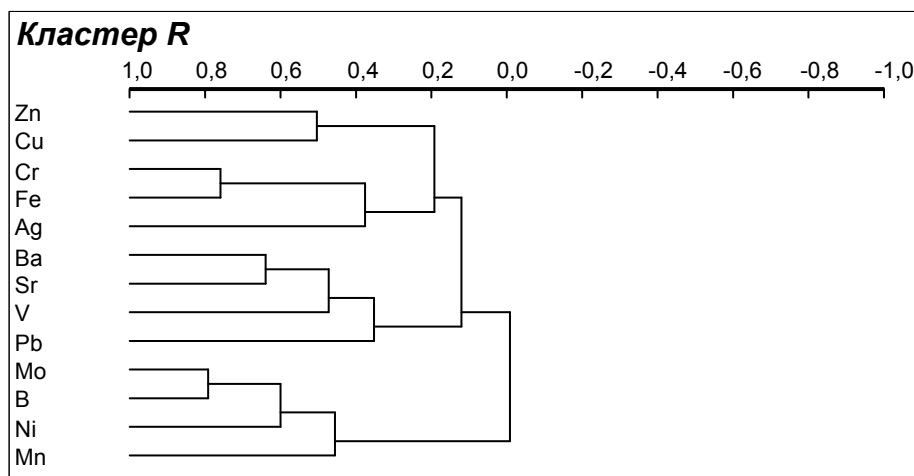


Рис. 19. Степень корреляционной связи между переменными (микроэлементами). **Вода** Братского водохранилища. Верхняя линия – шкала коэффициентов корреляции между переменными.

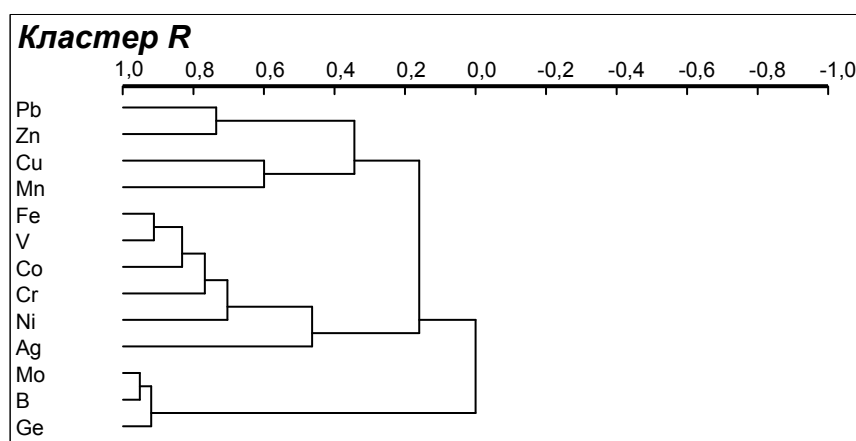


Рис. 20. Степень корреляционной связи между переменными (микроэлементами). **Планктон** Братского водохранилища. Верхняя линия – шкала коэффициентов корреляции между переменными.

Новосибирское водохранилище. Тяжелые металлы не являются приоритетными загрязнителями экосистемы Новосибирского водохранилища за исключением нижнего приплотинного участка, в большей степени подверженного антропогенной нагрузке (Савкин и др., 1995; Васильев и др., 1997; Ермолаева и др., 2000; Попов, 2002; Цибульчик и др., 2000; Леонова и др., 1999, 2002, 2004, 2005, 2007, 2009). В нижней части водоема в районе г. Бердска эпизодически появляются локальные «пятна» загрязнения, регистрируемые по повышенным концентрациям металлов в планктоне относительно фона. «Пятна загрязнения» неустойчивы по своей локализации в пространстве и во времени и отражают «текущее загрязнение», например, разлив на поверхности воды горюче-смазочных материалов, сброс сточных вод, выпадение промышленной пыли от точечных источников загрязнения (например, от котельных и др.). Так, в нижней части водоема в районе интенсивного судоходного фарватера периодически выявляются подобные «пятна» с относительно высокими концентрациями в планктоне Pb, Cu, Zn (рис. 21). В районе локального воздействия сточных вод г. Бердска планктоном фиксируются повышенные относительно фона концентрации Cr, Co, Ni, Mo, Cu и Br; вблизи котельной пос. Речкуновки планктон отражает повышенные концентрации Cd, Pb.

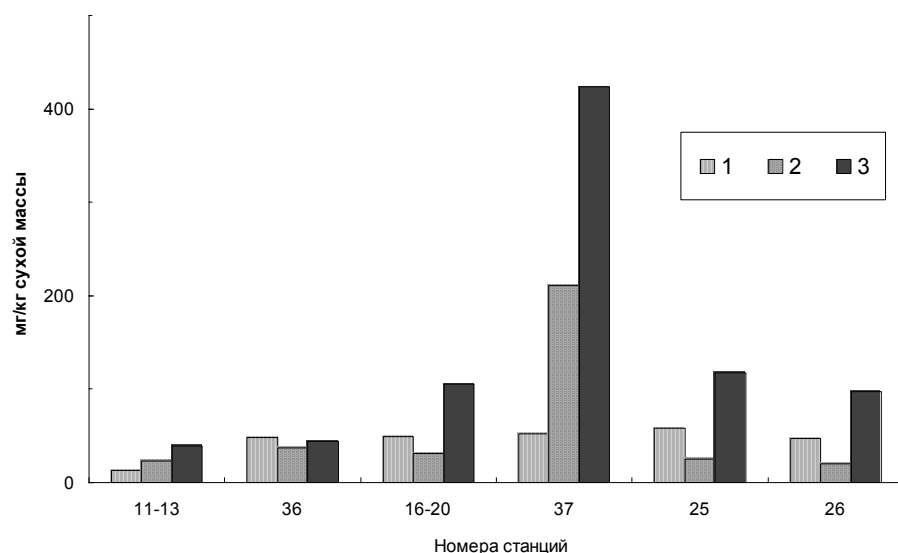


Рис. 21. Средние концентрации Pb, Cu и Zn (1-3 соответственно) в планктоне Новосибирского водохранилища (1998 г.). «Пятно» загрязнения в приплотинной части водоема (ст. 37).

Соляное оз. Большое Яровое. Многолетние мониторинговые наблюдения (1998-2004 гг.) показали, что расположенный на берегу озера химкомбинат «Алтайхимпром», создает неблагоприятную в экологическом отношении обстановку в озере в зоне береговых отвалов ртутьсодержащих отходов (Леонова и др., 1999, 2002, 2004, 2005, 2007). На основе комплекса геохимических критериев дана оценка загрязнения Hg донных осадков и планктона на основных мониторинговых станциях. Коэффициенты концентрации (K_c) указывают на 7-кратное превышение содержания Hg в осадках и 5-кратное для галофильного зоопланктона (*Artemia sp.*) в районе береговых отвалов комбината по сравнению с фоном (рис. 22).

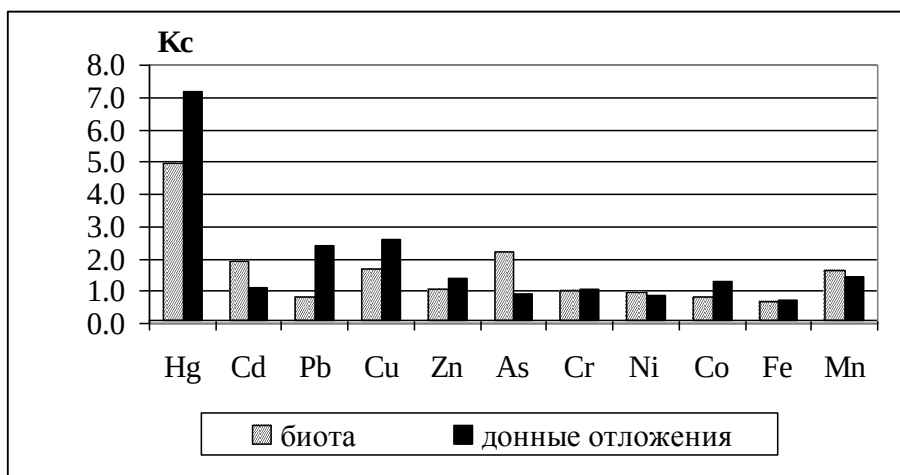


Рис. 22. Коэффициенты концентрации элементов (K_c) в зоопланктоне *Artemia sp.* и донных осадках оз. Большое Яровое в зоне влияния комбината «Алтайхимпром».

Для характеристики качественного состава геохимической аномалии в зоне воздействия комбината рассчитали формулу геохимической ассоциации, представляющую собой упорядоченную по значениям K_c совокупность химических элементов со значением K_c , превышающих фон в 1.5 раза.

Геохимическая ассоциация для зоопланктона оз. Большое Яровое:

Станция №2: **Hg_{2.43}**

Станция №3: **Hg_{4.98} > As_{2.24} > Cd_{1.93} > Cu_{1.69} > Mn_{1.65}**

Станция №4: **Hg_{1.83} > As_{1.65} > Cd_{1.56}**

Из данной формулы видно, что приоритетным загрязнителем в зоопланктоне озера на всех станциях является ртуть. Наиболее широкий спектр элементов-загрязнителей (Hg,

As, Cd, Cu, Mn) с $K_c > 1.5$ обнаружен в зоопланктоне станции №3 вблизи береговых отвалов комбината «Алтайхимпром».

Геохимическая ассоциация для донных отложений оз. Большое Яровое:

Станция №2: $Hg_{5,5}$

Станция №3: $Hg_{7,17} > Cu_{2,58} > Pb_{2,43}$

Станция №4: $Hg_{2,5} > Pb_{1,57}$

Проведено ранжирование значений коэффициентов суммарных показателей загрязнения Z_c согласно классификации, предложенной Е.П. Яниным (2002). Это позволило отнести донные осадки оз. Большое Яровое в зоне влияния отвалов химкомбината к среднезагрязненным ($10 \leq Z_c < 30$) и слабозагрязненным с $Z_c < 10$. Суммарные показатели загрязненности донных отложений по степени санитарно-токсикологической опасности характеризуются как «умеренные» и «допустимые».

Результаты кластерного анализа показали, что высокие содержания Hg, Mn, Zn в зоопланктоне (*Artemia sp.*) не связаны с поступлением терригенного (почвенного) материала в озеро (ртуть не коррелирует с ассоциацией элементов природного происхождения Cr, Co, Ni). Ртуть поступает в озеро от техногенного источника и фиксируется зоопланктоном (рис.23).

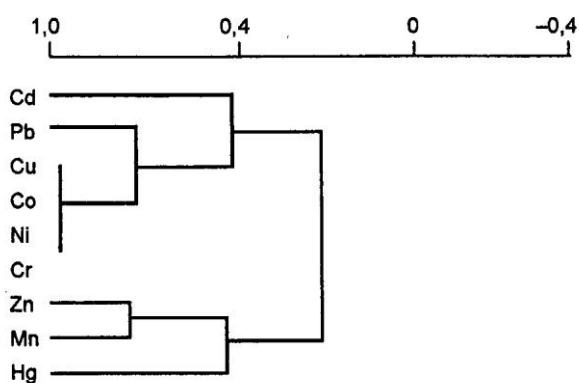


Рис. 23. Степень корреляционной связи (анализ R-типа) между переменными (микроэлементами). Зоопланктон оз. Большое Яровое. Верхняя линия – шкала коэффициентов корреляции между переменными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Примененная методика сетного лова планктона в определенные периоды экологического развития позволила получить монотонные («чистые») с малой долей терригенной примеси пробы как морского, так и континентального планктона. Контроль отсутствия терригенной составляющей в анализируемых планктонных образцах осуществлен исследованием их вещественного состава современными методами сканирующей электронной микроскопии с энерго-дисперсионной спектроскопией. Отсутствие в ЭД-спектрах элементов-индикаторов терригенной примеси (Al, Si обломочных минералов) дает основание сделать заключение, что зольность планктонных образцов в целом обусловлена конституционными элементами, входящими в органическое вещество и наружные покровы (хитин, кремниевые панцири) планктонных организмов.

Впервые исследован химический состав континентального планктона водоемов Сибири с различной минерализацией воды (пресные, солоноватые, высокоминерализованные) и планктона переходной зоны «река Онега–Белое море» на широкий круг микроэлементов (до 55). Концентрации химических элементов в планктоне исследованных водоемов изменяются в пределах 6 десятичных порядков (от 0.01 до 10000 г/т сухого вещества). Пресноводный континентальный планктон существенно отличается от морского только по содержаниям типичных талассофильных элементов Li, Na, Br и I, которых в пресноводном планктоне на порядок ниже, а в остальном, как морской, так и

пресноводный планктон насыщаются химическими элементами до концентраций, уступающих кларковым значениям в литосфере не более, чем на 1-2 порядка.

Выявлена общая закономерность снижения десятичных логарифмов коэффициентов биологического накопления ($\lg K_b$) для элементов с относительно повышенной подвижностью (Н), например, основных катионов солевого состава воды (щелочные и щелочно-земельные элементы), для которых установлены очень низкие значения $\lg K_b$ в планктоне, особенно морском, по сравнению с континентальным. Среди элементов, характеризующихся сильным ($\lg K_b = 5-4$) и значительным ($\lg K_b = 4-3$) накоплением в планктоне, выделяется фосфор и группа халькофильных элементов (Pb, Cd, Hg, As, Sb и др.). Коэффициенты K_b показывают, что элементный состав планктона в общих чертах отражает химический состав среды обитания – воды.

Впервые для континентального планктона водоемов Сибири и Белого моря получены коэффициенты обогащения относительно кларков глинистых сланцев (EF), дающие представление о геохимической специфике живого вещества. Обогащение планктона конкретным химическим элементом в целом определяется подвижностью этого элемента в водном растворе, о чем свидетельствуют полученные расчетным путем формы нахождения химических элементов в неорганической подсистеме поверхностных вод исследованных водоемов. Выявлены общие закономерности обогащения континентального и морского планктона на основе сравнительного анализа EF-коэффициентов. В большей степени планктон обогащен халькофильными элементами, находящимися в водном растворе преимущественно в подвижных (биодоступных) формах; на втором месте по значениям EF стоит группа щелочных и щелочно-земельных элементов (Mg, Na, K, Ca, Ba); на третьем – металлы с переменной валентностью (Mn, Mo, Cr, Co); в меньшей степени планктон обогащен редкоземельными элементами (EF-коэффициенты близки к 1).

Впервые для региона Сибири получены оценки скоростей накопления органогенной и терригенной компонент в донные отложения малых бессточных озер и нижних участков водохранилищ. Поток мелкодисперсного терригенного материала в водохранилищах достигает $\sim 1000 \text{ мг/см}^2/\text{год}$, поток же органогенной компоненты (планктонного детрита) значительно ниже $\sim 5 \text{ мг/на см}^2 \text{ в год}$, т.е. скорость накопления минерального вещества в 200 в раз превышает таковую органического детрита. При таких скоростях поставки терригенной материала в донные отложения водохранилищ вклад планктоногенной органики малозначим. Напротив, в малых бессточных озерах скорость накопления органической компоненты ($1.6-4.8 \text{ мг/см}^2/\text{год}$) сопоставима или превышает скорости поставки терригенного материала ($0.4-5 \text{ мг/см}^2/\text{год}$), что приводит в определенных условиях к накоплению в озерах метровых толщ сапропелевых илов преимущественно автохтонного происхождения.

Впервые для малых бессточных озер Сибири проведены количественные расчеты биогенного и терригенного вкладов химических элементов в органическое вещество донных осадков. Показано, что для ряда элементов планктонная поставка в озерные сапропели достаточно значима, что позволяет сделать вывод о важности прижизненного концентрирования микроэлементов живым веществом. Так, в озерах с обычным гидрокарбонатным классом вод планктоногенный вклад химических элементов в озерный сапропель может достигать для P – 95%, Br – 83%, Zn – 54%. Биогенный вклад для других элементов оценивается значительно ниже – для Pb, Sr, Ca, Cr, Cd (38-22%), для Cu, Mg, K, Ba, U (16-14%). Низкий уровень (не более 5 %) биогенной поставки установлен для Mo, As, Co, Fe, Ni, Ti, Y. Для слабо подвижных в пресноводных озерах элементов-гидролизатов (например, PЗЭ) биогенный вклад не более 1%. В пресноводных термокарстовых озерах с сульфатным классом вод и низким pH (5.4) большая часть химических элементов, прижизненно накопленная планктоном за счет его концентрационной функции, не доходит до осадка, освобождаясь (выщелачиваясь) в воду из планктонного детрита. Для подобных озер вполне вероятен механизм выщелачивания в

водной толще большой группы химических элементов, как из планктонного детрита, так и из терригенной компоненты атмосферного аэрозоля на всем пути «механического» осаждения на дно и далее во всем разрезе сапропеля на этапах раннего диагенеза.

Выделена группа элементов, обогащающих верхние горизонты озерных сапропелей относительно кларков глинистых сланцев. Высоко «сапропелефильные» элементы (зольные коэффициенты концентрации $KK=28-15$) – P, Br, Mn, As, Hg; «сапропелефильные» элементы ($KK=7-3$) – Fe, Mo, Zn, Cd, Cu, Pb, Ag, Sb; слабо «сапропелефильные» элементы ($KK=2-1$) – Se, U; «несапропелефильные» элементы ($KK<1$) – щелочные и щелочно-земельные элементы, РЗЭ.

Применяя метод актуализма, закономерности обогащения микроэлементами современных озерных осадков можно с некоторым приближением использовать для объяснения повышенных содержаний ряда химических элементов в древних осадочных образованиях, таких, как черные сланцы, например. В разрезе 3–5-метровых голоценовых отложений озерных сапропелей относительно высокие концентрации ряда халькофильных элементов установлены только в верхних слоях, датируемых возрастом XX века по ^{210}Pb и ^{137}Cs . В этой связи вполне правомочно считать источником загрязнения верхних слоев сапропелей в XX – техногенный фактор. Тем не менее, не исключается потенциальная возможность поставки в осадок прижизненно сконцентрированных планктоном микроэлементов и за счет природных процессов при равном или преобладающем потоке органического вещества над терригенным материалом. Планктонная поставка химических элементов в донные осадки водоемов геологического прошлого являлась, по-видимому, одним из механизмов первичного обогащения органогенных отложений (прообразов черных сланцев) химическими элементами за счет природных процессов (выветривание, вулканизм, гидротермы).

Впервые для водоемов региона Сибири в систему экологического мониторинга введен планктон в качестве информативного биогеохимического индикатора загрязнения водной среды тяжелыми металлами. Показано, что индикаторные возможности планктона наиболее эффективно проявляются для выявления текущего кратковременного загрязнения воды, а также обнаружения локальных источников загрязнения (аварийные сбросы сточных вод предприятиями и пр.). Опробование планктона для этих целей более информативно, чем опробование донных осадков, поскольку не только абсолютные концентрации металлов в планктоне, но и коэффициенты обогащения (после нормирования на скандий) сохраняют повышенные значения, тогда как донные осадки проявляют в этом случае нечувствительность. Методом биогеохимической индикации выявлены техногенно-трансформированные водоемы Сибири: Братское водохранилище, оз. Большое Яровое в Алтайском крае, р. Томь в нижнем течении.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. **Леонова Г.А.**, Сутурин А.Н., Ломоносов И.С., Шепотько А.О. Токсическое действие соединений свинца на гидробионты и водоплавающих птиц (Обзор) // Гидробиологический журнал, 1992. Т. 28. № 4. С. 68–75.
2. **Леонова Г.А.** Эколого-геохимические элементы подхода к проектированию технологий очистки окружающей среды // Экология промышленного производства, 1995. № 1. С. 28–30.
3. **Леонова Г.А.** Технолого-геохимические циклы и баланс токсичных металлов в сульфатцеллюлозном производстве // Геоэкология, Инженерная геология, Гидрогеология, Геокриология, 1996. № 1. С. 98–103.
4. **Леонова Г.А.**, Бычинский В.А. Моделирование физико-химических процессов очистки сточных вод целлюлозных предприятий // Геоэкология, Инженерная геология, Гидрогеология, Геокриология, 1997. № 3. С. 79–86.
5. **Леонова Г.А.**, Бычинский В.А. О возможности использования очищенных сточных вод целлюлозных производств в орошении // Геоэкология, Инженерная геология, Гидрогеология, Геокриология, 1998. № 3. С. 77–84.

6. **Леонова Г.А.**, Бычинский В.А. Гидробионты Братского водохранилища как объекты мониторинга тяжелых металлов // Водные ресурсы, 1998. Т.25. № 5. С. 603–610.
7. Koval P.V., Kalmychkov G.V., Gelety V.F., **Leonova G.A.**, Medvedev V.I., Andrulaitis L.D. Correlation of natural and technogenic mercury sources in the Baikal polygon, Russia // J. Geochemical Exploration, 1999. V. 66. № 1-2. P. 277–289.
8. **Леонова Г.А.**, Аношин Г.Н., Бычинский В.А., Щербов Б.Л., Страховенко В.Д. Ландшафтно-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в биологических объектах и донных отложениях озер Алтайского края // Геология и геофизика, 2002. Т. 43. № 12. С. 1080–1092.
9. **Леонова Г.А.**, Андрулайтис Л.Д., Демин А.И., Храмцов В.А. Источники поступления техногенной ртути в Братское водохранилище и аккумуляция ее промысловыми видами рыб // Экология промышленного производства, 2002. Вып. 3. С. 23–29.
10. **Леонова Г.А.**, Бадмаева Ж.О., Ильина В. Н., Андросова Н. В. Биогеохимическая индикация антропогенной химической трансформации водных экосистем бассейна р. Обь // Эколого-биогеохимические исследования в бассейне Оби. Томск: Изд-во «РАСКО», 2002. С. 136–156.
11. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Торопов А.В., Ковалев С.И., Аношин Г.Н. Мониторинг техногенных радионуклидов и тяжелых металлов в ближней зоне влияния Сибирского химического комбината // Вест. Томск. гос. университета, 2003. № 3 (V). С. 159–161.
12. Кузнецова А.И., Зарубина О.В., **Леонова Г.А.** Микроэлементы в тканях рыб Усть-Илимского и Братского водохранилищ: оценка уровней содержания и правильности аналитических данных // Экология промышленного производства, 2003. № 1. С. 33–38.
13. **Леонова Г.А.** Биогеохимическая индикация загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами // Водные ресурсы, 2004. Т.31. № 2. С. 215–222.
14. **Леонова Г.А.** Биогеохимическая индикация природных и техногенных концентраций химических элементов в компонентах водных экосистем (на примере водоемов Сибири) // Электронный журнал «Исследовано в России», 197, 2096-2110, 2004 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/197.pdf>.
15. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Маликов Ю.И., Бадмаева Ж.О., Ильина В.Н. Аношин Г.Н. Биогеохимический мониторинг экологического состояния соляных артемиевых озер Алтайского края // Самарская Лука: Бюллетень, 2004. № 15. С. 11–22.
16. **Леонова Г.А.**, Торопов А.В., Бобров В.А., Бадмаева Ж.О., Ильина В.Н., Сухоруков Ф.В. Техногенные радионуклиды и тяжелые металлы в воде и биообъектах реки Ромашка (ближняя зона влияния СХК) // Современные достижения в исследованиях окружающей среды и экологии. Томск: «СТТ», 2004. С. 72–75.
17. **Леонова Г.А.** Оценка современного экологического состояния озер Алтайского края по биогеохимическим критериям // Электронный журнал «Исследовано в России», 2005. 91. С. 954-972. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/091.pdf>.
18. **Леонова Г.А.**, Аношин Г.Н., Бычинский В.А. Биогеохимические проблемы антропогенной химической трансформации водных экосистем // Геохимия, 2005. № 2. С. 182–196.
19. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Торопов А.В., Маликов Ю.И., Мельгунов М.С., Сухоруков Ф.В. Загрязнение компонентов экосистемы нижней Томи техногенными радионуклидами // Экология промышленного производства, 2005. № 3. С. 15–22.
20. **Леонова Г.А.**, Кузнецова А.И., Чумакова Н.Л., Андросова Н.В. Биогеохимический подход к оценке современного состояния некоторых водохранилищ Сибири (Иркутское, Братское, Новосибирское) // Актуальные проблемы рационального использования биологических ресурсов водохранилищ. Рыбинск: Изд-во ОАО «Рыбинский дом печати», 2005. С. 178–189.
21. **Леонова Г.А.** Биогеохимическая индикация – перспективный метод изучения антропогенной трансформации водных экосистем // Проблемы гидробиологии Сибири / Под ред. В.И. Романова. Томск: «Дельтаплан», 2005. С. 140–145.
22. **Леонова Г.А.**, Торопов А.В., Бобров В.А., Маликов Ю.И. Техногенные радионуклиды в экосистеме нижней Томи // Электронный журнал "Исследовано в России", 206, С. 2106-2129, 2005 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/206.pdf>.
23. Bobrov V.A., Phedorin M.A., **Leonova G.A.**, Kolmogorov Yu. P. SR XRF element analysis of sea plankton // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2005. A 543. P. 259–265.
24. **Леонова Г.А.**, Андрулайтис Л.Д. Ртуть в экосистеме Братского водохранилища // Экология промышленного производства, 2006. № 1. С. 12–17.
25. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Шевченко В.П., Прудковский А.А. Сравнительный анализ микроэлементного состава sestona и донных осадков Белого моря // Доклады РАН, 2006. Т. 406. № 4. С. 516–520.

26. **Леонова Г.А.**, Богуш А.А., Бобров В.А., Бадмаева Ж.О., Корнеева Т.В. Химические формы тяжелых металлов в рапе соляного озера Большое Яровое, оценка их биодоступности и экологической опасности // Экология промышленного производства, 2006. №2. С. 39–46.
27. **Леонова Г.А.**, Богуш А.А., Бобров В.А. и др. Химические формы тяжелых металлов в воде Новосибирского водохранилища: оценка их биодоступности и потенциальной экологической опасности для планктона // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. Т.14. № 5. С. 453–465.
28. **Леонова Г.А.**, Богуш А.А., Бычинский В.А., Бобров В.А., Маликов Ю.И. Оценка биодоступности и потенциальной опасности химических форм тяжелых металлов в экосистеме озера Большое Яровое (Алтайский край) // Электронный журнал "Исследовано в России", 143, стр. 1328-1341, 2006 г. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/143.pdf>
29. **Леонова Г.А.**, Калмычков Г.В., Гелетий В.Ф., Андрулайтис Л.Д. Уровни содержания и характер распределения ртути в абиотических и биотических компонентах Братского водохранилища // Биология внутренних вод, 2006. № 2. С. 267–175.
30. **Леонова Г.А.**, Торопов А.В., Бобров В.А., Маликов Ю.И., Мельгунов М.С., Сухоруков Ф.В. Радиоактивное загрязнение биогидроценоза реки Томь в зоне влияния предприятий ядерно-топливного цикла // Геоэкология, Инженерная геология, Гидрогеология, Геокриология, 2006. № 3. С. 225–234.
31. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Богуш А.А., Бычинский В.А., Аношин Г.Н. Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края // Геохимия, 2007. № 10. С. 1114–1128.
32. **Леонова Г.А.**, Богуш А.А., Бобров В.А., Бычинский В.А., Трофимова Л.Б., Маликов Ю.П. Эколого-геохимическая оценка соляных озер Алтайского края // География и природные ресурсы, 2007. № 1. С. 51–59.
33. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Богуш А.А. Геохимическая роль планктона в формировании качества водной среды // Биологические аспекты рационального использования и охраны водоемов Сибири. - Томск: «Лито-Принт», 2007. С. 168–178.
34. **Леонова Г.А.**, Богуш А.А., Бычинский В.А., Бобров В.А. Оценка биодоступности и потенциальной опасности химических форм тяжелых металлов в экосистеме озера Большое Яровое (Алтайский край) // Экологическая химия, 2007. Т.16. № 1. С. 18–28.
35. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А. Оценка геохимического фона и антропогенной нагрузки по микроэлементному составу планктона // Биоиндикация в биомониторинге пресноводных экосистем. С-Пб: «ЛЕМА», 2007. С. 245–250.
36. **Леонова Г.А.**, Лазарева Е.В., Бобров В.А. Вещественный состав проб планктона по данным электронного сканирующего микроскопа // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008. №4 (8). С. 84–91.
37. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Лазарева Е.В., Кривоногов С.К. Оценка биогенной поставки микроэлементов в озерные сапропели (планктонный и макрофитовый «каналы») // Минералогия и геохимия ландшафтов горнорудных территорий: Материалы II-й Всерос. симп. Чита: Изд-во Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 2008. С. 70–74.
38. Бобров В.А., **Леонова Г.А.**, Маликов Ю.И. Геохимическая специфика илистого осадка Новосибирского водохранилища // Водные ресурсы, 2009. № 5. С. ??.
39. **Леонова Г.А.**, Лазарева Е.В., Богуш А.А., Бобров В.А. Исследование образцов планктона Новосибирского водохранилища методами рентгеновской флуоресценции и электронного микрофотографирования // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009. № 3.
40. Бобров В.А., **Леонова Г.А.**, Страховенко В.Д. Формирование микроэлементного состава донного осадка планктоногенной природы в озере Очки (Байкальский биосферный заповедник) // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар: Изд-во ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. Т. II. С. 263–266.
41. **Леонова Г.А.**, Лазарева Е.В., Бобров В.А. Электронно-микроскопические исследования микроморфологии и вещественного состава образцов пресноводного озерного планктона Сибири // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы междунар. минерал. сем., 9-12 июня, Сыктывкар, Республика Коми, Россия. - Сыктывкар, 2009. - С. 375-378.
42. **Леонова Г.А.**, Бобров В.А., Лазарева Е.В., Богуш А.А., Кривоногов С.К. Биогенный вклад микроэлементов в органическое вещество современных озерных сапропелей // Литология и полезные ископаемые, 2010. № 3.