

УДК 550.4:543.427.4:548.732:621.384.665

ПОКАЗАТЕЛИ ОКСИДНЫХ И АНОКСИДНЫХ ОБСТАНОВОК В СИСТЕМЕ СОВРЕМЕННОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В СОЛЕНОМ ОЗЕРЕ ШИРА (ХАКАСИЯ) ПО ДАННЫМ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕГО РФА СИ ЗАМОРОЖЕННЫХ *in situ* ОБРАЗЦОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ

© 2019 г. И. А. Калугин^{1, *}, А. В. Дарьин¹, В. В. Бабич¹, Т. И. Маркович¹, Я. В. Ракшун²,
Ф. А. Дарьин², Д. С. Сороколетов², Д. Ю. Рогозин^{3, 4}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

³Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН”,
обособленное подразделение Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия

⁴Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

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

С использованием специального пробоотборного оборудования были отобраны замороженные верхние слои донного осадка оз. Шира. Проведено исследование приготовленных твердых препаратов из верхних слоев осадочного керна и замороженных образцов методом рентгенофлуоресцентного анализа на станции “Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ” в ЦКП “Сибирский центр синхротронного и терагерцевого излучения”. В аналитических данных исходных замороженных и прошедших обработку твердых образцов наблюдается хорошая сходимость результатов. По данным анализа получены количественные оценки режимов осадконакопления и определены геохимические индикаторы смены окислительно-восстановительных условий. Литолого-геохимические записи синхронизированы с региональными сезонными и годичными погодно-климатическими изменениями и гидрологическим режимом озера за последние 50 лет.

DOI: 10.1134/S0367676519020169

ВВЕДЕНИЕ

Задачи определения оксидных и аноксидных обстановок осадконакопления в соленых озерах тесно связаны как с мониторингом современных водоемов, так и с предсказанием их состояния в обозримом будущем. С одной стороны важны текущие оценки качества воды, а с другой – получение количественных реконструкций гидрометеорологических вариаций прошлого в виде временных рядов (палеоклимата).

Последние в дальнейшем могут быть трансформированы в набор природных периодичностей на временной шкале, используя которые можно прогнозировать изменения климата в ближайшем будущем. Одним из хорошо изученных в этом отношении объектов в настоящее время является курортное озеро Шира (Хакасия), где системно сочетаются блоки физической, гидрохимической, биологической и литолого-геохимической информации об условиях накопления донных отложений, представленные в виде комплексных моделей [1, 2], а также в виде временных рядов, развернутых на 2500 и более лет [3].

Современное озеро Шира глубиной около 24 м представляет меромиктическую водную систему с расслоением на придонные – более соленые, и приповерхностные – более пресные воды (рис. 1).

Как показывает разрез донных осадков, данная система достаточно стабильна в течение последних тысячелетий. Этот режим прерывается периодами голомиктического состояния, когда происходит полное перемешивание озера от поверхности до дна [4]. Голомиктические фазы достигают продолжительности до сотен лет, но в сумме не превышают 20% от общей осадочной хронологии.

В разрезах донных отложений Шира преобладают глинисто-карбонатные илы темной окраски (буровато-черные), представляющие меромиктическое состояние водоема. На их фоне выделяются белые слои существенно карбонатного состава, предположительно соответствующие голомиктическим периодам (рис. 2а). Валовый химический состав темных и белых слоев (табл. 1) отражает существенное различие их минерального состава, определяемое внешними условиями накопления [5].

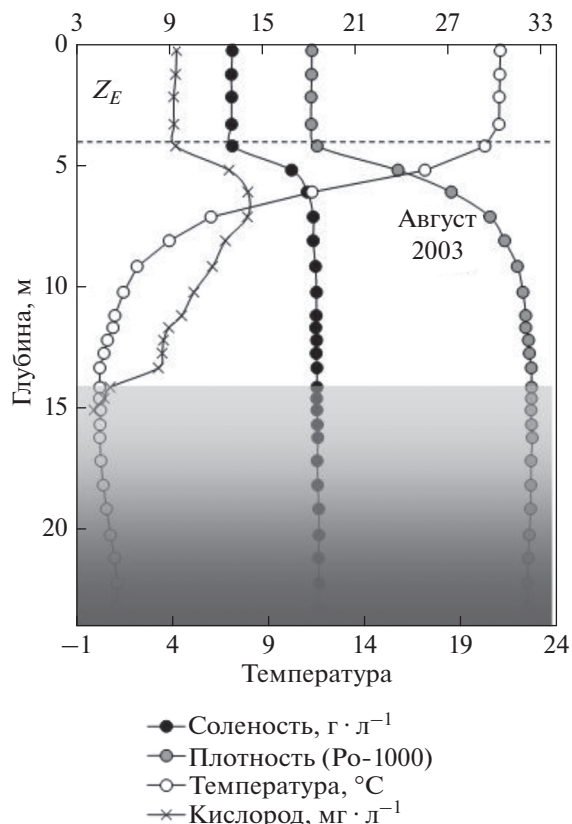


Рис. 1. Физико-химические характеристики воды оз. Ши́ра [2]. Серым фоном обозначена сероводородная зона.

Гидрохимические и литологические данные показывают, что темные осадки соответствуют аноксидным условиям накопления и захоронения, а белые прослои — окислительным обстановкам. Рассматривая эти крайние природные условия, нам удалось выделить промежуточные тренды элементного состава в оксидных и аноксидных обстановках осадконакопления в связи с другими потенциалопределяющими параметрами, такими как соленость, температура, биопродукция и др. Предлагаемый новый количественный подход базируется на использовании высокоразрешающего анализа (РФА СИ), который предоставляет уникальный исходный материал пригодный для синхронизации вариаций состава осадков с наблюдаемыми сезонными и годовыми погодными-климатическими изменениями и с уровнем режимом.

ПРОБООТБОР И ПОДГОТОВКА

Объект исследования — донные осадки соленого озера Ши́ра изучены комплексом современных методов анализа состава и структуры вещества с высоким разрешением опробования, соответствующем сезонным-годовым интервалам.

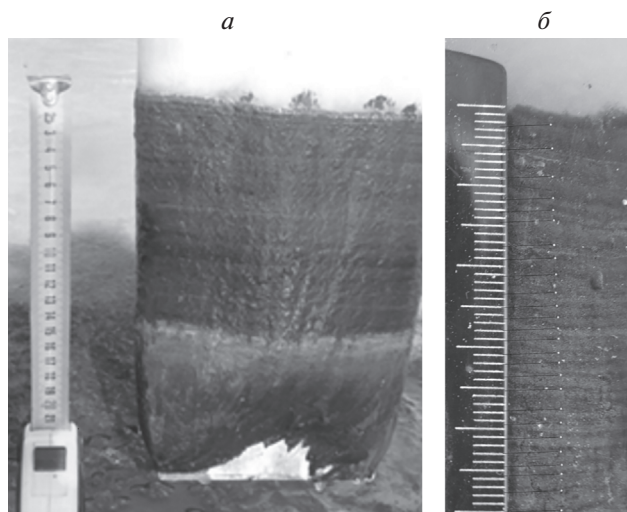


Рис. 2. а — образец замороженного осадка, отобраный специальным отборником-намораживателем (freeze-corer); б — фото верхних 50 мм среза исходного (замороженного) керна с подсчетом визуально выделяемой годичной слоистости.

Исходным материалом для создания модели ежегодного осадконакопления и для дальнейшей расшифровки многолетней осадочной записи являлись донные отложения озера Ши́ра с годичной слоистостью (варвы).

Образцы были отобраны специальным пробоотборником-намораживателем, представляющим собой полый стальной клин с циркулирующим хладагентом. Медленно погруженный (чтобы не нарушить слоистость) в осадок на ~40 см, он создавал на поверхности ледяной панцирь толщиной до 2–3 см, обеспечивая тем самым отбор первичного осадка, замороженного без нарушения его структуры и с видимой границей вода–дно. Пробоотборник был сконструирован в Институте Биофизики СО РАН по примеру аналогичных устройств, используемых в Европе, Китае и Америке [6]. Замороженные *in situ* блоки обводненного осадка сохраняли таким образом недеформированную тонкослоистую структуру осадка удобную для дальнейшего препарирования (рис. 2).

После извлечения из воды, замороженный керн снимался с клина намораживателя и в ящике с сухим льдом перевозился в лабораторный холодильник, где хранился при температуре -36°C . Приготовление образцов для микро-РФА проводилось распиливанием исходного керна в охлаждаемых условиях, без его разморозки или оттаивания. Для исследований были изготовлены образцы в виде блоков 170 мм длиной, 20 мм шириной и 10 мм толщиной. Часть образцов хранилась в холодильнике, завернутые в пищевую пленку, остальные помещались в алюминиевые

Таблица 1. Валовый химический состав донных осадков оз. Шира: исходных, после отжима поровой воды и после промывки дистиллятом

Глубина	Слой	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O
70–120	Черный	31.1	0.45	8.18	3.76	0.12	7.08	12.51	4.33
	Отжатый	33.4	0.47	8.7	4.15	0.13	6.36	12.67	2.73
	Отжатый промытый	34.1	0.48	8.98	4.37	0.13	6.08	13.32	1.4
130–145	Белый	23.6	0.3	5.53	2.37	0.12	11.4	20.72	1.68
	Отжатый	24	0.3	5.9	2.58	0.12	11.9	19.55	1.42
	Отжатый промытый	23.7	0.3	5.77	2.66	0.12	11.8	20.3	0.83
Глубина	Слой	K ₂ O	P ₂ O ₅	nnn	Sum	S _{общ}	S _{сульфатн.}	Co ₂	
70–120	Черный	1.63	0.18	29.45	98.9	2.06	1.9	16.7	
	Отжатый	1.78	0.2	29.03	99.59	1.57	1.56	12.16	
	Отжатый промытый	1.86	0.19	28.73	99.66	0.76	0.69	12.73	
130–145	Белый	1.13	0.15	32.83	99.9	0.71	0.62	24.49	
	Отжатый	1.18	0.15	32.34	99.43	0.63	0.49	24.89	
	Отжатый промытый	1.19	0.16	32.83	99.58	0.33	0.29	20.64	

боксы, таких же размеров, для изготовления твердых препаратов.

Изготовление твердых препаратов из замороженного материала, как и из мокрых илов, производилось методом насыщения донных осадков полимерными смолами, что позволяет в итоге получить тонкие образцы для микро-РФА и оптические шлифы с полным сохранением структуры исследуемого материала.

Метод насыщения включает три основных стадии: непосредственно пробоотбор, дегидратацию осадка и пропитку эпоксидной смолой. Замороженный образец легко обрабатывался при отрицательных температурах. Из влажного зерна вырезали образцы методом наложения жестяной формы, позволяющей сохранить структуру осадка при дальнейшей обработке [7].

В мировой практике существует два основных подхода удаления поровой воды: замораживание жидким азотом с последующей лиофильной сушкой и водо-ацетон-эпоксиднообменный метод. Для кернов, содержащих большое количество глинистых минералов, использование ацетона для удаления влаги вызывает частичное уплотнение тонкой структуры осадка (т.е. уменьшение межпорового пространства), что в дальнейшем препятствует равномерной пропитке образца. К тому же использование ацетона приводит к вымыванию органической фракции осадка с потерей микроэлементов, что является недопустимым. Поэтому, в наших исследованиях дегидратация влажных кернов проводилась методом лиофилизации с предварительным замораживанием образцов в жидком азоте [8].

Пропитка дегидратированных образцов донных осадков эпоксидной смолой проводилась на основе широко используемой в настоящее время методики [9]. Для этой цели использовали смолу Agaldite LY564 и акселератор Agadur 2954. Смесь для пропитки готовили непосредственно перед использованием небольшими порциями (<60 мл). К 3 частям смолы добавляли 1 часть акселератора и до 10% (по объему) ацетона для снижения вязкости смеси. Каждый отдельный образец зерна помещался в отдельную емкость для пропитки размером 21 × 4 × 1 см. Смесь подавали медленно с одной стороны емкости, оставляя свободной верхнюю поверхность образца осадка. Пропитка происходила за счет капиллярных сил. Время для полного насыщения образцов смолой (10 штук) не превышало 2 ч. Для окончания стадии полимеризации при комнатной температуре требовалось около 48 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Сканирующий микро-РФА проводился на станции “Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ” ЦКП “Сибирский центр синхротронного и терагерцевого излучения”. Источником СИ служит накопитель ВЭПП-3 [10]. Схема станции, основная аппаратура описаны в [11].

Для исследований твердых препаратов, пропитанных эпоксидной смолой, использовались стандартные методики, представленные в [12, 13].

Для сканирующего микроанализа была подготовлена медная пластина, позволяющая проводить исследование замороженного образца в те-

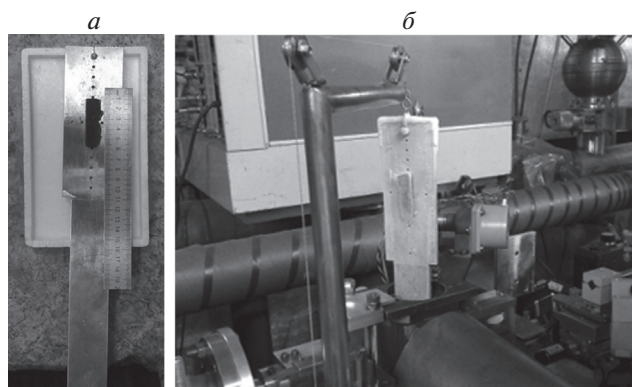


Рис. 3. *а* – медная пластина с замороженным образцом; *б* – замороженный образец на станции “Локальный и сканирующий рентгенофлуоресцентный элементный анализ”.

чении длительного времени при комнатной температуре. Пластина охлаждалась жидким азотом и на нее намораживался исследуемый образец (рис. 3*а*). Замороженный образец на охлаждаемой медной пластине помещался в камеру для анализа (рис. 3*б*).

Измерения образцов проводились на энергии возбуждения 23 кэВ, время измерения в точке варьировалось от 5 до 15 с в зависимости от загрузки спектрометрического тракта. Общее время измерения образца составляло несколько часов. За это время видимых изменений (подтаивания) образца не происходило, за исключением образования на образце и пластине снежной “шубы”, связанной с вымораживанием воды из окружающего воздуха.

Сравнение сканов замороженных и твердых образцов, полученных пропиткой эпоксидной смолой, показало хорошее сходство распределе-

ния элементов вдоль профилей сканирования (рис. 4).

Исходные данные микро-РФА в виде спектров, снятых в каждой точке сканирования, обрабатывались программой AXIL [14], после чего площади аналитических пиков пересчитывались в содержания элементов методом внешнего стандарта с использованием государственного стандартного образца состава БИЛ-1 [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные геохимические данные представлены в виде графиков содержаний элементов вдоль профилей сканирования вкрест слоистости на линейной или временной шкале (рис. 4, 5). Преобразование линейной шкалы во временную производилось на основе подсчета годичных ритм-слоев наряду с определением глубины изотопного репера 1963 г., маркирующего максимальное содержание в осадке искусственного изотопа ^{137}Cs (пик выпадения продуктов ядерных испытаний в атмосфере).

Временные ряды строились для индикаторов (содержания элементов, их отношения), имеющих корреляцию с внешними условиями осадконакопления и традиционно используемых в палеолимнологии при описании осадочного процесса.

В течении 4 лет в озере ставились седиментационные ловушки, в которых аккумулировались суспензии частиц, выпадающие в осадок по сезонам. Вещество из ловушек подтвердило оценку средней массовой скорости (потока) осаднения, выполненную ранее по керну из верхних слоев. В свою очередь, РФА-СИ-анализ суспензий позволил выявить сезонные колебания элементного состава, наблюдаемые на детальном геохимиче-

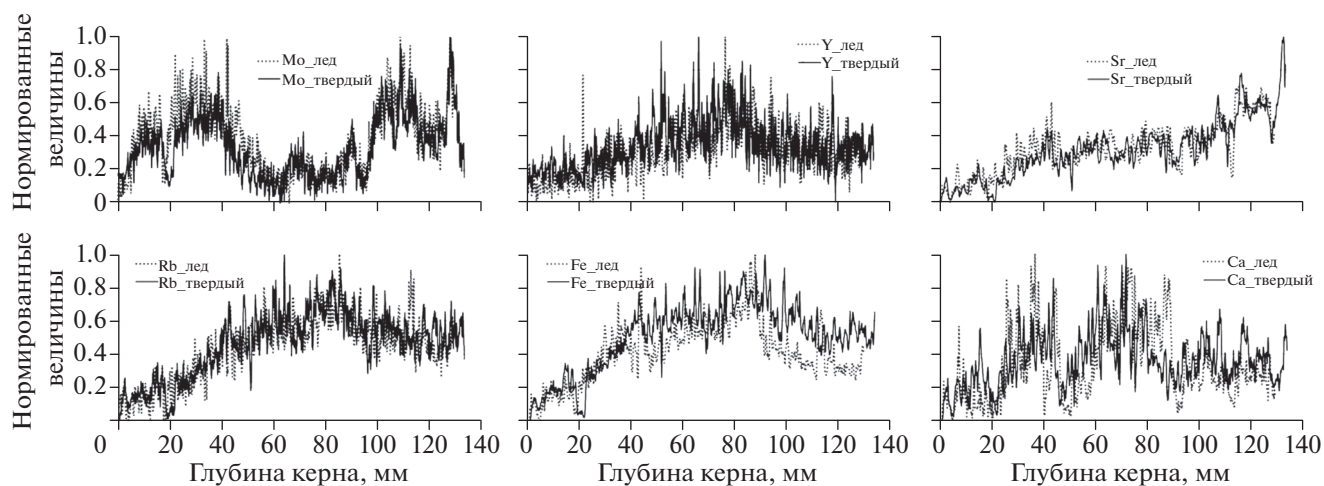


Рис. 4. Сравнение сканов твердых препаратов (сплошная линия) и ледового образца (пунктир).

ских профилях вдоль керна, то есть на шкале времени.

Гидрохимические, метеорологические и др. параметры среды осадконакопления были взяты из собственных наблюдений и метеорологических станций пос. Ши́ра и Минусинск. Они использовались с целью синхронизации вариаций элементного состава осадков с региональными климатическими изменениями.

ОБСУЖДЕНИЕ

В разное время по осадкам оз. Ши́ра была получена информация о составе и структуре вещества: описательная литолого-геохимическая, физические свойства по валовым пробам, минералогия, включающая рентгенофазовую диагностику и сканирующую электронную микроскопию. Использовались методы аналитической микростратиграфии, рассматривающие в деталях строение и состав слоев в многолетней последовательности осадконакопления с минимальным шагом от сезона до года. В данном сообщении представлены данные непрерывного сканирования верхних слоев осадка из замороженного образца от поверхности дна до глубины 112 мм. На этом интервале, датированном по подсчету годовых ритмов от 1950 до 2017 г., получены следующие новые данные.

1. Содержание воды почти линейно увеличивается снизу-вверх по разрезу от фоновых значений 70–75 до 93% по весу. Соответственно, содержание элементов твердой фазы Rb, Ca, Sr, Fe, Mn, Ti, Zr, уменьшается.

2. Обводненная часть осадка содержит явно меньше солевых компонентов, как это свойственно бассейновым водам по сравнению с поровыми (в осадках). Согласно физико-химическим расчетам системы осадконакопления Ши́ра [5], данная верхняя зона является распресненной по отношению к поровой воде, что прямо выражается в возрастании отношения Ca/Sr в равновесной твердой фазе придонных слоев. Тенденция распреснения коррелируется с увеличением количества Vg за счет органики и поддерживается извне при одновременном повышении уровня озера (рис. 5).

3. Содержание Mo (также и Mo/Mn), как геохимический индикатор аноксидных обстановок [16, 17], также обнаруживает отклик на распреснение – его синусоидальное распределение сходное с Ca и Sr, но экстремумы расположены со сдвигом – запаздыванием во времени примерно на 15 лет (рис. 5). Вывод: наступление оксидных (низкий Mo) или аноксидных условий (высокий Mo) в осадке прямо связано с колебаниями солености и обратно – с уровнем озера на фоне распреснения поровой воды в верхних слоях за по-

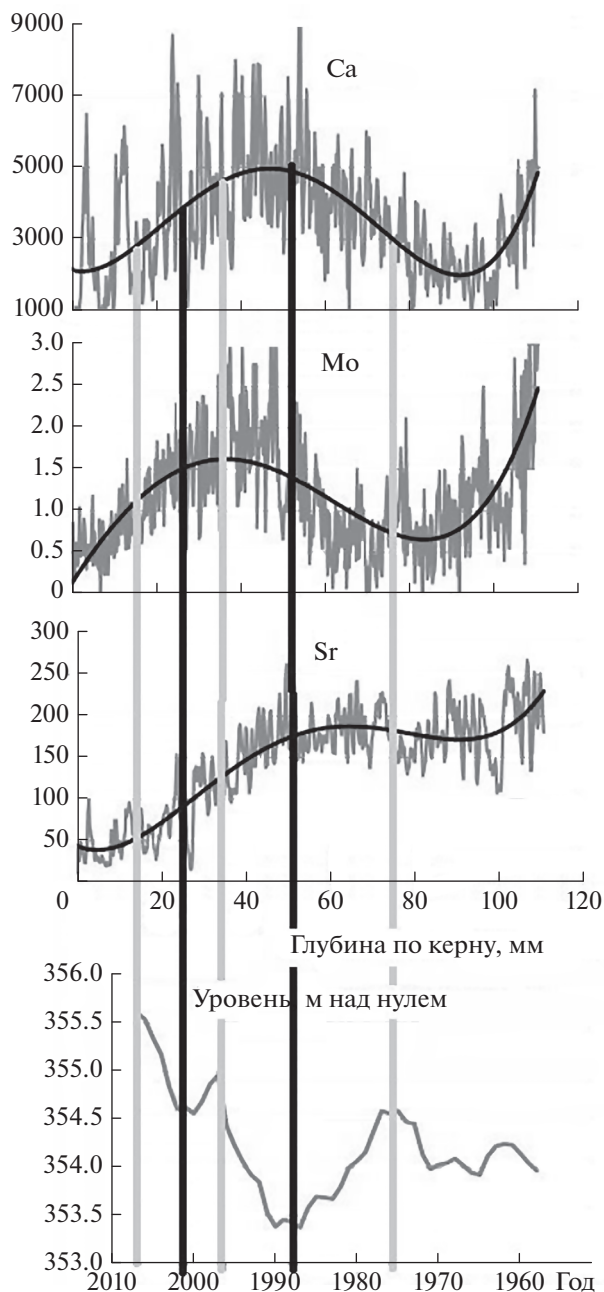


Рис. 5. Колебания уровня озера, индикаторы солености – распреснения (Ca, Sr) и оксидно-аноксидных условий (Mo) в осадке за последние 50 лет. Вертикальные линии (темные) маркируют низкие уровни озера и повышенную соленость поровых вод, светлые линии отмечают высокие уровни и распреснение.

следние 40–50 лет. Если же распреснение вызывается внешними факторами, усиливающими перемешивание, то возможен переход от меромиктического состояния к голомиктическому. В отдельные годы такое критическое перемешивание вызывалось сильными ветрами, независимо от колебаний уровня. Однако, переход к много-

летней голомиктической фазе не состоялся, и отдельные белые слои в осадках не образовались из-за кратковременности перемешивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Метод исследования замороженных *in situ* образцов дает возможность получения правильной и точной временной шкалы, используя подсчет видимых миллиметровых и субмиллиметровых годовых наслоений.

2. Высокоразрешающий метод элементного анализа РФА-СИ позволяет получать объективные количественные данные о погодичном и сезонном распределении геохимических индикаторов в донных осадках, сопоставимые по качеству с временными рядами метеонаблюдений. Это дает основу для синхронизации, сравнительного анализа и установления количественных связей состава донных осадков с параметрами внешней среды.

3. Применение первых в стране перечисленных приемов пробоотбора, подготовки твердых препаратов и высокоразрешающего анализа РФА-СИ обеспечивает получение новых количественных оценок в моделях осадконакопления. На многих конкретных объектах с помощью описанного исследовательского подхода могут быть обнаружены соответствующие индикаторы внешних условий осадконакопления. В глинисто – карбонатных донных осадках соленого озера Ширы нами были выделены наиболее характерные элементы – индикаторы окислительно-восстановительных условий (Mo, Mn, Vg или $C_{орг}$) и солености (Ca, Sr и др.), связанных в свою очередь с динамикой перемешивания и продуктивности в озере. Вариации содержаний этих и других элементов могут быть также смоделированы в физико-химических расчетах конкретных мультисистем газ–вода–порода.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-05-00657, 16-05-00647, 16-05-00091, комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН П.1. (№ 0330-2018-

0021), с использованием оборудования ЦКП “СЦСТИ” на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/НЛСЭ ИЯФ СО РАН, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парначев В.П., Вишневецкий И.И., Макаренко Н.А. и др. Природные воды Ширинского района Республики Хакасия. Томск: Издательство Томск. ун-та, 2003. 183 с.
2. Rogozin D.Y., Genova S.N., Gulati R.D., Degermendzhy A.G. // Aquatic Ecology. 2010. V. 44. Issue 3. P. 485.
3. Дарьин А.В., Калугин И.А., Максимов М.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 1. С. 141.
4. Rogozin D.Y., Tarnovsky M.O., Belolipetskii V.M. et al. // Limnologica. 2017. V. 66. P. 12.
5. Третьяков Г.А., Калугин И.А., Дарьин А. В. и др. // ДАН. Геохимия. 2012. Т. 446. № 2. С. 197.
6. Renberg I., Hansson H. // J. Paleolimnology. 2010. V. 44. P. 731.
7. Lamoureux S.F. // J. Paleolimnology. 1994. V. 10. P. 141.
8. Francus P. // Sedimentary Geology. 1998. V. 121. P. 289.
9. Boes X., Fagel N. // Sedimentary Geology. 2005. V. 179. P. 185.
10. Piminov P.A. et al. // Phys. Proc. 2016. V. 84. P. 19.
11. Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракиун Я.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 2. С. 204.
12. Дарьин А.В., Ракиун Я.В. // Научн. вестн. Новосибирского гос. техн. ун-та. 2013. № 2 (51). С. 112.
13. Дарьин А.В., Ракиун Я.В. // Научн. вестн. Новосибирского гос. техн. ун-та. 2013. № 2 (51). С. 119.
14. Vekemans B., Janssens K., Vincze L. et al. // X-ray Spectrometry. 1994. V. 23. issue 6. P. 278.
15. <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/188-standartnye-obraztsy-sostava/3430-standartnyj-obrazets-sostava-bajkalskogo-ila?Itemid=746>.
16. Холодов В.Н., Недумов Р.И // Изв. АН. СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 74.
17. Астахов А.С., Гусев Е.А., Колесник А.Н., Шакиров Р.Б. // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 9. С. 1348.