

УДК 561.271: 550.46 (470.13)

## РОЛЬ ХАРОВЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ В КАРБОНАТНОМ ОСАДКОНАКОПЛЕНИИ В ОЗЕРЕ ЧЕРМАНТЫ (ТИМАН)

Т.П. Митюшева, В.И. Каткова

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Поступила в редакцию 21.08.15

Изложены результаты исследований кальцитизированных форм харофитов о. Черманты (западный склон Тимана), свидетельствующие о возможности биохомогенного карбонатного осаждения в гумидных климатических условиях в водоеме с солоноватой (минерализация до 2 г/л) водой сульфатно-кальциевого состава. Приведена характеристика современных биоминеральных образований, формирующихся в континентальных условиях в тектоно-карстовом озере, расположенном в зоне развития сульфатно-карбонатно-терригенных нижнепермских пород. Показаны особенности концентрирования химических элементов в харофитах и карбонатных осадках озера, определяющиеся биогеохимическими особенностями водной среды.

*Ключевые слова:* харофиты, кальцит, донные отложения, структура, современное карбонатообразование, озеро, вода, состав, аккумуляция микроэлементов, Тиман.

### Введение

Харовые водоросли (*Charophyta*) обитают преимущественно в пресноводных континентальных водоемах, где нередко образуют обширные заросли и лишь некоторые виды могут жить в солоноватых условиях (Голлербах, Красавина, 1983; Маслов, 1963). Харофиты (лучицы) являются природными концентраторами кальция, и для них характерно обызвествление. Их ископаемые остатки, главным образом, известковые гиригониты (фоссилизированные органы полового размножения) встречаются в породах, начиная с силура до антропогена (Голлербах, Красавина, 1983). Исследование харофитов представляет интерес, поскольку они могут служить индикаторами обстановок при палеолимнологических реконструкциях. Харовые водоросли учитываются при комплексной оценке экологического состояния водоемов, так как они хорошие индикаторы чистоты воды. Харофиты вносят существенный вклад в процесс карбонатного осадконакопления, благодаря чему они являются источниками информации для познания законов биохомогенного литогенеза.

Ранее проведенные исследования ряда карстовых озер Тимана (Каткова и др., 2014; Митюшева и др., 2014) показали возможность современного карбонатообразования — кальцификации харовых водорослей в пресноводных водоемах в условиях гумидного климата Европейского Севера.

В статье рассматриваются результаты исследования особенностей структуры и состава минерализованных форм харовых водорослей и карбонатных осадков о. Черманты; анализируются факторы, способствующие накоплению химических элементов харофитами, произрастающими в солоноватом

водоеме, аномальном по ионному составу для столь высокоширотного физико-географического положения.

### Фактический материал и методы исследования

В июле 2014 г. были проведены исследования харовых водорослей, обитающих в о. Черманты (географические координаты: 63°33'25" с.ш., 50°39'53" в.д.), расположенном в зоне северной тайги на западном склоне Тиманского кряжа (рис. 1, а, б) в долине р. Елвы (бассейн р. Северная Двина) в 150 км к западу от г. Ухта.

Макрофитное о. Черманты длиной около 500 м и шириной 150–250 м находится в 400 м от р. Елвы и в период половодья имеет периодический поверхностный сток. Глубина озера достигает 10–12 м. Берега заболочены. Вода в озере прозрачная, бирюзового цвета, с запахом сероводорода, нейтрально-слабощелочная по величине рН 7,5–7,6 и при температуре 15,7°С. Температура воздуха в момент опробования была 17°С. По берегам выходят многочисленные сероводородные источники с дебитом 0,01–12 л/с, питающие озеро, вероятно и субаквальная разгрузка подземных вод.

Харовые водоросли *Chara intermedia* A. Braun образуют обширные заросли в мелководной (до глубины 1,5 м) части в виде сплошного ковра, занимая значительные площади озера. Высота растений не превышает 30–50 см, а толщина стеблей доходит до 0,6 мм. На дне озера наблюдаются скопления светло-серого, почти белого рыхлого осадка мощностью более метра. В осадке присутствуют фрагменты обызвествленных талломов и гиригонитов харовых водорослей, створки раковин остракод. Такие донные отложения можно отнести к карбо-

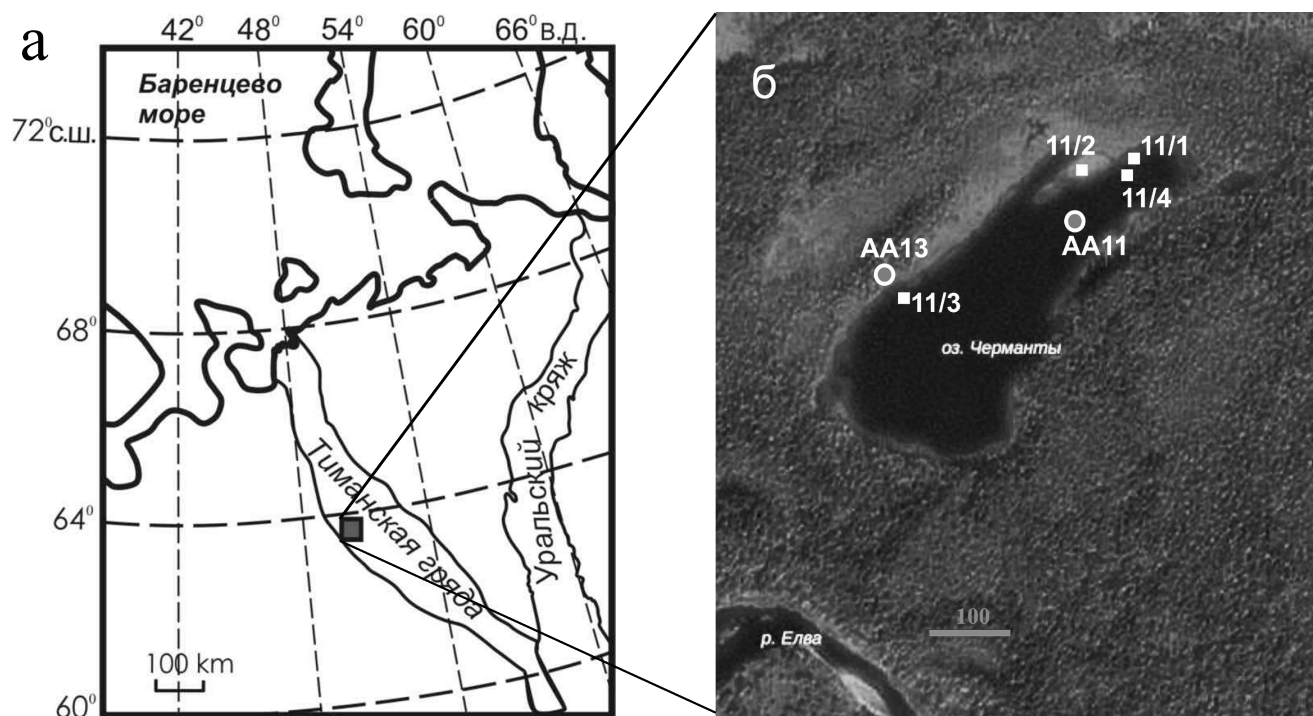


Рис. 1. Местоположение о. Черманты (а), точки отбора харовых водорослей (обр. 11/1–11/3), донных отложений (обр. 11/4), вод о. Черманты (обр. АА11) и источника (обр. АА13) показаны на космоснимке Yandex Earth (б)

натно-харовым сапропелям или к озерной извести, гаже по классификации торфяно-карбонатных отложений В.К. Кокаровцева (1984).

Объектом исследования послужили минерализованные образцы талломов харовых водорослей (обр. 11/1 — живая, 11/2 — неживая, 11/3 — живая в зоне влияния источника подземных вод) и донные отложения (обр. 11/4) о. Черманты (рис. 1, б). Все образцы имеют светло-серый цвет, талломы живой хары отличаются зеленоватым оттенком. Кроме того, были исследованы воды озера (обр. АА11) и наиболее высокодебитный сероводородный источник подземных вод (обр. АА13). Пробы нами отобраны в летнюю межень 24 июля 2014 г.

Исследования минерализованных форм харовых водорослей, донных отложений проведены в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геонаука» (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) (г. Сыктывкар) рентгеноструктурным (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, аналитики Б.А. Макеев и Ю.С. Симакова) и ИК-спектроскопическим (фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-02, аналитик М.Ф. Самолтокова) методами. Морфологические особенности и химический состав минералов изучены с использованием СЭМ (JSM 6400 JEOL, VEGA3 TESCAN) и микрозондового анализа (аналитики В.Н. Филиппов и С.С. Шевчук). Химический и рентгено-флюоресцентный анализ харофитов на компонентный состав элементов в валовых пробах в виде сухого порошка был проведен в аналитической лаборатории того же института (прибор Shimadzu XRF-1800, аналитик С.Т. Неверов). Количество ор-

ганического углерода определено в нерастворимом остатке породы на экспресс-анализаторе (АН-7529, аналитик С.И. Забоева). Для анализа элементного состава использовался квадрупольный масс-спектрометр ELAN 9000 (Perkin Elmer Instruments) Центра коллективного пользования УрО РАН «Геоаналитик» (Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, аналитик Д.В. Киселева).

Непосредственно в период работ в озере и источниках подземных вод измерялись величина рН и температура воды с использованием портативного прибора «Combo waterproof» (Hanna Instrument). Общий химический анализ воды проведен в аккредитованной лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Концентрации микрокомпонентов определены методом ICP-MS Agilent 7700x (Thermo Elemental, США) в Центре коллективного пользования УрО РАН «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН) (аналитик Д.В. Кузьмин). Погрешность определения концентраций отдельных компонентов этими методами составляла порядка 10–15%.

### Геологическая характеристика территории

Котловина о. Черманты имеет сложное тектонокарстовое происхождение. В тектоническом плане она располагается в пределах Елвинской ступени, выделяемой между Обдырским взбросо-надвигом и Елва-Веслянской флексурой. Дислоцированные метаморфизованные среднерифейские породы (кварцито-песчаники, сланцы) Обдырского поднятия

Цилимско-Четласского мегавала Тиманской гряды выведены на поверхность в 11 км восточнее озера. В 9 км к западу от озера проходит граница Тиманского кряжа по Елва-Веслянской флекуре (Западно-Тиманскому глубинному разлому по фундаменту) (рис. 2). Возникновению и активному проявлению карстовых процессов на данной территории, трещиноватости и повышенной проницаемости нижнепермских сульфатно-карбонатно-терригенных пород способствует осложненность Елвинской ступени брахиформной складчатостью (углы наклона до 10–12°) и разломами северо-западного и северо-восточного простираний (Государственная..., 1993).

Площадь водосбора озера приурочена к зоне развития карбонатно-терригенных пород шешминского горизонта уфимского яруса (рис. 2), сложенного ритмично чередующимися красновато-коричневыми алевролитами, песчаниками, глинами, мергелями и известняками. Залегające ниже сульфатно-карбонатно-терригенные породы соликамского горизонта уфимского яруса мощностью до 140 м выходят на поверхность в долине р. Елвы и восточнее участка исследований. Они представлены в нижней части светло-коричневыми алевролитами, переслаивающимися с гипсом и ангидритом, с подчиненными прослоями доломитов и песчаников; вверху их сменяют светло-серые доломиты, глины и ангидриты. Накопление этих пород происходило в мелководном бассейне с повышенной соленостью и преобладанием окислительных условий. Породы уфимского возраста повсеместно со стратиграфическим перерывом подстилаются лагунно-континентальной сульфатно-карбонатной толщей сакмарского яруса нижней перми. Светло-серые доломиты и доломитизированные известняки с пропластками и конкрециями гипса преобладают в разрезе верхней части сакмарских отложений, ангидриты и гипсы — в нижней. Разновозрастные карстующиеся нижнепермские породы на данной площади гидравлически связаны и вмещают солоноватые (до 3 г/л) сульфатно-кальциевые подземные воды, мигрирующие к зоне разгрузки р. Елва.

#### Химический состав природных вод

Воды о. Черманты (обр. АА 11) имеют сульфатно-кальциевый состав и минерализацию 1,6 г/л (табл. 1), что является аномальным для гумидных климатических условий таежной зоны, в которых находится водоем. Такой химический состав вод озера обусловлен особенностями солевого питания, в котором основную роль играют трещинно-карстовые воды, связанные с карбонатно-сульфатным карстом нижнепермских пород. В общем балансе доля компонентов с водосборных пространств, поступающих в растворенном и во взвешенном состоянии с малыми поверхностными водотоками и из атмосферных осадков (среднегодовое количество осадков 700–800 мм), незначительна. Практически полное совпадение химического состава вод озера (обр. АА 11) и источника (обр. АА 13)

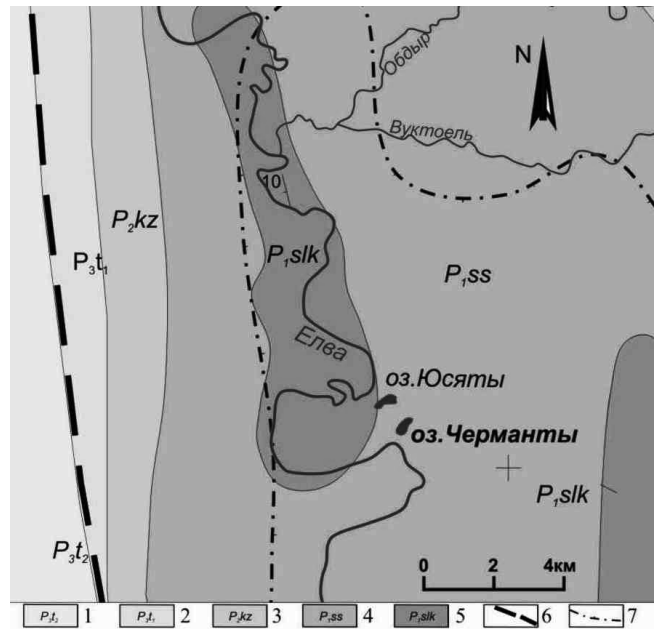


Рис. 2. Геологическая карта района о. Черманты (Государственная..., 1993): 1–5 отложения пермской системы: 1 — вятский ярус (мергели, известняки, алевролиты, глины); 2 — северодвинский ярус (известняки, мергели алевролиты); 3 — казанский ярус (переслаивание алевролитов, глин, песчаников, известняков); 4 — уфимский ярус, шешминский горизонт (переслаивание алевролитов, песчаников, глин, мергелей и известняков); 5 — уфимский ярус, соликамский горизонт (переслаивание доломитов, алевролитов, ангидритов, гипсов, мергелей, песчаников); 6 — Елва-Веслянская флексура (Западно-Тиманский краевой шов); 7 — поле распространения карстовых воронок

(табл. 1) доказывает доминирующую роль в питании озера именно подземных вод.

По классификации Курнакова-Валяшко подземные и озерные воды относятся к сульфатному типу (подтип  $MgCl_2$ ). Насыщенность вод озера сульфатами отражает показатель  $rSO_4/rCa$ , равный 1,01. Этот гидрохимический коэффициент указывает на высокое содержание сульфатов, но не достигающее насыщающей концентрации (1,08). Воды озера содержат значительное количество кальция (420 мг/л) и характеризуются как очень жесткие, общая жесткость воды равна 22,1 мг-экв/л, карбонатная — 2,6 мг-экв/л. Содержание органического углерода в озерных водах составляет 1,82 мг/л, неорганического — 29 мг/л, в подземных водах источника — 2,5 и 19,5 мг/л соответственно. Концентрация водорастворенной  $CO_2$  в водах озера — 12,6 мг/л (табл. 1). Формы и количество углерода отражают влияние биохимических процессов на состав вод.

В водах озера отмечаются высокие концентрации кремния (9,2 мг/л), стронция (5,5 мг/л), а также микрокомпонентов (в мг/л): Fe — 0,8, В — 0,09, Li — 0,036, As — 0,03 и других элементов. Соотношения  $Sr/Ca = 0,013$  и  $Va/Ca = 0,00003$  высоки, но не достигают величин кларка для морских вод по А.П. Виноградову ( $K_{MB}$  соответственно 0,02 и 0,00005). Обогащение вод химическими элементами происходит за счет выщелачивания сульфат-

Таблица 1

Химический состав вод о. Черманты и источника подземных вод

№ пробы	Минерализация, мг/л	T, °C	pH	CO <sub>2</sub> расч.	Компоненты, мг/л													
					NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sub>общ</sub>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
AA11	1625	15,7	7,61	12,6	<0,026	27,0	1,8	420	14,6	0,8	5,5	0,13	0,016	0,036	42	960	160	21,9
AA13	1741	4,3	7,28	8,0	—	17,2	1,6	460	16,1	0,78	5,8	0,20	0,015	0,038	34	1110	102	18,9

но-карбонатно-терригенных водоносных пермских толщ, сформированных в мелководном бассейне эпиконтинентального моря с повышенной соленостью. В породах уфимского (соликамский горизонт) и сакмарского ярусов перми мощность прослоев гипсов и ангидритов достигает 23,6 м и они содержат минералы стронция (целестин, баритоцелестин и стронцианит) (Государственная..., 1993). Следует подчеркнуть, что концентрации стронция в породах выше кларка в 2,2 раза.

### Минеральная составляющая

Во всех анализируемых пробах (живые и неживые хары, донные отложения) согласно экстремумам на рентгеновских дифрактограммах (рис. 3) и полос поглощения на ИК-спектрах (712, 874 и 1421–1460 см<sup>-1</sup>) основной минеральной составляющей является кальцит. Кроме того, на ИК-спектрах присутствуют полосы 780 и 1098 см<sup>-1</sup>, характерные для аморфного кремнезема, что связано с развитием обрастаний диатомовых водорослей. В составе донных отложений в качестве примесных минералов на спектрах дифрактограммы зафиксированы гидрослюда (10,13 Å) и магнезиальный кальцит (1,912 Å), из которого состоят створки раковин остракод.

Методом СЭМ и микронзондового анализа проведены исследования морфологии и химического состава фрагментов междуузлия, наружной и внутренней поверхностей таллонов хары. Радиус обрастания минеральной фазы и диатомей от стенки харофитов составляет от 50 до 80 мкм (рис. 4, а, б). Анализ РЭМ-изображений показал, что на поверхности таллома живых форм хары кроме ксеноморфных образований зафиксированы единичные кристаллы кальцита различного облика с основным ромбоэдром {1011} (рис. 4, в). Линейный размер зерен колеблется от 10 до 15 мкм. Пространство между стенкой коры и стебля также заполнено кальцитом (межклеточная карбонатизация). Следует отметить, что полости коры и стебля свободны от минеральной фазы (рис. 4, д). Как правило, кальцит на поверхности стеблей харофитов, произрастающих возле источника (обр. 11/3), формируется в виде бесструктурных скоплений диаметром до 50 мкм среди множества створок диатомей и клеток зеленых водорослей (рис. 4, г).

Неживые хары (обр. 11/2) отличаются от живых более светлой окраской и большим диаметром стебля. Слой, образованный выделениями каль-

цита с наслоением створок диатомей и органической пленки на неживых харофитах, увеличивает объем мутовки в 2–3 раза, а радиус обрастания от стенок колеблется от 100 до 450 мкм (рис. 4, а, б). Согласно исследованиям РЭМ и микронзондовому анализу, кальцит полностью заполняет пространство между стеблем таллома и корой.

Замечено, что полости неживой хары заполнены частицами округлой формы размером 5 мкм. По морфологии и следовым содержаниям микропримесей (Si, S, Cl, K и Ca) их можно отнести к бактериальным клеткам (сульфатредуцирующие бактерии?) (рис. 4, д). Следует отметить, что на поверхности таллонов отсутствуют зеленые водоросли, а отдельные участки покрыты органической пленкой, в составе которой микронзондовым методом определена примесь серы.

При исследовании структурных элементов донных отложений озера было установлено, что осадки сформированы микрозернистым кальцитом, фрагментами таллонов и гирогонитами харовых водорослей, остатками скелетов диатомей и остракод размером до 3 мм (рис. 4, е).

### Химический состав харофитов

По данным химического анализа, харофиты и донные отложения о. Черманты содержат CaO (28,9–50,3 масс.%), CO<sub>2</sub> (21,8–37,0 масс.%) и SiO<sub>2</sub> (1,8–2,8 масс.%) (табл. 2). Пересчеты данных химического анализа на нормативные минералы указывают, что в растворимой части породы содержание кальцита (CaCO<sub>3</sub>) достигает 97 мол.%. В составе органо-минеральных образований доля органического углерода, определенного в нерастворимом остатке породы, составляет не более 2,0%. В харофитах во всех анализируемых пробах фиксируется сера (SO<sub>3</sub> 1,3–1,4 мас.%), что обусловлено значительным количеством сульфатов в составе вод озера. Присутствие оксида кремния в исследованных образцах свидетельствует о массовом поселении диатомовых водорослей на поверхности таллонов харовых водорослей. Харофиты имеют более высокие концентрации биогенного SiO<sub>2</sub> по сравнению с донными отложениями (табл. 2).

В образцах харофитов методом ICP–MS определены содержания 51 элемента (табл. 3, рис. 5). Порядок распределения элементов-примесей (концентрации которых свыше 0,5 мкг/г) в обр. 11/1 (живая хара) следующий: Sr>Mn>Fe>Ba>Ni>As>Ti>Zn>>Rb>Co>Li>Cu>Ta>Cr. Он отражает сложный комп-

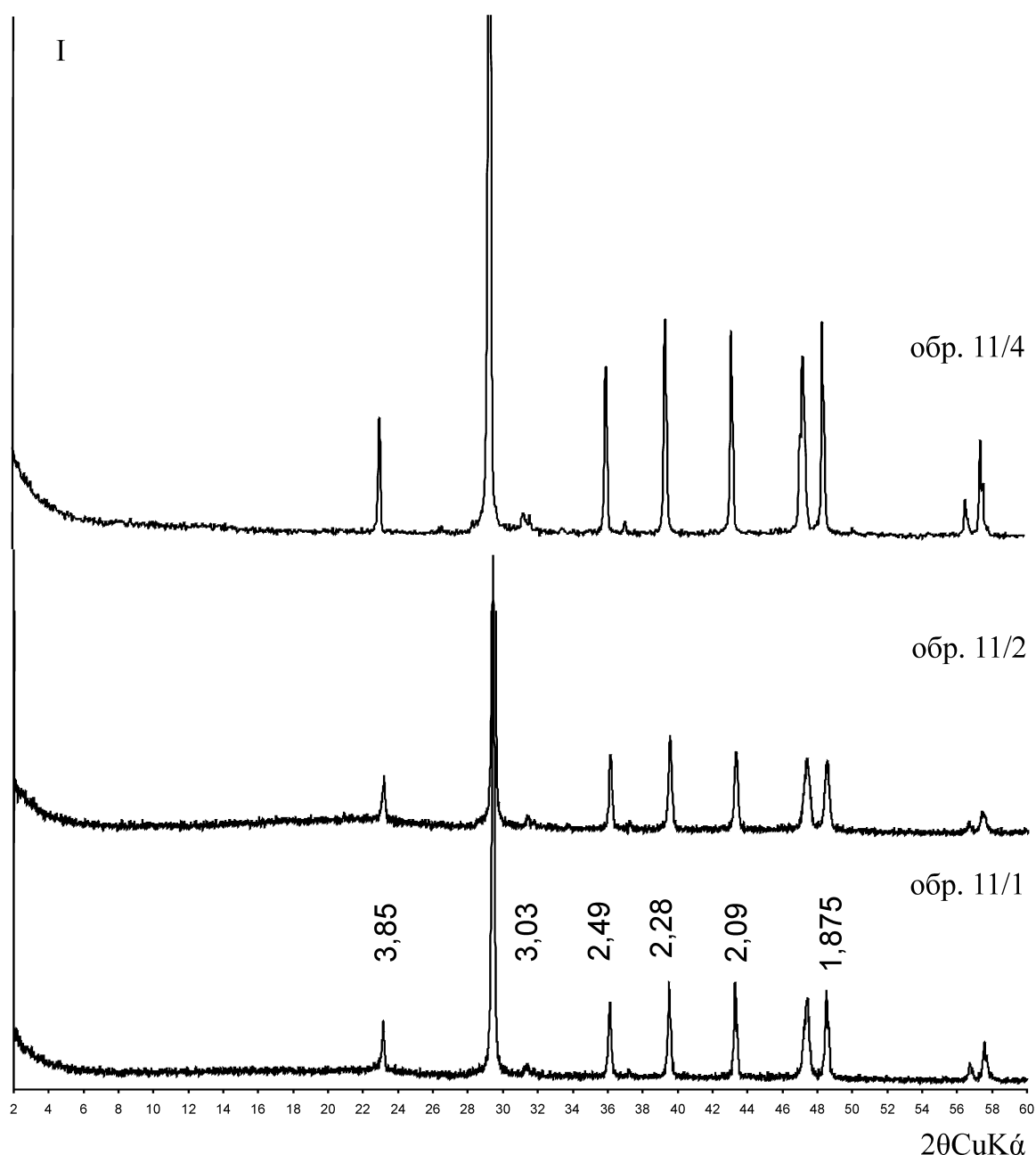


Рис. 3. Дифрактограммы харофитов (обр. 11/1 и 11/2) и донных отложений (обр. 11/4)

лекс биогеохимических процессов в системе взаимодействий вода—порода—живое вещество—осадок.

Ранее было установлено, что харовые водоросли могут накапливать микрокомпоненты, такие как Zn, Cd, Mn, Cr, Sr, Ni, Hg, Cs (Кудряшов и др., 2000, 2008; Asaeda, Zaman, 2013; Clabeaux et al., 2013; Siong, Asaeda, 2009; Urbaniak, 2006, 2010), источником которых является окружающая среда, и благодаря этому хары могут использоваться при ремедиации загрязнений. Сопоставление химического состава харофитов, донных осадков, вод о. Черманты и источника подземных вод (табл. 1–3) показывает в целом однотипность кривых (рис. 5). Эти результаты являются основным доказательством, подтверждающим то, что концентрирование элементов в харах и донных осадках обусловлено, главным образом, химическим составом вод

озера и, следовательно, подземных вод пермских водоносных комплексов. Нужно подчеркнуть, что в пермских породах на данной территории было установлено (Государственная..., 1993) высокое содержание элементов, характерных как для галогенного (Sr, Ba), так и терригенного (Ni, Co, V, Zr, Ga, Sc) осадконакопления. Поступление элементов в водоем осуществляется в растворенном и во взвешенном состоянии, также и паводковыми водами, и в незначительной степени в виде частиц воздушным путем. Отношение  $SiO_2/Al_2O_3$  в карбонатном осадке равно 7,9, что свидетельствует о минимальном влиянии терригенного стока на геохимию озерных отложений.

Степень обогащения компонентами живых харофитов (обр. 11/1) по сравнению с водами озера (обр. АА–11) составляет  $n \cdot 10^5$  (для Ta, Zr, Mn, Nb)

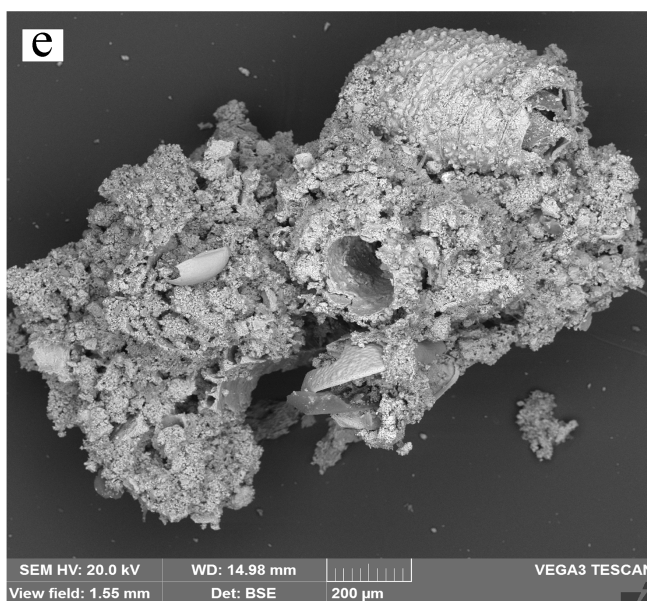
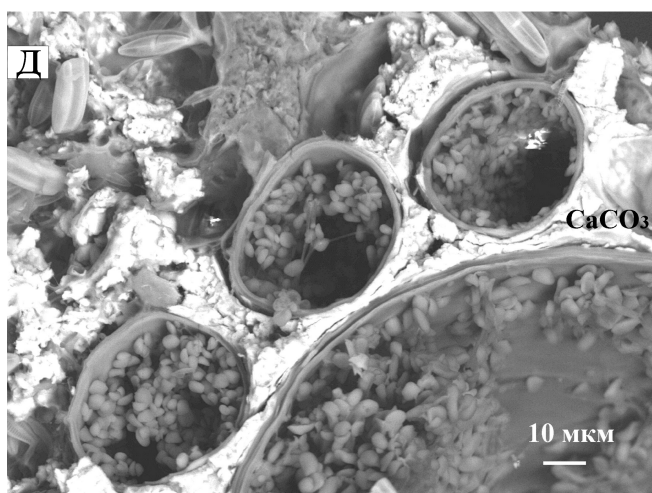
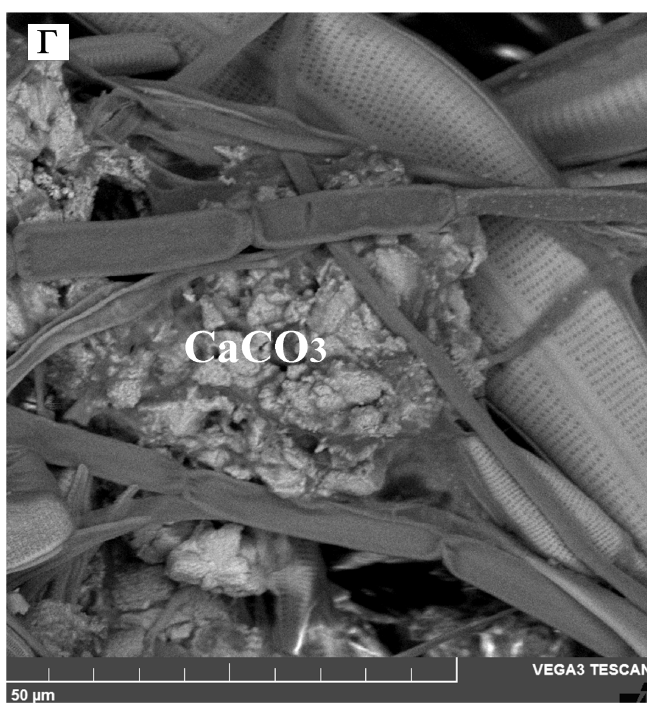
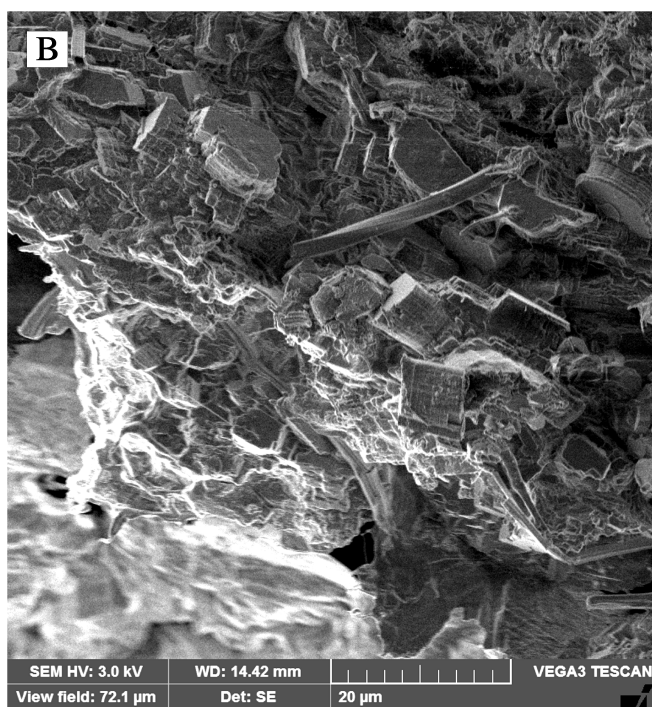
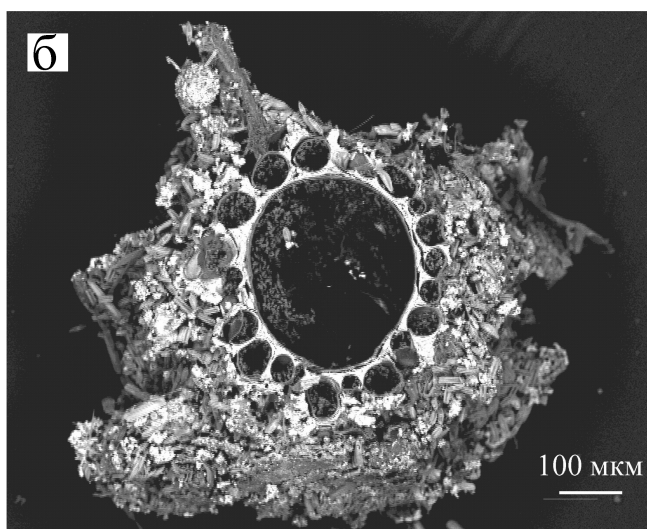
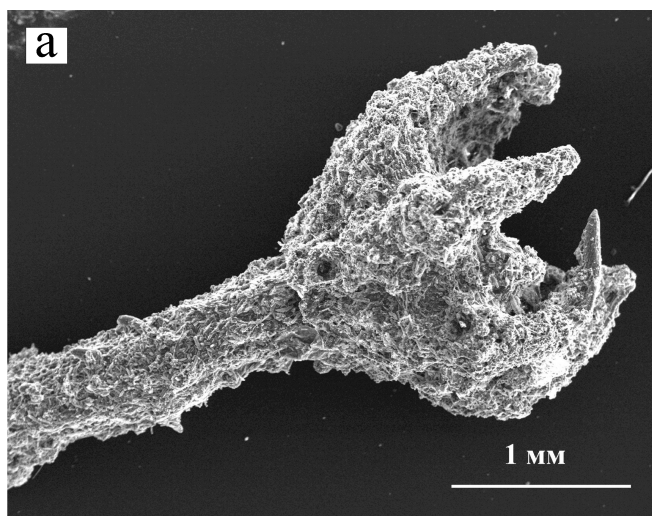


Таблица 2

Химический (масс. %) и нормативно-минеральный состав харофитов и донных осадков о. Черманты

Образец	Компоненты												Нормативно-минеральный состав растворимой части пород		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CO <sub>2</sub>	н.о.	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	П. п. л.	Сумма	Кальцит (CaCO <sub>3</sub> ) (мол. %)
11/1*	<0,05	0,043	0,29	<0,005	28,86	21,78	2,84	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	53,83	97,17
11/1**	0,08	0,07	>0,1	0,07	38,56	Не опр.	Не опр.	2,21	1,31	0,22	0,21	57,24	100	83,20	
11/3*	0,22	0,033	0,29	0,095	34,91	25,77	4,46	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	65,78	95,96
11/3**	0,28	0,04	>0,1	0,19	39,24	Не опр.	Не опр.	2,83	1,35	0,24	>0,1	55,76	100	90,03	
11/4*	0,069	0,026	<0,5	0,0065	49,16	36,95	1,58	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	87,88	97,0
11/4**	0,16	0,04	>0,1	0,04	50,33	Не опр.	Не опр.	1,81	1,65	0,31	0,23	45,40	100	96,16	

\* химический анализ; \*\* рентгено-флуоресцентный анализ (с учетом п.п.л.).

и n•10<sup>4</sup> (для Sn, Ba, Ti, Pb, Co, Ga, Y, Ca, PЗЭ). В донных отложениях порядок концентрирования микроэлементов выше и иной: n•10<sup>6</sup> (для Zr); n•10<sup>5</sup> (для Nb, Hf, Ti, Ce, Sn, Mn, Ta, Pb); n•10<sup>4</sup> (для PЗЭ, U, Y, Ga, Th, Ba, Co, V, Fe). Аккумуляция Ta, Zn, As, Mn в живых харах выше, чем в озерных осадках. В живых харах в зоне влияния источника подземных минеральных вод (обр. 11/3) такие катионогенные элементы, как Sr, Ba, Li, а также Fe, As и Bi, содержатся в наибольших количествах (табл. 3).

Одни из наиболее важных элементов-примесей в инкрустированных карбонатом стеблях хар и осадках озера — стронций и барий. В исследованных образцах *Chara intermedia* A. Braun содержание Sr колеблется в пределах 1525–2251 и 23–44 мкг/г (табл. 3). Эти количества стронция в 2,5–3,7 раз превосходят кларковые значения (610 мкг/г) для осадочных карбонатных пород по К.К. Турекяну и К.Х. Ведеполу (Turekian, Wedepohl, 1961) и А.А. Беус и др. (1976). Коэффициент обогащения харофитов барием достигает 2,4–4,4 раза (K = 10 мкг/г). Следует подчеркнуть, что высокие концентрации Sr (760–1300 мкг/г) были зафиксированы нами и в другом виде харовых водорослей (*Chara contraria* A. Braun), произрастающих в пресных озерах Тимана (Каткова и др., 2014). Способность харофитов к гипераккумуляции Sr выражается и в превышении в 5–7,5 раз величины кларка (300 мкг/г) в золе растений по А.П. Виноградову (1962). По данным А.П. Кудряшова и др. (2000), исследовавших сорбцию <sup>90</sup>Sr харовыми водорослями *Nitella flexilis* (Linnaeus) C. Agardh, стронций накапливается в различных органах растения, особенно в оболочках клеток. Щелочноземельные металлы — стронций и барий, равные по заряду кальцию, но большие по размерам ионного радиуса, могут содержаться в виде элементов-примесей в составе кальцитовых инкрустаций харофитов. Согласно В.В. Буркову и Е.К. Подпориной (1962), в водоемах гумидных зон должно преобладать биохомогенное или сорбционное осаждение Sr<sup>2+</sup> с карбонатами прямо пропорционально отношению Sr/Ca в воде. Величина Sr/Ca в харофитах и осадках варьирует в пределах 0,006–0,008, а в воде — 0,013. Степень концентрирования Sr в харовых водорослях и в биохомогенных осадках по сравнению с озерными водами достигает значений 275–406 и 397. Выявленная в харофитах и донных отложениях о. Черманты стронциевая геохимическая аномалия обусловлена «заражением» этим элементом водной среды данного района и водоносных пермских толщ. Концентрации Sr в водах озера и подземного источника равны 5,5 и 5,8 мг/л (табл. 1) соответственно. Следует отметить, что в прослоях со стронциевой минерализацией в пермских

Рис. 4. Структурные особенности обызвествленных харофитов и донных отложений о. Черманты (Южный Тиман): а — общий вид мутовки неживой хары (обр. 11/2); б — поперечный срез междузлия неживой хары (обр. 11/2); в — кристаллы кальцита на поверхности коры живой харовой водоросли (обр. 11/1); г — выделения кальцита среди водорослей-образователей на поверхности коры хары, отобранной возле источника о. Черманты (обр. 11/3); д — округлые образования органического состава (бактериальные клетки)? в полостях коры и стебля неживой харовой водоросли (обр. 11/2); е — структура донных отложений (обр. 11/4).

Растровый режим: а, б, е — отраженные электроны, в, г, д — вторичные электроны

Таблица 3

## Химический состав харофитов и донных осадков о. Черманты (ICP–MS)

Элемент	Предел обнаружения (ПО), мкг/г	Кларк карбонатных пород по Turekian, Wedepohl, 1961 (Беус и др., 1976)	Содержание, мкг/г			
			Обр. 11/1 (хара живая)	Обр. 11/2 (хара неживая)	Обр. 11/3 (хара живая ист.)	Обр.11/4 (донные отложения)
Li	0,0239	5,0	1,007	0,747	1,258	1,14
Be	0,0031	0,6	0,005	0,001	0,002	0,023
Sc	0,0740	1,0	0,123	0,122	0,111	0,506
Ti	0,0509	400 (1200)	5,742	9,388	7,489	50,706
V	0,0277	20,0	0,169	0,546	0,942	2,67
Cr	0,0319	11,0	0,619	0,451	0,292	1,807
Mn	0,0028	1100 (400)	335,127	506,721	330,433	201,119
Fe	0,0203	3800 (8600)	244,488	422,101	2005,689	910,996
Co	0,0002	0,1	1,295	1,239	1,083	2,014
Ni	0,0226	20 (2,0)	12,361	11,014	12,657	16,99
Cu	0,0023	4,0	0,812	0,744	0,862	2,188
Zn	0,0083	20,0	5,143	7,126	7,180	1,599
Ga	0,0011	4,0	0,064	0,064	0,041	0,175
Ge	0,0048	0,2	0,012	0,004	0,003	0,023
As	0,0232	1,0	6,831	5,123	15,39	3,22
Se	0,0898	0,08	0,178	<ПО	0,055	0,371
Rb	0,0002	3,0	1,318	0,509	1,104	1,208
Sr	0,0033	610,0	1887,126	1525,352	2251,102	2203,898
Y	0,0002	30,0	0,109	0,133	0,275	0,438
Zr	0,0011	19,0 (20,0)	0,241	0,363	0,53	1,863
Nb	0,0001	0,3	0,089	0,012	0,002	0,156
Mo	0,0075	0,4	<ПО	<ПО	0,012	0,958
Ag	0,0005	–	0,01	0,008	<ПО	0,016
Cd	0,0002	0,035(0,04)	0,014	0,043	<ПО	0,014
Sn	0,0034	–	0,221	0,164	0,085	0,986
Sb	0,0013	0,2	0,027	0,076	0,016	0,033
Te	0,0139	–	<ПО	<ПО	<ПО	0,006
Cs	0,0004	–	0,006	0,009	0,009	0,045
Ba	0,0001	10,0	29,679	23,689	44,304	34,774
La	0,0007	5,0	0,069	0,086	0,188	0,378
Ce	0,0009	11,05(12,0)	0,149	0,192	0,302	0,817
Pr	0,0004	1,1	0,015	0,021	0,038	0,099
Nd	0,0004	4,7	0,062	0,076	0,125	0,35
Sm	0,0005	1,3	0,013	0,008	0,024	0,078
Eu	0,0007	0,2	0,003	0,004	0,009	0,017



Окончание табл. 3

Элемент	Предел обнаружения (ПО), мкг/г	Кларк карбонатных пород по Turekian, Wedepohl, 1961 (Беус и др., 1976)	Содержание, мкг/г			
			Обр. 11/1 (хара живая)	Обр. 11/2 (хара неживая)	Обр. 11/3 (хара живая ист.)	Обр. 11/4 (донные отложения)
Gd	0,0001	1,3	0,022	0,011	0,039	0,079
Tb	0,0001	0,2	0,001	0,001	0,006	0,011
Dy	0,0003	0,9	0,014	0,013	0,038	0,058
Ho	0,0004	0,3	0,002	0,005	0,007	0,015
Er	0,0003	0,5	0,002	0,016	0,027	0,04
Tm	0,00001	0,04	0,001	0,001	0,003	0,006
Yb	0,00004	0,5	0,011	0,008	0,025	0,04
Lu	0,0001	0,2	0,001	0,001	<ПО	0,006
Hf	0,0001	0,3	0,021	0,008	0,017	0,063
Ta	0,0007	—	0,677	<ПО	<ПО	0,096
W	0,0015	0,6	<ПО	<ПО	0,073	0,024
Tl	0,0003	0,05	<ПО	<ПО	<ПО	0,031
Pb	0,0149	9,0	0,497	0,467	0,313	2,885
Bi	0,0006	0,013	0,023	0,019	0,099	0,021
Th	0,00001	1,4(1,7)	0,016	0,021	0,012	0,112
U	0,0004	2,2	0,055	0,05	0,07	0,6

Примечание: Кларк карбонатных пород для элементов Be, La, Tl, Bi приведен по Е.В. Складову (Интерпретация..., 2001).

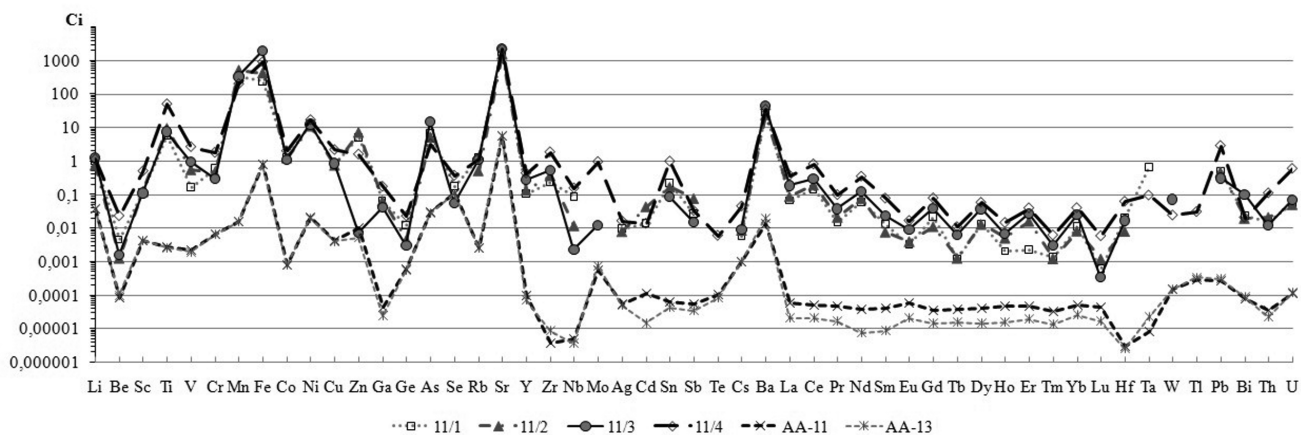


Рис. 5. Сопоставление состава харофитов (обр.11/1–11/3) и осадков (11/4) в мкг/г; вод о. Черманты (обр. АА–11) и источника подземных вод (обр. АА–13) в мг/л

сульфатно-терригенных и сульфатно-карбонатных отложениях содержание стронция, по данным Т.П. Вронко (Государственная..., 1993), достигает 10 000 мкг/г.

Выше кларка для осадочных карбонатных пород в харофитах содержатся также тяжелые металлы — кобальт ( $K_K = 12,4–13,0$ ), никель ( $K_K = 5,5–6,3$ ), кадмий ( $K_K = 0,4–1,2$ ), висмут ( $K_K = 1,4–1,2$ ), мышьяк ( $K_K = 5,1–15,4$ ) и селен ( $K_K = 0,7–2,2$ ). Выявленная аккумуляция харами мышьяка и кадмия ока-

залась выше в 17,1–51,3 и 1,4–4,3 раза общего показателя их распространения в золе растений по А.П. Виноградову. В донных отложениях зафиксированы высокие концентрации молибдена ( $K_K = 2,4$ ). Входящие в химический состав харофитов перечисленные тяжелые металлы, а также Fe, Mn, Zn, Ti, Cu и др. накапливаются в виде комплексных элементоорганических соединений, окислов и гидроокислов на поверхности водорослей или в карбонатной инкрустации и поглощаются живым веще-

ством, участвуя в биогенной миграции элементов. Концентрация марганца в харофитах выше, чем в донных отложениях (табл. 3). Максимальные значения железа (2005,7 мкг/г) установлены в харах в зоне влияния источника подземных вод (обр. 11/3), что в 5–8 раз превышает количество Fe в минерализованных харофитах из других частей озера и более чем в 2 раза его концентрацию в осадках. Рассматривая ряд элементов, типоморфных для пород, в харофитах в целом отмечаются малые количества Ti, Zr, Nb, Y, V, несмотря на высокую их степень обогащения по сравнению с водами озера. В карбонатных донных отложениях их содержания несколько выше, вероятно, в связи с происходящими в осадке процессами преобразования минерального и органического вещества и присутствием небольшого количества глинистой примеси.

Распределение РЗЭ в харофитах о. Черманты отличается выраженным дифференцированием (рис. 6, а). В живых харах выделяются отрицательные Er (обр. 11/1) и Lu аномалии (обр. 11/1, 11/3). Замечено, что хары также концентрируют легкие РЗЭ ( $(La/Yb)_n = 6,1-10,6$ , что, вероятно, обусловлено слабощелочной (рН 7,6) обстановкой окружающей водной среды. Суммарное содержание РЗЭ в харах, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, мало и составляет 0,36–0,83 мкг/г, тогда как в донных отложениях достигает 2,0 мкг/г. Наибольшую способность к поглощению РЗЭ проявляют харофиты в зоне воздействия подземных вод (обр. 11/3), что связано с изменением температурных и рН и Eh параметров вод на границе их смешения.

Распределение РЗЭ в донных отложениях о. Черманты, нормализованных по хондриту (рис. 6, а), показало однотипность кривой распределения РЗЭ с глинистыми сланцами (PAAS). Спектр осадков озера (обр. 11/4) характеризует более высокие

концентрации легких РЗЭ, почти горизонтальный тип кривой распределения тяжелых РЗЭ и отрицательную Eu аномалию ( $Eu/Eu^* = 0,65$ ). Значения распределения РЗЭ (Kd) между осадком и озерной водой (рис. 6, б) соответствуют ранее полученным А.В. Дубининым (2004) и другими исследователями результатам, подтверждающим, что именно легкие РЗЭ (La–Nd) способны преимущественно накапливаться в осадках в процессах соосаждения и сорбции из растворов.

### Заключение

Изучение харофитов о. Черманты показывает возможность современного континентального карбонатообразования, связанного с особенностями водной среды.

Биохемогенное осадкообразование происходит в гумидных климатических условиях в тектонокарстовом водоеме с солоноватой водой сульфатно-кальциевого состава. Доминирующим источником солевого питания о. Черманты являются подземные воды, концентрирующие компоненты в процессе выщелачивания сульфатно-карбонатно-терригенных нижнепермских пород. В озерном органокarbonатном типе осадкообразования определяющая роль принадлежит минерализованным формам харовой водоросли, в меньшей степени остракодам, диатомеям, другим микроорганизмам. Минеральная составляющая харовых водорослей и донных отложений представлена единичными кристаллами и скоплениями ксеноформных зерен кальцита.

Биогеохимия (состав и степень концентрирования химических элементов) харовых водорослей обусловлена доступностью извлечения компонентов из озерных вод. Высокие показатели накопления и факт избирательной аккумуляции харофитами ионов, мигрирующих в различных по величине рН и Eh средах, способных осаждаться на разных биогеохимических барьерах, показывают сложность био-

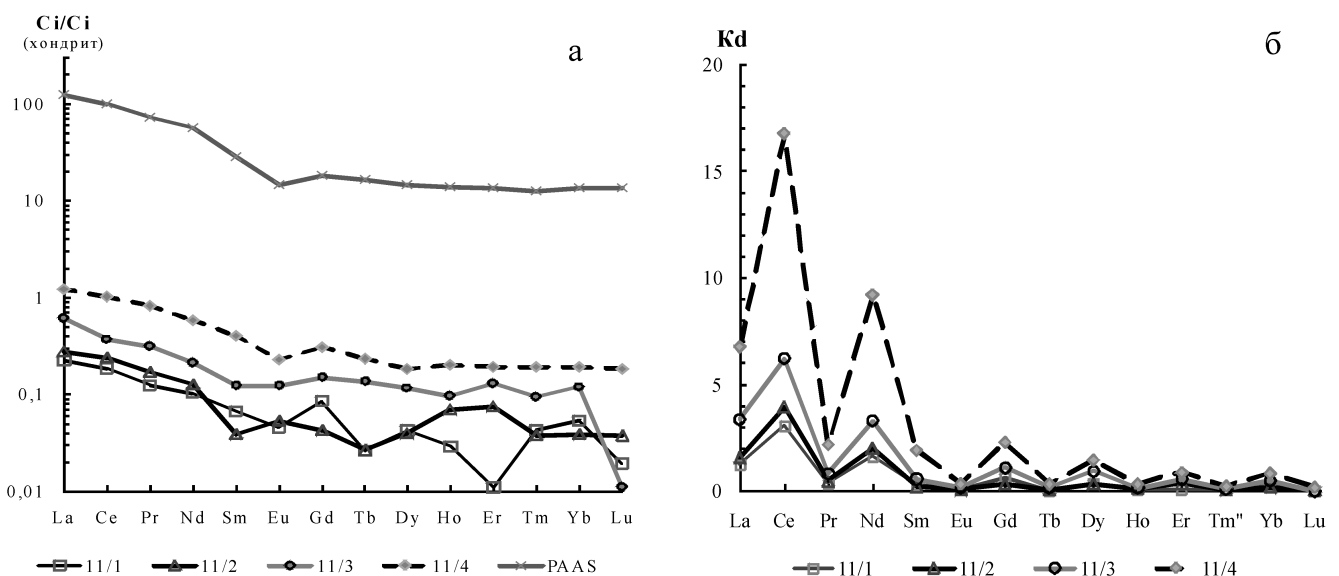


Рис. 6. Распределение РЗЭ в харофитах, донных отложениях о. Черманты (мкг/г), нормированное к хондриту (а), и изменение коэффициента распределения для РЗЭ в образцах относительно озерных вод (б). PAAS (Тейлор, Мак-Леннан, 1988)

геохимических процессов, происходящих в системе взаимодействия вода—живое—вещество—осадок. По содержанию стронция, бария, кобальта, никеля, висмута, кадмия и мышьяка, селена минерализованные харовые водоросли превосходят кларковые значения для осадочных карбонатных пород. Состав донных отложений незначительно отличается от харофитов, в осадках свыше кларка установлены также кальций и молибден. Способность

харофитов к гипераккумуляции Ba, Ca, Sr, Cd, As выражена в превышении их распространения в растениях.

Авторы признательны сотруднику Центрального сибирского ботанического сада СО РАН Р.Е. Романову за определение видовой принадлежности харовой водоросли. Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований, УрО РАН (проект № 15-18-5-5).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М.: Наука, 1976. 248 с.
- Бурков В.В., Подпорина Е.К. Стронций // Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллографии редких металлов. Вып. 12. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 180 с.
- Виноградов А.П. Происхождение оболочек Земли // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. № 11. С. 3–19.
- Голлербах М.М., Красавина Л.К. Определитель пресноводных водорослей СССР. 14. Харовые водоросли. Л.: Наука, 1983. 190 с.
- Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:200 000. Сер. Тиманская. Лист Р-39-III (Мещура). Объяснит. зап. / Сост. Н.А. Айбабин. М.: Комитет РФ по геологии и использованию недр, 1993. 100 с.
- Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане: Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 2004. 54 с.
- Интерпретация геохимических данных: Учеб. пособие под ред. Е.В. Склярова. М.: Интермет. Инжиниринг, 2001. 288 с.
- Каткова В.И., Митюшева Т.П., Патова Е.Н. Гидробионтолиты как следствие биоминеральных взаимодействий (на примере харовых водорослей и цианобактерий озер Тимана) // Вестн. ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2014. № 8. С. 24–27.
- Кокаровцев В.К. Терминология и классификация озерных, болотных и флювиальных отложений // Антропогенные карбонаты для известкования кислых почв Черноземья. Пермь, 1984. С. 11–20.
- Кудряшов А.П., Кудряшов В.П., Морозова О.В. и др. Влияние факторов среды на аккумуляцию радионуклидов и тяжелых металлов в водных растениях // Радиация и экосистемы. Матер. Межд. науч. конф. Гомель: РНИУП «Ин-т радиологии», 2008. С. 236–239.
- Кудряшов А.П., Юрин В.М., Кудряшова Н.Н., Матусов Г.Д. Сорбция и десорбция радиоцезия и радиостронция растительной клеткой // Тр. Межд. конф., посвящен. 100-летию со дня рождения Н.В. Тимофеева-Ресовского. М.: Изд-во Триолетта, 2000. С. 57–59.
- Маслов В.П. Введение в изучение ископаемых харовых водорослей // Тр. Геол. ин-та АН СССР. Вып. 82. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 104 с.
- Митюшева Т.П., Патова Е.Н., Стенина А.С. и др. Карстовые озера Тимана — памятник природы Республики Коми // Комплексное использование и охрана подземных пространств. Сб. докл. Межд. науч.-практ. конф. УрО. Пермь, 2014. С. 113–119.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- Asaeda T., Zaman T. Heavy metal uptake and tolerance of Charophytes // Heavy metal stress in plant. Berlin, 2013. P. 111–120.
- Clabeaux B.L., Navarro D.A., Aga D.S., Bisson M.A. Combined effects of cadmium and zinc on growth, tolerance, and metal accumulation in *Chara australis* and enhanced phytoextraction using EDTA // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2013. Vol. 98. P. 236–243.
- Siong K., Asaeda T. Calcite encrustation in macroalgae *Chara* and its implication to the formation of carbonate-bound cadmium // J. Hazardous Materials. 2009. Vol. 167. P. 1237–1241.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Geol. Soc. Amer. Bull. 1961. Vol. 72, N 2. P. 175–190.
- Urbaniak J. Zn accumulation by two species of *Chara* (Charophyta) // Cryptogamie, Algologie. 2006. Vol. 27, N 4. P. 451–459.
- Urbaniak J. Manganese accumulation by two species of *Chara* // Oceanol. Hydrobiol. Stud. 2010. Vol. 39. P. 145–154.

#### CHAROPHYTA CONTRIBUTION TO CARBONATE SEDIMENTATION IN CHERMANTY LAKE (TIMAN)

T.P. Mityusheva, V.I. Katkova

The results of study of calcified Charophyta from the Chermanty Lake (the western slope of Timan) testify to possible bio-chemogenous carbonate sedimentogenesis in humid climatic conditions in the basin with salty (mineralization to 2 g/l) sulfate-calcium water. The work characterizes modern biomineral structures in continental conditions in the tectonic karst lake located within sulphate-carbonate-terrigenous Lower Permian rocks. The features of concentrating of chemical elements in Charophyta and carbonate sediments of the lake controlling by biogeochemical characteristic of the water environment are represented.

**Key words:** Charophyta, calcite, bottom sediments, structure, modern carbonate mineralization, lake, water, composition, microelement accumulation, Timan.

**Сведения об авторах:** Митюшева Татьяна Павловна — канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр. ИГ Коми НЦ УрО РАН, e-mail: mityusheva@geo.komisc.ru; Каткова Валентина Ивановна — канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр. ИГ Коми НЦ УрО РАН, e-mail: katkova@geo.komisc.ru