



## ГЕОХИМИЯ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА ЛИМНОГЛЯЦИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ОЗЕР НОРИЛО-ПЯСИНСКОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ (РОССИЙСКАЯ АРКТИКА)

А. Е. Мальцев<sup>1</sup>, В. А. Бычинский<sup>2</sup>, С. К. Кривоногов<sup>1,3</sup>, Г. А. Леонова<sup>1</sup>, Л. В. Мирошниченко<sup>1</sup>, А. С. Шавекин<sup>1</sup>, С. Ф. Нечепуренко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия; <sup>2</sup>Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия; <sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Впервые исследованы некоторые особенности раннего диагенеза донных отложений ледниковых озер Арктической зоны России (Пясино и Мелкое) по длинным кернам бурения. Впервые для озер Российской Арктики установлен химический состав поровых вод на всю мощность донных отложений. Показано, что обогащение поровых вод биогенными соединениями  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и растворенным органическим углеродом (РОУ) является следствием микробиологической деструкции органического вещества (ОВ), в результате которой в поровую воду переходят наиболее лабильные компоненты ОВ, а в осадках возникает восстановительная обстановка. Установлено увеличение концентраций в поровых водах Fe, Mn, Al, As, B, Ba, Co, Mo, Ni, Si, Sr, V, Y в сравнении с придонной водой вследствие диагенеза донных отложений. Показана роль ОВ в изменениях минерального состава осадков и образовании аутигенных минералов (пирит, кальцит). Бедные ОВ осадки характеризуются низкими содержаниями восстановленных форм S (в составе сульфидов Fe,  $\text{H}_2\text{S}$ , тиосульфатов и т. д.), что указывает на низкую интенсивность процессов бактериальной сульфатредукции.

**Ключевые слова:** поровые воды, озерные осадки, аутигенные минералы, диагенез, микроэлементы, геохимия, Арктика.

## GEOCHEMISTRY OF THE EARLY DIAGENESIS OF LIMNE-GLACIAL DEPOSITS ON THE EXAMPLE OF LAKES OF THE NORILO-PYASINSKAYA WATER SYSTEM (RUSSIAN ARCTIC)

A. E. Maltsev<sup>1</sup>, V. A. Bychinskiy<sup>2</sup>, S. K. Krivonogov<sup>1,3</sup>, G. A. Leonova<sup>1</sup>, L. V. Miroshnichenko<sup>1</sup>, A. S. Shavekin<sup>1</sup>, S. F. Nepochurenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V.S.Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia; <sup>2</sup>A.P.Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia; <sup>3</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

For the first time, some features of the early diagenesis of bottom sediments of glacial lakes in the Arctic zone of Russia (Pyasino and Melkoe) were studied using long drilling cores. For the first time, the chemical composition of pore waters for the entire thickness of bottom sediments was determined for the lakes of the Russian Arctic. The enrichment of pore waters with biogenic compounds  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and dissolved organic carbon (DOC) is shown to be a consequence of microbiological destruction of organic matter (OM), as a result of which the labilest components of OM pass into the pore water, and reducing environment arises in the sediments. An increase in Fe, Mn, Al, As, B, Ba, Co, Mo, Ni, Si, Sr, V, Y concentrations in pore waters was found in comparison with supra-bottom water due to the diagenesis of bottom sediments. The role of OM in changes concerned with mineral composition of sediments and formation of authigenic minerals (pyrite, calcite) was shown. Sediments poor in OM are characterized by low concentrations of reduced forms of S (sulphur in the composition of Fe sulphides,  $\text{H}_2\text{S}$ , thiosulphates, etc.), which indicates a low intensity of bacterial sulfate reduction processes.

**Keywords:** pore waters, lacustrine sediments, authigenic minerals, diagenesis, microelements, geochemistry, Arctic.

DOI 10.20403/2078-0575-2022-3-55-71

Изучение диагенеза имеет важное значение для понимания процессов литогенеза и преобразования рыхлых осадков на дне водных бассейнов в осадочные горные породы. Актуальность данной проблемы определяется в первую очередь недостаточной изученностью процессов раннего диагенеза на континенте, прежде всего в пресноводных и соленых озерах, а также верховых и низинных болотах. Хотя океанический и морской диагенез исследован достаточно подробно [15, 23, 24, 27], вопрос о диагенетических процессах в малых озерах остается открытым [3, 20, 21]. Еще менее изучен диагенез

осадков озер Арктики, который существенно отличается от такового в морях и океанах: недостатком сульфат-иона, иным типом трансформации поровых вод, химическим составом донных отложений, генезисом органического вещества [4, 6, 11, 13].

Гляциальные (ледниковые) отложения озер Арктики с однородным вещественным составом и низкими скоростями накопления в голоцене идеально подходят для изучения процессов раннего диагенеза на континенте. Для ледниковых озер характерен почти неизменный химический состав поверхностных вод на всем протяжении голоцена, что позволя-

ет наиболее точно изучать метаморфизацию поровых вод в диагенезе и лучше диагностировать образование аутигенных минералов. Озера арктического и субарктического поясов России существенно отличаются от озер умеренного пояса: последним свойственны очень неоднородный вещественный состав донных отложений, большая их слоистость и относительно малая мощность [20, 21]. В осадках таких озер довольно сложно отделить дигенетические минералы от минералов, образованных в ходе осадконакопления при смене внутриводоемных условий на разных этапах голоцена, например, осаждение кальцита вследствие повышения солености озерных вод. Довольно сложно диагностировать, с чем связано изменение химического состава поровых вод: были ли это диагенетические процессы, или это отражение изменения химического состава воды во время повышения уровня озера.

Помимо этого, в континентальных водоемах Российской Арктики геохимия донных отложений изучена недостаточно [13], а процессы раннего диагенеза осадков не рассматривались вовсе. В целом большая часть исследований в регионе связана с экологическим мониторингом природных вод или с геохимией отдельных элементов [2, 4, 6, 7, 11]. Все это ставит данную проблему в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и в практическом аспекте. Взяв за основу методологические подходы к изучению геохимии диагенеза осадков морей и океанов [5, 19, 23, 24, 27], авторы применили ее к озерам Арктики. Цель работы – исследование геохимии постседиментационных превращений, протекающих в донных отложениях и поровых водах в ходе процессов раннего диагенеза на континенте.

### Объекты и методы исследований

Озера Пясино и Мелкое<sup>1</sup> входят в Норило-Пясинскую водную систему (НПВС), которая является уникальным азональным водосбором арктической зоны России и представляет собой цепь озер, соединенных водотоками (рис. 1). Она находится в зоне лесотундры в юго-западной части Северо-Сибирской низменности на северо-западном краю плато Путорана [9].

Современный рельеф и чехол рыхлых отложений сформировались в плейстоцене в основном под воздействием оледенения. На месте растаявших ледников оставались выпаханые ими котловины, которые, заполняясь водой, становились морено-подпрудными озерами. Считается, что весь рельефообразующий комплекс ледниковых и ледниково-озерных отложений западной окраины плато имеет сартанский возраст, однако геохронология

отложений данного региона недостаточно разработана [14]. Тем не менее известно, что дегляциация началась около 20 тыс. лет назад и окончилась 11,7 тыс. лет назад с наступлением современного голоценового межледникового времени. Каждое озеро НПВС (Пясино, Мелкое, Лама), отгорожено собственной грядой и, таким образом, связано с отдельными стадиями оледенения. Соответственно, эти озера имеют разный возраст – от более древнего до более молодого [8].

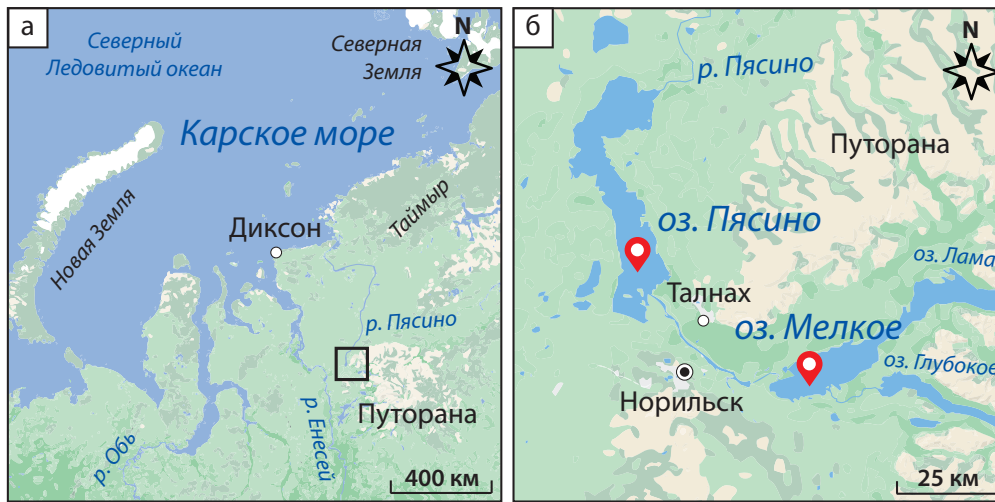
Оз. Пясино расположено в районе отрогов плато Путорана примерно в 20 км от Норильска (см. рис. 1). В озеро впадают реки Норильская, Амбарная, Коева, Бучеко-Юрэх, Щучья; из северного конца озера вытекает р. Пясино, впадающая в Карское море [2]. Площадь озера 735 км<sup>2</sup>, оно вытянуто с юга на север на 70 км, ширина достигает 15 км. Большая часть поверхностных донных отложений представлена песчаным материалом преимущественно кварц-полевошпатового характера [13]. Оз. Пясино, являющееся заключительным звеном НПВС, играет роль регулятора и накопителя сбросов загрязняющих веществ Норильского горно-металлургического комплекса, особенно по нефтепродуктам и тяжелым металлам (Cu, Ni) [7, 11]. Норильский район представляет собой крупный рудный узел и включает в себя сульфидные Cu-Ni месторождения [12].

Оз. Мелкое расположено в широкой котловине между западными отрогами плато Путорана, приблизительно в 25 км восточнее Норильска (см. рис. 1). Его площадь 270 км<sup>2</sup>. В южной части в него впадает р. Глубокая, которая вытекает из оз. Глубокое. Озеро соединяется с оз. Лама протокой длиной 18 км. Берега оз. Мелкое в основном пологие, местами заболоченные, дно преимущественно песчаное. Питание снеговое и дождевое.

Бурение донных отложений озер проводилось вибрационным методом поршневым пробоотборником Ливингстона. Бурильная установка состоит из надувного понтона водоизмещением около 5 т, вышки с грузоподъемными механизмами и бура с набором штанг общей длиной 30 м. Применяемая вибрационная технология бурения позволила получить непрерывные керны озерных отложений диаметром 7,5 см, которые имеют ненарушенную структуру. Длина керна бурения оз. Пясино составила 4 м (координаты точки бурения: N 69.65102°, E 87.87651°), оз. Мелкое – 3,2 м (N 69.31101°, E 89.10311°).

После бурения керны извлекали из пробоотборника, измеряли в них значения pH и Eh с помощью ионометра «Анион 4100», затем герметично упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию. Поровые воды отжимали из 10-сантиметровых слоев керна донных осадков по стандартной методике в пресс-форме диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса «Отес PI.88.00»

<sup>1</sup> На этих озерах, а также на р. Пясино еще в 1921 г. побывал великий геолог, исследователь Арктики, Николай Николаевич Урванцев, открывший и норильские медно-никелевые руды, и норильские угли [16, с. 183–190].



**Рис. 1.** Карта-схема района исследования (а), расположения озер и точек бурения (б)

в герметичные шприцы, чтобы ограничить доступ кислорода согласно [4].

Пробы озерной воды отбирали в поверхностном метровом слое батометром с борта понтона. Сразу после отбора в пробах воды проводили измерение pH, Eh и температуры при помощи pH-анализатора «Анион 4100». Воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) не консервировали. Воду на микроэлементы отбирали в полиэтиленовые контейнеры, фильтровали через мембранный фильтр с порами диаметром 0,45 мкм и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты.

Определение содержания анионов в озерных и поровых водах проводили титриметрическим методом ( $\text{HCO}_3^-$ ) и методом капиллярного электрофореза ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ). Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой использовали для определения в воде концентраций катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и микроэлементов (Si, Al, B, Ba, Sr, P, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti) на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell, США). Определения содержания растворенного неорганического (РНУ) и органического (РОУ) углерода в отфильтрованных пробах воды выполняли с использованием анализатора Multi N/C 2100S (Analytik Jena AG, Германия).

Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ использовали для определения химических элементов в донных отложениях на автоматизированной установке «Гранд-Поток», предназначенной для возбуждения в электрической дуге атомно-эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки – вдувания [1]. Формы нахождения серы ( $S_{\text{общ}}$  – общая,  $S_{\text{сульфат}}$  – сульфатная (VI) и  $S_{\text{сульфид}}$  – сульфидная (II)) в донных отложениях проводили по стандартной методике согласно [21]. Для определения органического вещества пробы донных отложений подвергались сухому озолению в муфельной печи путем ступенчатого нагревания до 450 °C в течение 4 ч. По разности зольного остатка и сухой пробы вычислялось содержания ОВ. Минеральный состав осадка исследован методом рентгеновской

порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4, излучение Cu-K $\alpha$ . Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава образцов донных отложений с использованием электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Для расчета форм нахождения химических элементов (физико-химическое моделирование) в поровых водах и их минеральных форм применен программный комплекс «Селектор-С» согласно [28]. Основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс.

Коэффициенты водной миграции элементов в поровых водах рассчитаны по формуле [10]

$$K_x = m_x \cdot 100 / a n_x,$$

где  $m_x$  – содержание элемента  $x$  в воде, мг/л;  $n_x$  – содержание элемента  $x$  в донном осадке, вес. %;  $a$  – минерализация, мг/л.

Для оценки интенсивности водной миграции используются четыре градации коэффициента водной миграции: 1) очень сильная ( $K_x$  от  $n \cdot 10$  до  $n \cdot 100$ ); 2) сильная ( $n - n \cdot 10$ ); 3) средняя ( $0,1n - n$ ); 4) слабая и очень слабая ( $< 0,01n$ ).

## Результаты исследований

**Химический состав озерных вод.** Озерные воды оз. Пясино отнесены к гидрокарбонатно-сульфатному классу, группе кальция и натрия, оз. Мелкое – к гидрокарбонатному классу, группе кальция (табл. 1). По окислительно-восстановительным условиям озерные воды исследованных озер отнесены к типу окисленных (Eh 187–281 мВ), по щелочно-кислотным условиям – к классу нейтральных (pH 7,6–7,8), по общей минерализации ( $\Sigma = 132\text{--}163$  мг/л) – к семейству ультрапресных вод. Озерные воды оз. Мелкое характеризуются чуть большими содержаниями всех катионов, оз. Пясино – чуть более высокими концентрациями  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  (см. табл. 1).

Высокие содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  (38 мг/л) в низкоминерализованных озерных водах оз. Пясино





Таблица 1

Основные гидрохимические показатели озерных вод исследованных водоемов

Показатель, мг/л	Оз. Пясино	Оз. Мелкое	Элемент, мкг/л	Оз. Пясино	Оз. Мелкое
pH	7,58	7,82	Al	25,02	1,08
Eh, мВ	+187	+281	B	18,36	5,88
PO <sub>4</sub>	4,5	1,2	Ba	2,97	11,43
PHУ	8,6	4,1	Sr	167,16	214,62
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67	112	Fe	42,48	13,08
Cl <sup>-</sup>	2,7	1,5	Mn	4,36	0,52
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,18	0,01	Co	0,18	0,24
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,25	<0,25	Cu	2,7	11,46
F <sup>-</sup>	0,25	0,07	Zn	46,32	1,44
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,01	0,28	Mo	0,42	35,52
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	37,8	7,5	Li	0,72	0,48
Ca <sup>2+</sup>	15,75	26,4	Ni	15,00	4,44
Mg <sup>2+</sup>	2,84	8,7	Ti	0,18	1,68
Na <sup>+</sup>	4,70	5,4	V	0,63	9,15
K <sup>+</sup>	0,35	0,76	Y	0,07	<0,01
Si <sup>2+</sup>	4,72	3,61	Se	<0,01	7,86
Сумма ионов	132	163	La	<0,01	0,24

связаны с антропогенным загрязнением водоема, что подтверждается и в работах других исследователей [2, 4, 6]. Антропогенная нагрузка на экосистему также выражается и в более высоких (относительно оз. Мелкое) содержаниях в озерных водах PO<sub>4</sub> (4,5 мг/л), PHУ (8,6 мг/л и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,18 мг/л) (см. табл. 1).

Макро- (Si, Al, Fe) и микроэлементы (B, Ba, Sr, Mn, Co, Ni, Li, Cu, Zn, Ti, V, Mo, Y, Zr, Ag, Se, La) являются важнейшими компонентами гидрогеохимического своеобразия лимногеосистем. Основное различие озерных вод: в оз. Пясино более высокие содержания (мкг/л) Al (25), B (18), Fe (42), Mn (4) и особенно Zn (46) и Ni (15), что можно объяснить большей антропогенной нагрузкой на экосистему озера, а в оз. Мелкое более высокие концентрации (мкг/л) Ba (11), Zr (0,4), Ag (0,2), Se (8), La (0,2), Cu (11), Mo (36) и V (9), а также Si и Sr (см. табл. 1).

Стоит отметить, что в поверхностных водах оз. Мелкое содержания Ti выше на порядок (1,68 мкг/л), что отражается и на значениях титанового модуля (ТМ = TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [17] для неконсолидированного осадка (НО): в оз. Мелкое 0,193, в оз. Пясино 0,078. Это значительно выше ТМ глинистых отложений и больше характерно для ТМ кремниевых вещества планктона [17].

**Строение донных отложений.** Осадки оз. Пясино неоднородны по вещественному составу и представляют собой гляциальные отложения, верхние 288 см которых сложены серыми илами; ниже (с четко выраженной границей) залегают светло-коричневые илы, которые к нижним интервалам становятся более серыми (рис. 2, а). Верхние 18 см осадка – это сильно обводненные (до 90–95 %) серо-коричневые илы. В инт. 232–248 см отмечены визуально хорошо различимые темно-серые гли-

нистые отложения с черными вкраплениями, представляющие собой небольшие слои, обогащенные органическим веществом.

Гляциальные отложения оз. Мелкое визуально имеют однородный вещественный состав на всю мощность керн и сложены голубовато-серыми илами (см. рис. 2, б). Верхние 15 см осадка сильно обводненные, ниже по разрезу обводненность донных отложений падает до 85–90 %; в инт. 65–93 см, где залегают очень плотные илы, – до 75–80 %. В инт. 155–179 см обводненность озерных илов вновь возрастает примерно до 85 %. Здесь залегают рыхлые озерные отложения с ржавыми прослоями. Далее вниз по разрезу обводненность донных отложений падает, наблюдаются более плотные голубовато-серые илы.

**Минеральный состав донных отложений.** Главные породообразующие минералы гляциальных отложений исследованных озер Арктики – это хлорит/сметит, пироксен и плагиоклаз. В донных отложениях оз. Пясино установлено очень много хлорит/сметита с малым количеством смектитовых слоев, в существенно меньших количествах – пироксена (авгит-диопсид), плагиоклаза, еще меньше – кварца, слюды (очень неупорядоченной) и цеолита (см. рис. 2, а). С глубиной количество кварца уменьшается до следовых значений. В интервале керн 232–248 см, представленном темными отложениями, отмечены следы кальцита и пирита (см. рис. 2, а). Минеральный состав донных отложений оз. Мелкое однородный по всей глубине разреза. Установлено очень много хлорит/сметита с малым количеством смектитовых слоев, мало плагиоклаза, пироксена (авгит-диопсид), еще меньше кварца и цеолита (рис. 2б). В инт. 120–160 см дон-





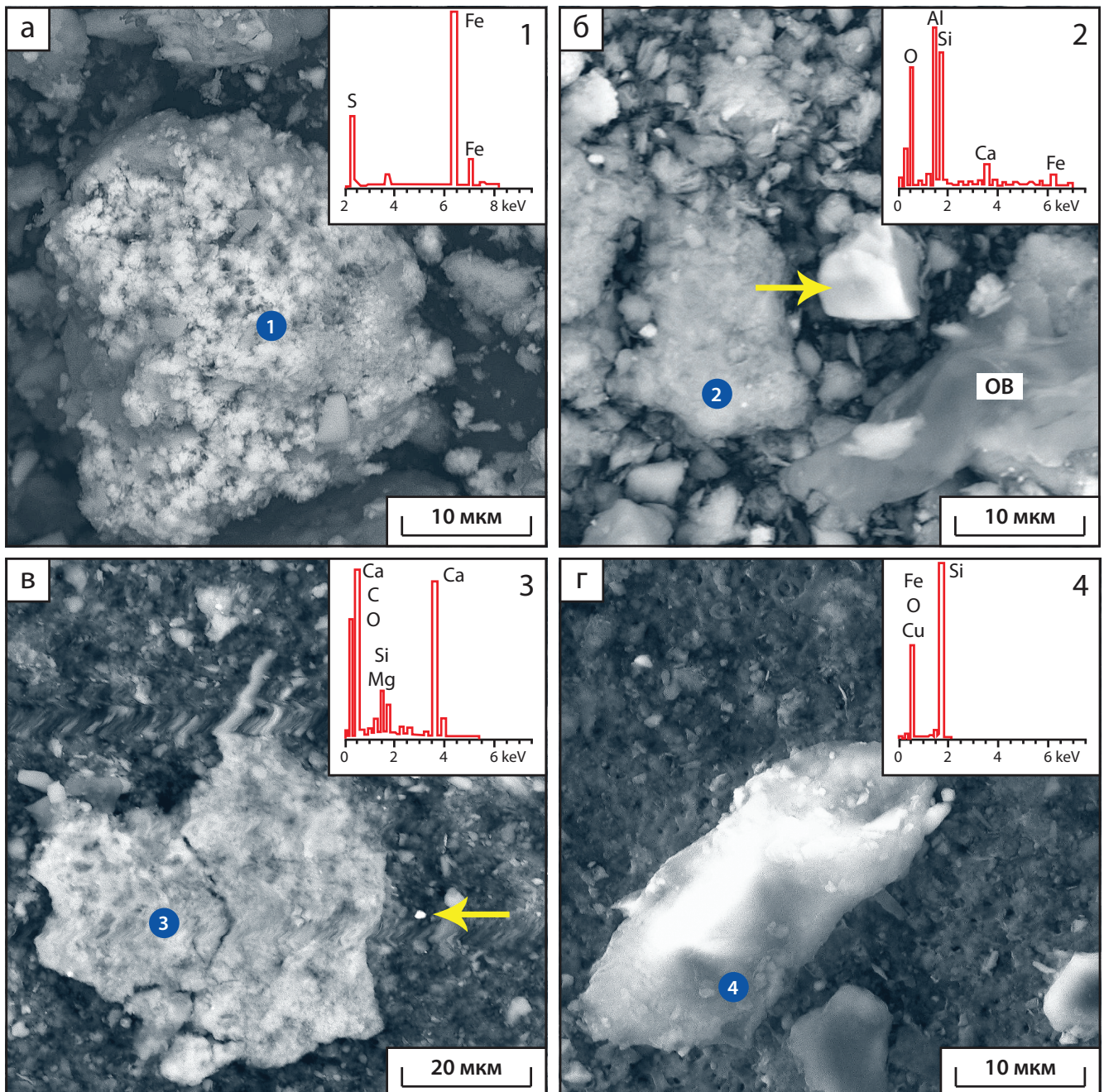
ных отложений оз. Мелкое были обнаружены следы пирита и кальцита.

Электронная сканирующая микроскопия показала, что в составе осадков исследованных озер содержится большое количество различных алюмосиликатов (плаггиоклаз, КПШ, амфибол, пироксены, хлорит, кварц). Акцессорные минерал донных отложений – монацит, рутил, ильменит, хлоритоид и турмалин; обнаружены фосфаты кальция, оксиды и гидроксиды железа, марганца. В осадках оз. Пясино по данным электронной сканирующей микроскопии выявлены высокие содержания Cu и Ni, присутствие Ta и Zr. В интервале керна 232–

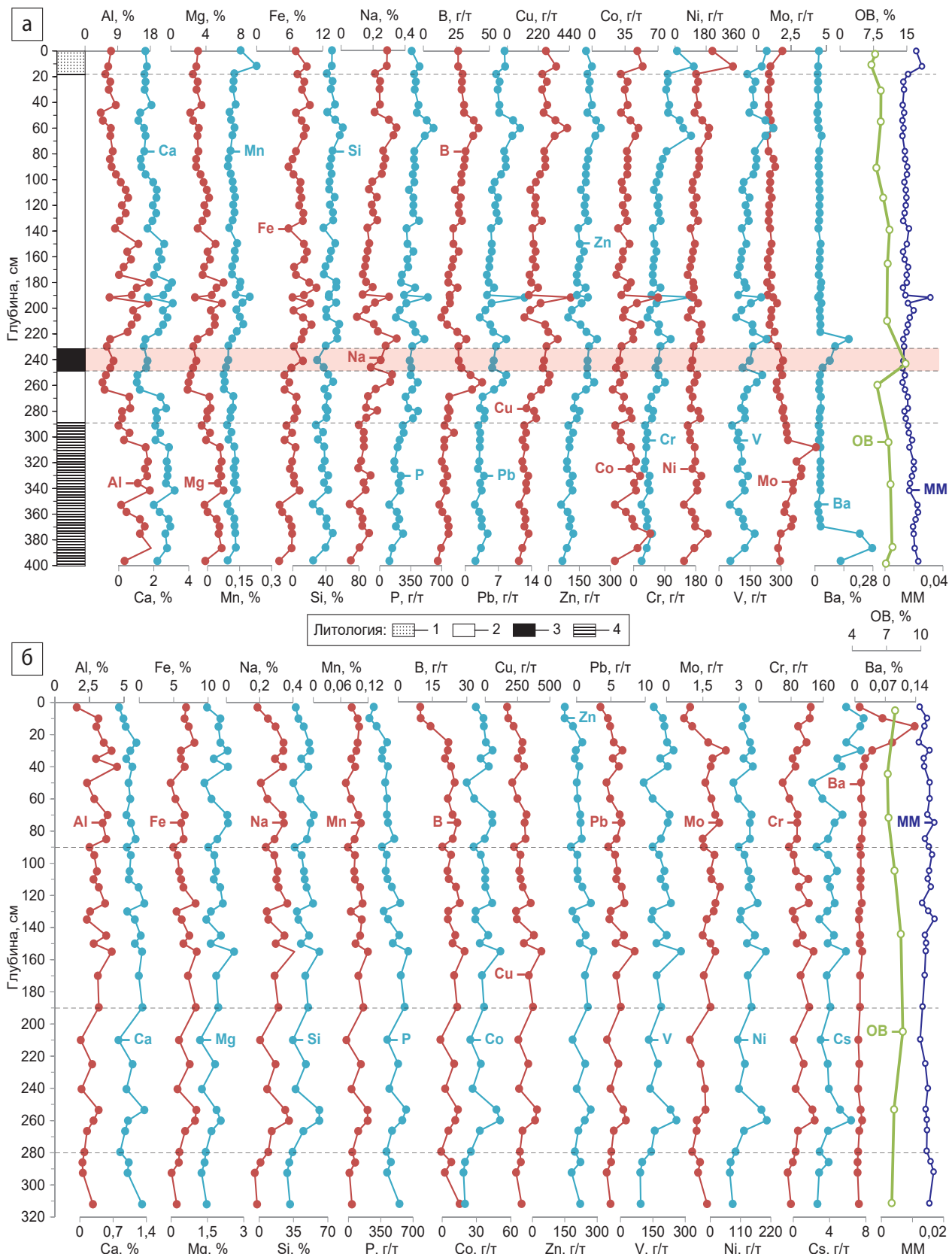
248 см в большом количестве обнаружены как отдельные кристаллы, так и фрамбоиды пирита, каолинит, а также карбонаты (рис. 3, а–в). Также на фильтрах при фильтрации поровых вод осадка оз. Мелкое в интервале 100–140 см установлены отдельные кристаллы пирита размером менее 5 мкм, а в верхних интервалах – присутствие аморфного (аутигенного) кремния (см. рис. 3, г).

#### Химический состав донных отложений.

Распределение ОВ по разрезу донных отложений оз. Пясино (рис. 4, а) довольно выдержано и составляет 7,5–11,6 %, за исключением инт. 232–248 см – до 14,7 %, а для верхнего интервала осадка (0–10 см)



**Рис. 3.** Микрофотографии и энергодисперсионные спектры аутигенных минералов в донных отложениях (а, б) и на поверхности фильтров (в, г) с размером ячеек 0,45 мкм, которые использовались для фильтрации поровых вод. Оз. Пясино: а – пирит в органическом матрице, инт. 234–238 см; б – каолинит-? ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  38,9 %,  $\text{SiO}_2$  45,8 %), инт. 210–220 см (стрелкой показан обломочный (терригенный) оксид железа); в – кальцит, инт. 234–238 см (стрелкой показан кристалл пирита); оз. Мелкое: г – аморфный кремний, инт. 20–30 см



**Рис. 4.** Распределение химических элементов, ОБ и марганцевого модуля (ММ) по разрезам донных отложений оз. Пясино (а) и оз. Мелкое (б)

Усл. обозн. см. на рис. 2

характерны самые низкие содержания (7,5 %). Концентрация ОБ в донных отложениях оз. Мелкое (см. рис. 4, б) в целом чуть ниже – 7,1–8,4 % (резких изменений не установлено).

Распределение ряда химических элементов по разрезу донных отложений оз. Пясино хорошо маркирует смену вещественного состава осадка (см. рис. 4, а). Так, верхние 18 см осадка, представ-



ленные обводненными серо-коричневыми илами, характеризуются ростом содержаний Mn (0,23 %), Ni (336 мг/кг) и Mo (1,87 мг/кг). Довольно существенный рост содержаний Ni в верхних интервалах осадка отражает антропогенное загрязнение озерной экосистемы в XX и XXI вв. Темно-серые глинистые отложения в инт. 232–248 см, обогащенные ОВ, заметно отличаются от основной толщи донных отложений: уменьшаются содержания ряда литофильных элементов (Al 5,7 %, Si 37,3 %, Ca 1,1 %, Mg 2,2 %, Mn 0,08 %), а биофильных – увеличивается (Cu 300 мг/кг, Zn 190 мг/кг), как и Ba (716 мг/кг) и Na (0,32 %). В светло-коричневых илах в инт. 288–354 см повышаются средние концентрации Al (14,8 %), Ca (2,7 %), Mg (5,1 %), Mo (2,4 мг/кг), снижаются – Na (0,1 %), P (188 мг/кг), Zn (97 мг/кг).

Для донных отложений оз. *Мелкое*, имеющих однородный вещественный состав, типично более выдержанное распределение химических элементов по разрезу (см. рис. 4, б): в верхних обводненных интервалах осадка (0–15 см) уменьшаются концентрации Al (1,6 %), Si (37,3 %), Ca (0,82 %), Mg (1,5 %), Na (1,6 %), Mn (0,2 %), Cu (169 мг/кг), Zn (150 мг/кг), Mo (0,97 мг/кг), Ba (107 мг/кг); в инт. 15–30 см отмечается аномальный рост количества Ba (до 1375 мг/кг). Для минеральных ДО характерны довольно низкие содержания Al на уровне 1,6–4,1 % (среднее – 2,9 %); в нижних интервалах осадка (190–300 см) наблюдается незначительное снижение средних содержаний Ca (1 %) и Ni (123 мг/кг).

В целом, в исследованных озерах Арктики отмечаются невысокие значения марганцевого модуля ( $MM = Mn/Fe$ ) и содержания Mn по разрезу, а также относительно равномерное его распределение (см. рис. 4), что характерно для восстановленных терригенных осадков [15].

Довольно высокие содержания Ni, Cu, Zn, Co по всем разрезам исследованных озер – это специфика данного региона. Норильский район представляет собой крупный рудный узел, включающий уникальные сульфидные Cu-Ni месторождения. Известные здесь рудоносные интрузии и связанные с ними Cu-Ni месторождения практически все имели выход на дневную поверхность и были обнаружены в обнажениях [12]. Рост содержаний Ni, Cu, Zn, Co, Cr и Mo для верхних 20 см осадка оз. *Пясино* – это результат антропогенной нагрузки на экосистему озера, по-видимому, загрязнения расположенного поблизости Норильского комбината.

**Формы S.** Осадки исследованных озер характеризуются низким содержанием общей серы (табл. 2), которая представлена в основном окисленными формами S (VI), т. е. сера в составе сульфатов. Только в донных отложениях оз. *Пясино* с глубиной появляется S (II), т. е. ее восстановленные соединения (сера в составе сульфидов Fe, H<sub>2</sub>S и т. д.). В ДО оз. *Мелкое* восстановленные формы S отсутствуют. Все это указывает на малую интенсивность процессов бактериальной сульфат-редукции,

что характерно для большинства пресноводных озер [20, 21]. Только в оз. *Пясино* в интервале 233–244 см (темно-серая глина с черными вкраплениями, богатыми ОВ) восстановленные формы серы начинают доминировать над окисленными, здесь же в поровых водах отмечается резкое падение  $SO_4^{2-}$ .

**Таблица 2**

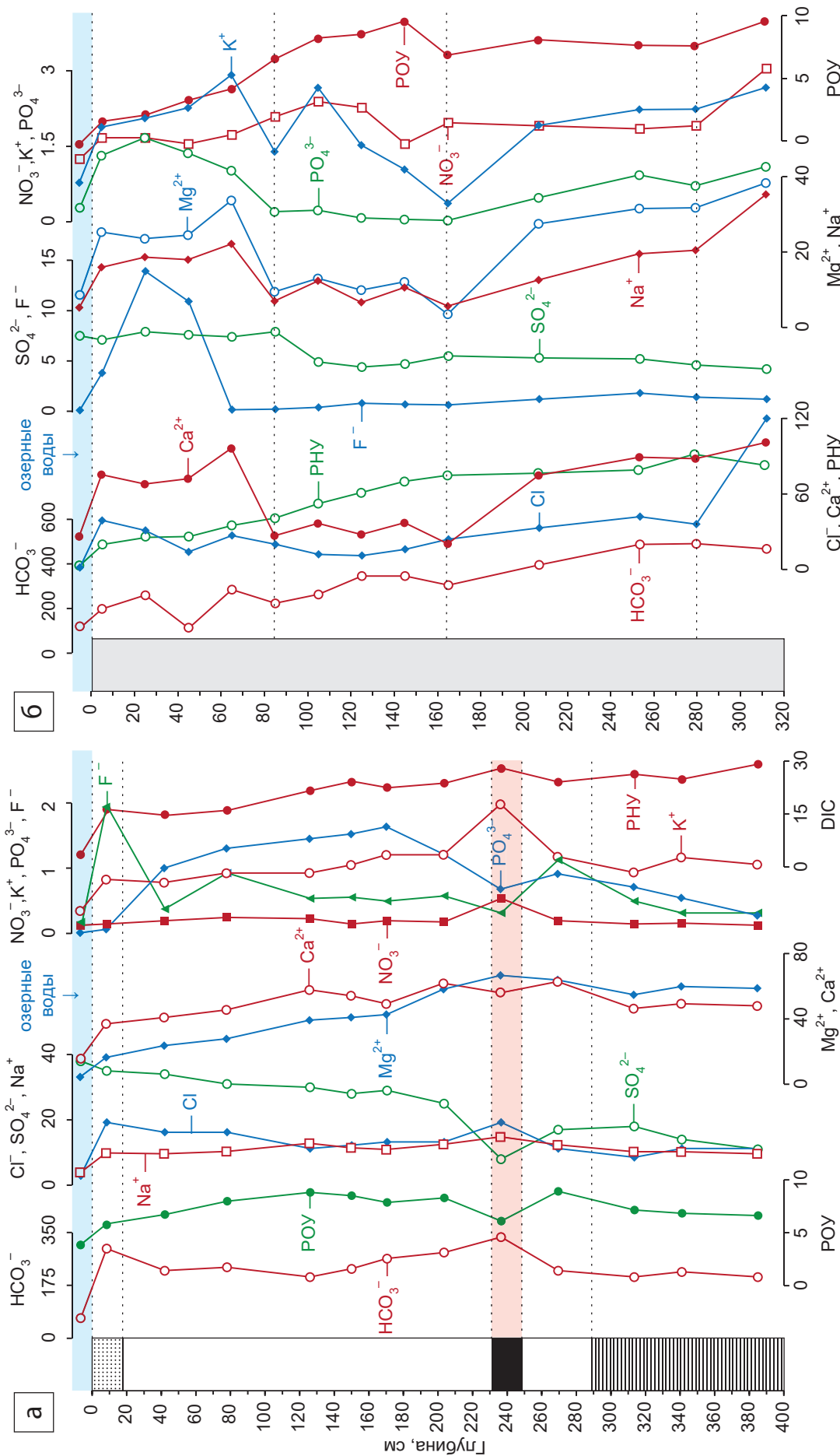
Распределение форм S (мас.д. %), pH и Eh (мВ) по глубине разрезов отложений

Слой, см	S <sub>общ</sub>	S (VI)	S (II)	Eh	pH
<i>Оз. Пясино</i>					
6	0,031	0,031	0	–94	7,84
48	0,029	0,029	0	–149	8,28
156	0,032	0,031	0,001	–173	8,26
235	0,100	0,030	0,070	–208	8,33
264	0,034	0,030	0,004	–189	8,25
363	0,028	0,028	0	–121	8,43
<i>Оз. Мелкое</i>					
2	0,040	0,040	0	+38	7,41
12	0,041	0,041	0	–65	7,44
32	0,040	0,040	0	–95	7,45
52	0,045	0,045	0	–133	7,53
172	0,030	0,030	0	–167	8,29
232	0,029	0,029	0	–119	8,06

**Химический состав поровых вод.** Концентрация  $HCO_3^-$  в поровых водах уже в верхних интервалах донных отложений исследованных озер *Пясино* и *Мелкое* (рис. 5) возрастает с 67–112 до 199–297 мг/л, увеличиваясь с глубиной до 335–491 мг/л, что указывает на рост минерализации органического вещества вниз по разрезу. Гидрокарбонат-ион является главным анионом поровых вод и составляет в среднем до 86 % от суммы анионов. Средние значения pH вниз по разрезу осадка увеличиваются с 7,6–7,8 до 8,1–8,4 на фоне резкого падения Eh с +327 мВ до –260 мВ. Установлен рост с глубиной содержаний растворенного неорганического углерода (РНУ) и основных ионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ). Отмечается обогащение поровых вод исследованных озер биогенными компонентами ( $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и РОУ) вследствие микробиологической деструкции органического вещества [3, 5, 18, 20].

Распределение  $SO_4^{2-}$  в поровых водах озер выдержано для верхних интервалов донных отложений: в оз. *Пясино* в среднем 32,5, в оз. *Мелкое* 7,3 мг/л соответственно (см. рис. 5), что сопоставимо с содержанием сульфатов-ионов в озерной воде (37,8 и 7,5 мг/л соответственно). Глубже вследствие процессов бактериальной сульфат-редукции, содержаний  $SO_4^{2-}$  плавное снижаются до 20,8 (оз. *Пясино*) и 5,2 мг/л (оз. *Мелкое*). Низкая активность процессов бактериальной сульфат-редукции не приводит к падению концентраций РОУ в поровых водах, за исключением темного прослоя осадков в оз. *Пясино* в инт. 232–248 см, где отмечается и существенное





**Рис. 5.** Распределение растворенного органического углерода (РОУ), растворенного неорганического углерода (РНУ) и основных ионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) в озерных и поровых водах донных отложений оз. Пясино (а) и оз. Мелкое (б)  
Усл. обозн. см. на рис. 2

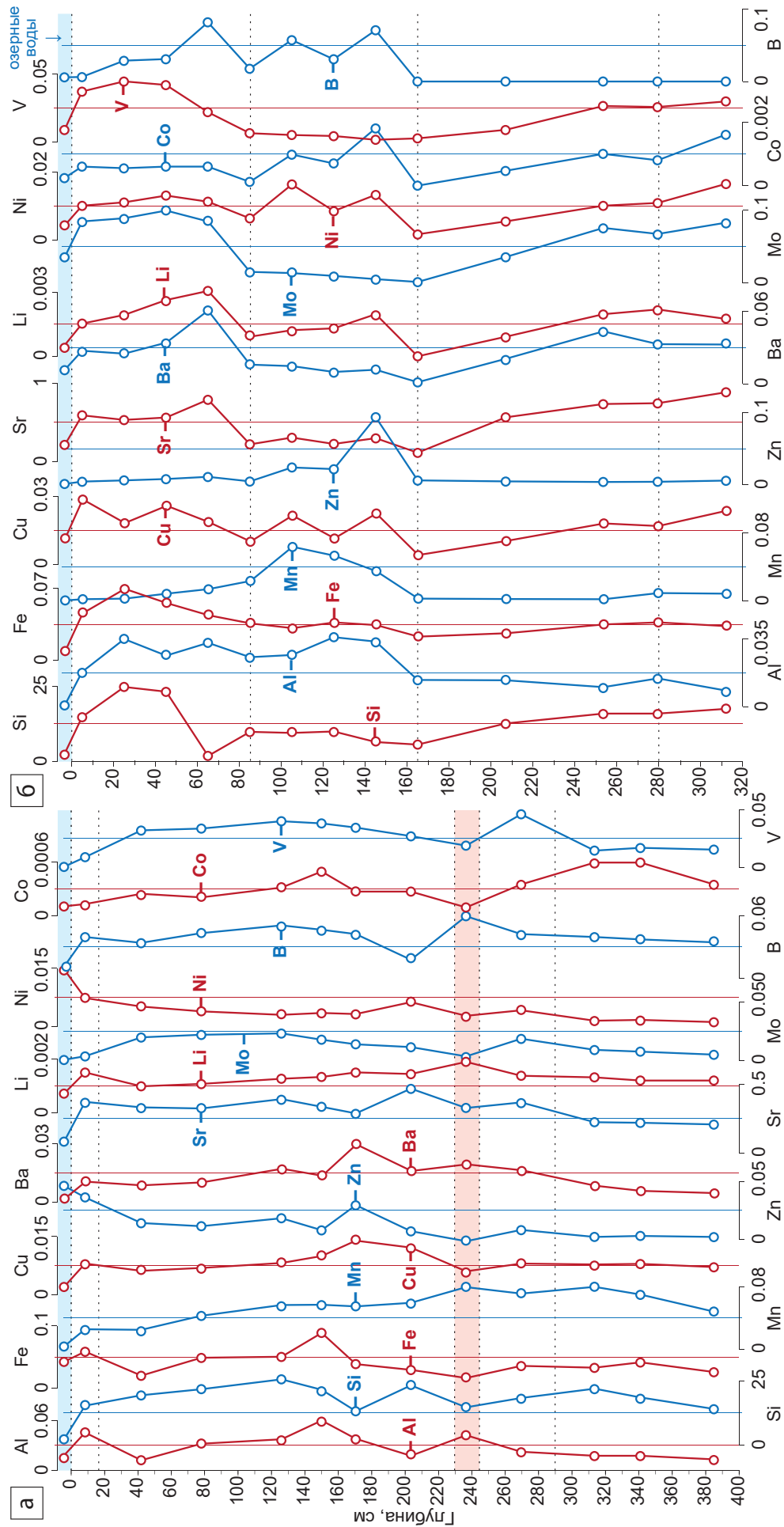


Рис. 6. Распределение химических элементов (мг/л) в озерных и поровых водах донных отложений оз. Пясино (а) и оз. Мелкое (б)



снижение РОУ (с 7,9 до 5,8 мг/л), хотя в целом наблюдается тренд на его РОУ с глубиной.

Установлено увеличение концентраций в поровых водах большинства химических элементов в сравнении с придонной водой, что отражает диагенетические преобразования в донных отложениях (рис. 6).

Интервал 232–248 см оз. *Пясина* характеризуется ростом содержаний Al, Mn, Li, B и снижением концентраций Si, Fe, V, Cu, Sr, Mo и Ni. В озерных водах отмечаются самые высокие его содержания Ni (0,0150 мг/л), которые в поровых водах снижаются до 0,0015–0,0055 мг/л, увеличиваясь до 0,0073 мг/л только в инт. 200–210 см (см. рис. 6, а). Самые высокие концентрации Zn установлены в озерных водах (0,046 мг/л), в поровых водах они уменьшаются с глубиной от 0,036 мг/л в верхних 10 см осадка до 0,030–0,002 мг/л вниз по разрезу. Содержания Mn с глубиной увеличиваются от 0,0242 до 0,0736 мг/л, что характерно для восстановленных осадков.

По характеру распределения химических элементов в поровых водах оз. *Мелкое* можно выделить два интервала, в которых их концентрации изменяются (см. рис. 6, б). Интервал 5–85 см характеризуется заметным ростом концентраций Si, Mo, V; в инт. 85–165 см содержания Mn, Ni, Co увеличиваются, а Sr, Ba, Mo, V – снижаются. В инт. 165–320 см уменьшаются содержания Al, Zn, B; концентрации Fe повышаются к верхним горизонтам отложений от 0,0248 до 0,0635 мг/л, что в 6 раз выше, чем в озерных водах (0,0131 мг/л). Для Al характерен заметный рост содержаний в инт. 30–165 см до 0,0244–0,0322 мг/л.

### Обсуждение результатов

Основные изменения минеральной составляющей осадков прямо или косвенно связаны с органическим веществом и происходят за счет энергии химических (главным образом микробиологических) процессов деструкции и минерализации органического вещества осадка. Ведущая роль ОВ в процессах раннего восстановительного диагенеза хорошо показана для океанических и морских осадков [5, 18, 19, 23, 27].

**Значения Eh, pH.** В осадках исследованных озер установлен восстановительный тип диагенеза, причем наличие даже незначительного количества ОВ способствует образованию восстановительной обстановки уже в верхних интервалах донных отложений (0–12 см), где значения Eh от –65 до –94 мВ (табл. 3). В ДО хорошо выраженный окисленный слой отсутствует (за исключением первых 2 см осадка оз. *Мелкое*), все геохимические процессы в осадках проходят в анаэробных условиях. С глубиной значения Eh резко уменьшаются от –119 до –208 мВ.

Таким образом, основным показателем изменения физико-химических свойств поровых вод является снижение Eh по разрезу донных отложений

до отрицательных значений вследствие деструкции ОВ, бактериального потребления кислорода и образования  $H_2S$  в результате процессов сульфат-редукции. Повышение pH в донных отложениях в более глубоких интервалах связано с ростом концентрации по глубине разреза гидрокарбонат-ионов, РНУ и образованием  $H_2S$ . Защелачивание среды может происходить и в результате процессов метаногенеза, восстановления нитрит- и нитрат-ионов, образования  $NH_4^+$  [3, 20, 21]. Таким образом, сульфат-редукция приводит к увеличению значений pH, так как вследствие этого уменьшается содержание аниона сильной кислоты ( $SO_4^{2-}$ ) и возрастает концентрация  $HCO_3^-$ , что способствует выпадению  $CaCO_3$  и локальному уменьшению  $Ca^{2+}$  в поровой воде.

**Анионы.** Установлено, что в осадках исследованных озер процессы бактериальной сульфат-редукции идут достаточно вяло: концентрация  $SO_4^{2-}$  в поровых водах практически не изменяется с глубиной и сопоставима с таковой в озерных водах, которые являются основным источником сульфат-ионов для поровых. На незначительную интенсивность сульфат-редукции указывает и почти полное отсутствие восстановленных форм серы в осадках (см. табл. 2). Значимое снижение сульфат-ионов в осадке оз. *Пясина* отмечается только в черном прослое из инт. 232–248 см, а в осадке оз. *Мелкое* – с глубины 84 см. Выдержанные концентрации сульфат-иона в поровых водах верхних сильнообводненных (влажность до 90–95 %) интервалов могут быть объяснены постоянным поступлением  $SO_4^{2-}$  в осадок из озерных вод. Снижение концентраций  $SO_4^{2-}$  в поровых водах оз. *Мелкое* установлено в более глубоких горизонтах, хотя процессы сульфат-редукции, по-видимому, начинаются уже в самых верхних интервалах. На это указывают и обнаруженные методом сканирующей электронной микроскопии одиночные кристаллы пирита на фильтрах, через которые фильтровали поровые воды.

На проходящие процессы бактериальной сульфат-редукции вследствие деструкции ОВ во всех исследованных озерах указывает рост отношения  $HCO_3^-/SO_4^{2-}$  (см. табл. 3). Однако в целом в пресноводных озерах Арктики бактериальная сульфат-редукция идет менее интенсивно, чем в исследованных нами озерах Западной Сибири и Прибайкалья [20, 21].

Можно заключить, что для пресноводных озер бактериальная сульфат-редукция идет менее интенсивно, чем в морях и океанах, поскольку такие пресноводные озера содержат мало  $SO_4^{2-}$ . Известно [3, 22], что для осадков пресноводных озер характерны процессы образования карбонатов, в то время как образование пирита часто менее интенсивно. Таким образом, основной особенностью пресноводного диагенеза континентальных водоемов является малое количество  $SO_4^{2-}$ , что обуславливает выделение такого диагенеза в особый бессульфатный диагенез. Помимо этого, низкая интенсивность процессов





Таблица 3

Отношение между основными ионами в озерных (0 см) и поровых водах

Горизонт, см	Ca <sup>2+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>
<i>Оз. Пясино</i>				
0	5,55	3,35	1,76	1,74
8	4,21	2,22	8,49	0,88
42	4,79	1,71	6,59	1,49
78	4,94	1,62	7,58	1,75
126	4,91	1,47	6,77	3,58
150	5,23	1,32	8,21	3,43
171	5,01	1,15	9,10	3,30
204	5,40	1,06	11,36	4,49
237	5,21	1,07	41,88	3,52
270	5,56	0,98	13,18	5,83
314	5,05	0,84	11,28	6,63
341	5,38	0,82	15,71	5,46
385	5,60	0,81	18,45	5,36
<i>Оз. Мелкое</i>				
0	3,05	4,89	14,93	3,60
5	2,99	4,70	28,03	0,41
25	2,89	3,63	32,91	0,61
45	2,95	3,99	14,74	1,29
65	2,86	4,33	38,51	0,83
85	2,85	3,78	28,35	0,36
105	2,83	2,94	53,88	1,04
125	2,83	4,12	78,64	0,62
145	3,08	3,47	73,62	0,67
165	5,86	3,55	55,45	0,24
254	2,84	4,55	93,85	0,47
280	2,78	4,29	106,74	0,57
312	2,64	2,86	111,43	0,30

бактериальной сульфат-редукции в исследованных осадках озер Арктики частично связана и с низким содержанием ОВ в донных отложениях.

Довольно выдержанные концентрации в поровых водах Cl<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> (см. рис. 5) косвенно указывают на практически неизменный состав озерных вод за весь период голоцена. Исключение составляет только распределение в поровых водах F<sup>-</sup> в верхних 10 см для оз. Пясино и 40 см для оз. Мелкое, для которых характерно резкое увеличение его концентраций. Для первого это, видимо, связано со сменой вещественного состава осадка. Определить причину для оз. Мелкое можно только после дальнейших исследований, хотя, вероятно, она та же.

**Катионы.** С глубиной в поровых водах донных отложений исследованных озер изменяются отношения основных катионов (см. табл. 3), что обусловлено процессами выщелачивания и катионного обмена в системе поровая вода – осадок.

Рост минерализации поровых вод с глубиной, а также изменение отношений между основными катионами и анионами отражает диагенетические преобразования ДО. Рост минерализации поровых вод определяется прежде всего увеличением концентраций с глубиной ионных пар Ca<sup>2+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Увеличение Ca<sup>2+</sup> связано с выщелачиванием данного иона из поглощающего комплекса осадка, повторным растворением карбонатных минералов, а рост концентраций HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> определяется идущими параллельно процессами минерализации органического вещества. Данная пара ионов имеет высокие значения коэффициента корреляции (r) – на уровне 0,7 (табл. 4). Таким образом, деструкция ОВ приводит к увеличению содержания HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и, как следствие, к метаморфизации поровых вод в диагенезе.

Установлено, что с глубиной меняется соотношение между основными катионами (Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>) поровой воды (см. табл. 3), что обусловлено процессами выщелачивания и катионного обмена в системе поровая вода – осадок. Установлена тенденция повышения концентраций ионов Ca<sup>2+</sup> (несмотря на локальное снижение его в отдельных интервалах) вниз по разрезам донных отложений вследствие вытеснения его из поглощающего комплекса осадка. При выщелачивании минеральной части осадка в диагенезе в поровые воды извлекаются щелочные и щелочноземельные металлы, но вследствие катионного обмена ионы Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> могут частично переходить в поглощающий комплекс осадка, вытесняя из него Ca<sup>2+</sup>. Процессы выщелачивания и катионного обмена подтверждаются двукратным увеличением коэффициента водной миграции (K<sub>x</sub>) для Ca на фоне его уменьшения для Mg и особенно для Na, K (табл. 5).

**Биогенные элементы.** Обогащение поровых вод поверхностных горизонтов донных отложений исследуемых озер биогенными элементами NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (для оз. Пясино не отмечается), PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и POУ (см. рис. 5) – следствие микробиологической деструкции ОВ, в результате которой в поровый раствор переходят наиболее лабильные компоненты ОВ, а в осадках формируются восстановительные условия. Рост концентраций POУ с углублением в толщу осадков свидетельствует о продолжающейся минерализации ОВ в диагенезе. Увеличение концентраций NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в поровых водах оз. Мелкое может

Таблица 4

Значимые коэффициенты корреляции пар ионов, растворенных органического (POУ) и неорганического (PHУ) углерода в поровых водах

Озеро	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> –SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup> –HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> –Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> –POУ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> –POУ	POУ–PHУ	Fe–SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe–POУ	Mn–POУ
Пясино	-0,70	0,74	0,94	0,17	-0,14	0,71	0,65	-0,25	0,65
Мелкое	-0,85	0,72	0,99	0,69	-0,85	0,86	0,67	-0,75	0,68



Таблица 5

Коэффициенты водной миграции химических элементов в озерных (0 см) и поровых водах из разных интервалов донных отложений исследованных озер

Элемент	Оз. Пясино					Оз. Мелкое			
	0	36–48	144–156	264–275	374–385	0 см	20–30	125–127	300–320
Ca	3,93	6,23	7,59	8,45	8,38	6,10	16,39	17,79	21,87
Mg	0,81	0,68	0,50	0,43	0,46	4,07	3,31	1,02	2,83
Na	27,7	16,3	15,1	13,8	14,0	15,8	5,7	8,3	9,4
K	1,91	0,89	0,23	0,52	0,30	1,80	0,22	0,44	0,29
Al	0,0015	0,007	0,010	0,007	0,003	0,0025	0,0026	0,0030	0,0008
Fe	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,0015	0,0023	0,0010	0,0018
Mn	0,037	0,051	0,101	0,156	0,098	0	0	0	0
B	0,0003	0,0003	0,0005	0,0004	0,0008	0,0002	0,0004	0,0006	0
Si	0,070	0,095	0,125	0,143	0,186	0,091	0,129	0,051	0,154
Mo	0,0003	0,0004	0,0042	0,0025	0,0009	0,0206	0,0147	0,0011	0,0145

отражать большую численность микроорганизмов цикла азота. Одна из причин – окисление аммиака бактериями-нитрификаторами. Однако невысокое содержание ОВ в отложениях исследованных озер не приводит к существенному росту биогенных элементов в поровых водах (за исключением  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Рост концентрации фосфат-ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  в поровых водах связан, помимо распада фосфорсодержащего ОВ, с разрушением Fe-P комплексов осадка в диагенезе. Согласно [18] по мере диагенеза и деструкции ОВ  $\text{P}_{\text{орг}}$  покидает осадок, поступая в поровую воду.

Увеличение концентраций Si в поровых водах в сравнении с озерными (см. рис. 6), по-видимому, связано и с разрушением створок диатомовых водорослей (аморфная форма кремнезема в диатомите легко растворима), и с выщелачиванием Si из твердой фазы осадка. Так, в фильтрах, используемых для фильтрации озерных вод, были обнаружены створки диатомовых водорослей, которые не встречались в донных отложениях (за исключением верхних 20 см осадка). Рост коэффициента водной миграции кремнезема в поровых водах в сравнении с озерными подтверждает предположение о выщелачивании кремния из твердой фазы осадка (см. табл. 5), а локальное уменьшение содержания кремния может быть обусловлено выпадением  $\text{SiO}_2$  в осадок из порового раствора в процессе диагенеза, что косвенно отражает присутствие на фильтрах аморфного аутигенного кремния, обнаруженного методом сканирующей микроскопии (см. рис. 3, г).

**Fe, Mn и микроэлементы.** Изменение концентраций и накопление в поровых водах элементов с переменной валентностью (главным образом Fe и Mn) связано прежде всего со сменой редокса в процессе диагенеза, что приводит к восстановлению окисленных формы Fe (III) и Mn (IV) до подвижных форм Fe (II) и Mn (II) и их дальнейшей миграции в поровую воду из твердой фазы осадка. Однако общее содержание восстановленных форм Mn в поровых водах недостаточно велико для ко-

личественного перехода в аутигенные минералы, главным из которых в восстановительных условиях является родохрозит. Это приводит к увеличению с глубиной катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в поровых водах оз. Пясино (см. рис. 6, а), что указывает на рост восстановительных условий среды в более глубоких интервалах донных отложений. Для поровых вод оз. Мелкое, напротив, характерно локальное увеличение содержания  $\text{Mn}^{2+}$  в инт. 85–145 см. В целом значительный рост концентраций Mn в поровых водах осадка свидетельствует о высокой подвижности данного элемента в диагенезе [15].

По-видимому, низкие содержания ОВ в осадках не приводят к существенному накоплению Fe в поровых водах (особенно в оз. Пясино), при этом его локальное снижение может быть связано с образованием пирита. Нами было показано [20, 21], что в осадках с высоким содержанием ОВ реакционноспособные формы железа могут переходить в раствор за счет образования органических комплексных соединений или неорганических бикарбонатов Fe (II). При этом часть ОВ идет на восстановление Fe и Mn. Накопление  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах верхних 40 см осадка оз. Мелкое можно объяснить тем, что согласно [3, 22] процессы восстановления Fe (III) твердой фазы осадков в данном случае опережают процесс формирования новых минеральных форм двухвалентного железа (прежде всего сульфидов Fe).

В восстановительной обстановке создаются условия для накопления в поровых водах верхних горизонтов осадков элементов, обладающих химическим сродством с серой – Mo и Cu (см. рис. 6). Локальное снижение концентраций в поровых водах Cu, Zn, Ni, Mo, Co может быть следствием образования сульфидов железа, которые в значительной мере концентрируют данную группу микроэлементов. Особенно это хорошо видно в инт. 232–248 см в разрезе отложений оз. Пясино, где точно установлено образование аутигенных фрамбонидов пирита (см. рис. 3, г). Кроме того, по данным СЭМ установ-



лено обогащение отдельных интервалов отложений изученных озер Ni, Cu и Zn. Можно предположить, что на геохимию и распределение Cu, Zn, Ni, Mo, Co по разрезам донных отложений влияют смена окислительно-восстановительных условий между озерной водой и твердой фазой, наличие сульфат-редуцирующих процессов и процессов сульфидообразования. Эти условия приводят к миграции элементов из озерной наддонной воды в поровую воду осадков и к возможному связыванию их в виде сульфидов, предположительно с включением в состав аутигенного пирита.

**Аутигенное минералообразование по данным физико-химического моделирования.** Изменение химического состава поровых вод в диагенезе приводит к формированию в донных отложениях ряда аутигенных минералов – карбонатов (прежде всего кальцита) и сульфидов железа (см. рис. 2, 3). Данные рентгеноструктурного анализа и электронной сканирующей микроскопии показали, что в озерных отложениях основной минеральной разновидностью сульфидов железа является пирит, представленный как отдельными кристаллами, так и фрамбоидами. Данные физико-химического моделирования (табл. 6), а также формы серы (см. табл. 2) подтвердили, что сульфиды железа, обнаруженные в материале донных отложений, имеют аутигенную (диагенетическую) природу и сформировались в процессе жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Физико-химическое моделирование показало, что в инт. 232–248 см осадков оз. Пясино, содержащем больше всего органического вещества, создаются оптимальные условия для образования диагенетического кальцита и пирита (см. табл. 6). На это указывают, помимо равновесных минеральных фаз, рост  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в поровых водах. Результаты моделирования подкрепляются обнаруженными только в этом интервале восстановленными формами серы S(II) – серой в составе сульфидов Fe и  $\text{H}_2\text{S}$ . Таким образом, более высокое содержание ОВ в указанном интервале приводит к существенному изменению состава поровых вод осадка и образованию новых минеральных ассоциаций.

Результаты физико-химического моделирования также показали, что в процессе диагенеза восстановленных гляциальных отложений озер Арктики возможно образование глинистых минералов, например каолинита. Наиболее благоприятен для этого интервал 232–248 см осадка в оз. Пясино (см. табл. 6). В процессе диагенеза глинистые минералы, преимущественно монтмориллонитового состава, переходят в смешанослойные монтмориллонит-гидрослюдистые образования, хлорит, каолинит [25]. Методом СЭМ в интервале 232–248 см осадка оз. Пясино установлено присутствие каолинита, представленного либо агрегатами хлопьевидных частиц, имеющих неплотную структуру, либо сгустками различной степени уплотнения (см. рис. 3, б).

Таблица 6

Долевое распределение (%) химических форм элементов в поровых водах и образующиеся равновесные минеральные фазы (г) в донных отложениях оз. Пясино по данным физико-химического моделирования

Форма элемента, минерал	Поровые воды	
	60–70 см	235–240 см
C		
$\text{H}_2\text{CO}_3^0$	49,41	11,81
$\text{HCO}_3^-$	34,63	84,22
$\text{CO}_2^0$	15,96	3,83
$\text{CO}_3^{2-}$	0,01	0,15
Fe		
$\text{Fe}_2^+$	88,56	90,21
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	11,44	1,06
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	0	0,05
$\text{FeHCO}_3^+$	0	8,68
Mn		
$\text{Mn}_2^+$	96,90	99,25
$\text{MnSO}_4^0$	3,07	0,74
$\text{MnHCO}_3^+$	0,04	0,01
Минеральные фазы		
Каолинит	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$20,46 \cdot 10^{-4}$
Вивианит	$0,01 \cdot 10^{-4}$	$0,88 \cdot 10^{-4}$
Кальцит	0	$912,66 \cdot 10^{-4}$
Пирит	0	$1,20 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, можно заключить, что основным источником энергии для диагенетических процессов преобразования осадка и образования аутигенных минералов служит органическое вещество. Эта закономерность выявлена также для восстановленных донных отложений морей и океанов [19, 23, 27].

## Выводы

1. Установлена метаморфизация поровых вод донных отложений исследованных озер в процессе раннего диагенеза. С глубиной наблюдается рост минерализации поровых вод, увеличение концентраций  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Увеличение концентраций в поровых водах Sr, Ba, B, Cu, Zn, Al, V, B, Mo, Ni, Li, Co в сравнении с озерными является отражением диагенетических преобразований, протекающих в донных отложениях.

2. В озерах Арктики бактериальная сульфат-редукция идет менее интенсивно, чем в большинстве пресноводных озер умеренного пояса, поскольку в арктических водоемах низки концентрации как  $\text{SO}_4^{2-}$ , так и ОВ.

3. Увеличение концентраций биогенных компонентов Si,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и РОУ в поровых водах донных отложений в сравнении с озерными – следствие деградации ОВ, в результате которой в поровые воды переходят наиболее подвижные и лабильные компоненты ОВ. Рост концентраций РОУ с углублением





в толщу осадков свидетельствует о продолжающейся минерализации ОВ.

4. В диагенезе при смене окислительно-восстановительных условий в процессе минерализации органического вещества изменяется редокс поровых вод ( $E_h < 0$ ), что влияет на распределение химических элементов, имеющих переменную валентность, в первую очередь Fe и Mn. Более высокие содержания Zn и Ni в поровых водах оз. Пясино связаны с антропогенным загрязнением водоёма.

5. Активное осаждение диагенетических минералов (кальцита и пирита) установлено только в донных отложениях оз. Пясино в инт. 232–248 см, содержащем больше всего ОВ, так как именно оно служит основным источником энергии для диагенетических процессов преобразования осадка.

Авторы выражают искреннюю благодарность д. г.-м. н. Я. Э. Юдовичу за ценные замечания и предложения.

Научные исследования проведены в рамках «Большой норильской экспедиции 2020». Экспедиционная часть работ реализована при поддержке АО «Норильско-Таймырская энергетическая компания». Аналитическая часть исследования выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований (ЦКП МИИ СО РАН) Института геологии и минералогии СО РАН по государственному заданию ИГМ СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-05-00403 А и № 21-55-53037 ГФЕН<sub>а</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии: учебное пособие. – Новосибирск: НГУ, ИГМ СО РАН, 2011. – 200 с.

2. Базова М. М., Кошевой Д. В. Оценка современного состояния качества вод Норильского промышленного района // Арктика: экология и экономика. – 2017. – № 3 (27). – С. 49–60.

3. Гранина Л. З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. – Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2008. – 156 с.

4. Гурский Ю. Н. Анализ экологических проблем Российского Севера на примере комплексного геолого-геохимического изучения Норило-Пясинской водной системы // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В. А., Усова М. А., Урванцева Н. Н. до наших дней. – Томск, 2013. – С. 479–482.

5. Гурский Ю. Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. – М.: ГЕОС, 2003. – 332 с.

6. Гурский Ю. Н. Эколого-геохимическое изучение Норило-Пясинской водной системы // Морской

перигляциал и оледенение Баренцево-Карского шельфа в плейстоцене: Тез. докл. междунар. конф. в Мурманске. – Апатиты: КНЦ РАН, 1998. – С. 29–32.

7. Иванов В. В., Румянцева Е. В. Многолетняя изменчивость годового стока воды и химических веществ Норило-Пясинской водной системы в условиях антропогенного воздействия // Вода: химия и экология. – 2012. – № 12. – С. 23–28.

8. О возрасте и строении краевых ледниковых образований у северного подножья плато Путорана / Л. Л. Исаева, Н. В. Кинд, М. А. Крауш, Л. Д. Сулержицкий // Бюллетень комиссии по изучению четвертичного периода. – 1976. – № 45. – С. 117–123.

9. Пармузин Ю. П., Кириллов М. В., Щербаков Ю. А. Физико-географическое районирование Красноярского края // Материалы по физико-географическому районированию СССР (Сибирь и Дальний Восток). – М.: МГУ, 1964. – С. 5–70.

10. Перельман А. И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.

11. Румянцева Е. В. Анализ многолетней изменчивости водных ресурсов Норило-Пясинской озерно-речной системы в условиях антропогенного воздействия: автореф. дис. ... к. геогр. н. – СПб., 2012. – 24 с.

12. Состав и концентрация углеводородов донных отложений в зоне разлива дизельного топлива ТЭЦ-3 АО «НТЭК» (г. Норильск, Арктическая Сибирь) / О. П. Таран, А. М. Скрипников, В. А. Ионин и др. // Сибирский экологический журнал. – 2022. – № 4. – С. 423–449.

13. Старичков Е. М. К геохимии донных отложений озера Пясино (Норильский район) // Зап. горн. ин-та. – 2002. – № 150(2). – С. 19–22.

14. Стрелков С. А. История развития рельефа Сибири и Дальнего Востока. – М.: Наука, 1965. – 347 с.

15. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Геохимия марганца. – Сыктывкар: Геопринт, 2014. – 538 с.

16. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Российские геологи рассказывают о себе. Тексты с комментариями. Кн. 4, доп. – Сыктывкар: Геопринт, 2016. – 568 с.

17. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Геохимия титана. – Сыктывкар: Геопринт, 2018. – 436 с.

18. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Геохимия фосфора. – Сыктывкар: Геопринт, 2020. – 512 с.

19. Biogeochemical processes of carbon and sulfur cycles in sediments of the outer shelf of the Black Sea (Russian Sector) / A. Yu. Lein, I. I. Rusanov, E. E. Zakharova, et al. // Doklady Earth Sciences. – 2010. – No. 432. – P. 687–689.

20. Diagenetic transformation of organic matter in sapropel sediments of small lakes (southern West Siberia and eastern Transbaikalia) / G. A. Leonova, A. E. Maltsev, V. N. Melenevsky, et al. // Quaternary International. – 2019. – Vol. 524. – P. 40–47.

21. Geochemistry of Diagenesis of Organogenic Sediments: An Example of Small Lakes in Southern West Siberia and Western Baikal Area / G. A. Leonova,



A. E. Maltsev, V. N. Melenevskii, et al. // *Geochemistry*. – 2018. – No. 56 (4). – P. 344–362.

22. **Early** diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment / P. Wersin, P. Höhener, R. Giovanoli, W. Stumm // *Chemical Geology*. – 1991. – No. 90 (3–4). – P. 233–252.

23. **Early** diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event / B. Deflandre, A. Mucci, J.-P. Gagné, et al. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 2002. – No. 66 (14). – P. 2547–2558.

24. **Emerson S., Hedges J.** Sediment Diagenesis and Benthic Flux // *Treatise on Geochemistry*. – 2003. – Vol. 6. – P. 293–319.

25. **Keller W. D.** Diagenesis in Clay Minerals – A Review // *Clays and Clay Minerals*. – 1962. – Vol. 11. – P. 136–157.

26. **Multiple** sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea / Z. Lin, X. Sun, H. Straussey, et al. // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 2017. – Vol. 211. – P. 153–173.

27. **Organic** matter diagenesis in shallow water carbonate sediments / A. E. Ingalls, R. C. Aller, C. Lee, S. G. Wakeham // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 2004. – No. 68 (21). – P. 4363–4379.

28. **The convex** programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling / I. K. Karpov, K. V. Chudnenko, D. A. Kulik, V. A. Bychinskii // *American Journal of Science*. – 2002. – No. 302 (4). – P. 281–312.

## REFERENCES

1. Anoshin G.N., Zayakina S.B. *Sovremennyy atomno-emissionnyy spektralnyy analiz v geologii i geokhimi: uchebnoye posobiye* [Modern atomic emission spectral analysis in geology and geochemistry: learning guide]. Novosibirsk, NSU, IGM SB RAS Publ., 2011. 200 p. (In Russ.).

2. Bazova M.M., Koshevoy D.V. [The assessment of the current state of water quality in the Norilsk industrial region]. *Arktika: ekologiya i ekonomika – Arctic-Ecology and Economy*, 2017, no. 3 (27), pp. 49–60. (In Russ.).

3. Granina L.Z. *Ranniy diagenез donnykh osadkov ozera Baykal* [Early diagenesis of bottom sediments of Lake Baikal]. Novosibirsk, Geo Publ., 2008. 156 p. (In Russ.).

4. Gurskiy Yu.N. [Analysis of environmental problems of the Russian North on the example of a comprehensive geological and geochemical study of the Norilo-Pyasinskaya water system]. *Razvitiye mineralno-syryevoy bazy Sibiri: ot Obrucheva V.A., Usova M.A., Urvantseva N.N. do nashikh dney* [Development of the mineral resource base of Siberia: from Obruchev V.A., Usov M.A., Urvantsev N.N. to the present day]. Tomsk, 2013, pp. 479–482. (In Russ.).

5. Gurskiy Yu.N. *Geokhimiya litogidrosfery vnutrennykh morey. Tom 2. Metody izucheniya i protsessy formirovaniya khimicheskogo sostava ilovykh vod v ot-*

*lozheniyakh Chernogo, Azovskogo, Kaspiyskogo, Belogo, Baltiyskogo morey* [Geochemistry of lithohydrosphere of inland seas, Vol. 2. Methods of study and formation of chemical composition of silt waters in sediments of the Black, Azov, Caspian, White, and Baltic seas]. Moscow, GEOS Publ., 2003. 332 p. (In Russ.).

6. Gurskiy Yu.N. [Ecological and geochemical study of the Norilo-Pyasinskaya water system]. *Morskoy pereglyatsial i oledeneniye Barentsevo-Karskogo shelfa v pleystotsene: tezisy dokladov mezhdunarodnoy konferentsii v Murmanske* [Marine periglacial and glaciation of the Barents-Kara shelf in the Pleistocene: Theses of International Conference in Murmansk]. Apatity, KSC RAS Publ., 1998, pp. 29–32. (In Russ.).

7. Ivanov V.V., Rumyantseva E.V. [Long-term variability of annual runoff of Norilo-Pyasinsk Water System]. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2011, no. 12, pp. 23–28. (In Russ.).

8. Isaeva L.L., Kind N.V., Kraush M.A., Sulerzhitsky L.D. [On the age and structure of marginal glacial formations at the northern foot of the Putorana Plateau]. *Byulleten komissii po izucheniyu chetvertichnogo perioda – Bulletin of the Commission for Study of the Quaternary*, 1976, no. 45, pp. 117–123. (In Russ.).

9. Parmuzin Yu.P., Kirillov M.V., Shcherbakov Yu.A. [Physico-geographic zoning of the Krasnoyarsk Territory]. *Materialy po fiziko-geograficheskomu rayonirovaniyu SSSR (Sibir i Dalniy Vostok)* [Materials on the physical and geographical zoning of the USSR (Siberia and the Far East)]. Moscow, State University Publ., 1964, pp. 5–70. (In Russ.).

10. Perelman A.I. *Geokhimiya prirodnikh vod* [Geochemistry of natural waters]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 154 p. (In Russ.).

11. Rumyantseva E.A. *Analiz mnogoletney izmenchivosti vodnykh resursov Norilo-Pyasinskoy ozerno-rechnoy sistemy v usloviyakh antropogennogo vozdeystviya. Avtoref. kand. dis.* [Analysis of long-term variability of water resources of the Norilo-Pyasinskaya lake-river system under conditions of anthropogenic impact. Author's abstract of PhD thesis]. Saint-Petersburg, 2012. 24 p. (In Russ.).

12. Taran O.P., Skripnikov A.M., Ionin V.A., et al. [Composition and concentration of hydrocarbons of bottom sediments in the CHHP-3diesel-fuel spill zone at AO NTEC (Norilsk, Arctic Siberia)]. *Sibirskiy ekologicheskiy zhurnal – Contemporary Problems of Ecology*, 2021, no. 4, pp. 423–449. (In Russ.).

13. Starichkov E.M. [On the geochemistry of bottom sediments of Lake Pyasino (Norilsk district)]. *Zapiski gornogo insituta – Journal of Mining Insitute*, 2002, no. 150 (2), pp. 19–22. (In Russ.).

14. Strelkov S.A. *Istoriya razvitiya relyefa Sibiri i Dalnego Vostoka* [The history of development of relief of Siberia and the Far East]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 347 p. (In Russ.).

15. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Geokhimiya margantsa* [Main Patterns in Manganese Geochemistry]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 2014. 538 p. (In Russ.).



16. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Rossiyskiye geologi rasskazyvayut o sebe. Teksty s kommentariyami. Kniga Chetvertaya: dopolnitelnaya* [Russian geologists talk about themselves. Text with comments. Book Four: additional]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 2016. 568 p. (In Russ.).
17. Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. *Geokhimiya titana* [Geochemistry of Titanium]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 2018. 436 p. (In Russ.).
18. Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. *Geokhimiya fosfora* [Geochemistry of Phosphorus]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 2020. 512 p. (In Russ.).
19. Lein A.Yu., Rusanov I.I., Zakharova E.E., et al. Biogeochemical processes of carbon and sulfur cycles in sediments of the outer shelf of the Black Sea (Russian Sector). *Doklady Earth Sciences*, 2010, no. 432. pp. 687–689.
20. Leonova G.A., Maltsev A.E., Melenevsky V.N., et al. Diagenetic transformation of organic matter in sapropel sediments of small lakes (southern West Siberia and eastern Transbaikalia). *Quaternary International*, 2019, vol. 524, pp. 40–47.
21. Leonova G.A., Maltsev A.E., Melenevsky V.N., et al. Geochemistry of Diagenesis of Organogenic Sediments: An Example of Small Lakes in Southern West Siberia and Western Baikal Area. *Geochemistry*, 2018, no. 56 (4), pp. 344–362.
22. Wersin P., Höhener P., Giovanoli R., Stumm W. Early diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment. *Chemical Geology*, 1991, no. 90 (3–4), pp. 233–252.
23. Deflandre B., Mucci A., Gagné J.-P., et al. Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2002, no. 66 (14), pp. 2547–2558.
24. Emerson S., Hedges J. Sediment Diagenesis and Benthic Flux. *Treatise on Geochemistry*, 2003, vol. 6, pp. 293–319.
25. Keller W.D. Diagenesis in Clay Minerals – A Review. *Clays and Clay Minerals*, 1962, vol. 11, pp. 136–157.
26. Lin Z., Sun X., Straussey H. et al. Multiple sulfur isotope constraints on sulfate-driven anaerobic oxidation of methane: Evidence from authigenic pyrite in seepage areas of the South China Sea. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2017, vol. 211, pp. 153–173.
27. Ingalls A.E., Aller R.C., Lee C., Wakeham S.G. Organic matter diagenesis in shallow water carbonate sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2004, no. 68 (21), pp. 4363–4379.
28. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling. *American Journal of Science*, 2002, no. 302 (4), pp. 281–312.

© А. Е. Мальцев, Г. А. Леонова, В. А. Бычинский,  
С. К. Кривоногов, Л. В. Мирошниченко,  
А. С. Шавекин, С. Ф. Нечепуренко, 2022