

УДК 551.35:550.42

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СЕСТОНА И ДОННЫХ ОСАДКОВ БЕЛОГО МОРЯ

© 2006 г. Г. А. Леонова, В. А. Бобров, В. П. Шевченко, А. А. Прудковский

Представлено академиком А.П. Лисицыным 19.05.2005 г.

Поступило 19.05.2005 г.

Несмотря на то что планктон играет важную роль в биогеохимических процессах, происходящих в океане [1, 2], данных о его элементном составе все же недостаточно, особенно для шельфовых морей Арктики [3]. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению микроэлементного состава планктона и донных осадков Белого моря и является частью комплексных исследований по программе Международного проекта “Взаимодействие суша–океан в Российской Арктике” (LOIRA) [4].

Материалом для работы послужили пробы сестона (смеси зоопланктона и взвеси), собранные в сентябре 2002 г. на нис “Эколог” сетью Джеди (размер ячеи 0.086 мм) в трех заливах Белого моря (рис. 1, табл. 1). В сетных уловах из поверхностного горизонта воды 0–10 м Онежского залива на ст. 1а преобладали *Oithona similis*, на ст. 64 – *Acartia longiremis*, а на ст. 66 – *Temora longicornis* и *A. longiremis* (табл. 1). Во всех пробах из Онежского залива отмечено значительное количество биогенного детрита и минеральной взвеси. Сетные уловы сестона в Кандалакшском (ст. 3а, 58) и Двинском заливах (ст. 76, 78) представляли собой практически чистый от взвеси планктон. На ст. 3а преобладали *T. longicornis*, *O. similis*, *A. longiremis*, на ст. 58 – *Metridia longa*, *Pseudocalanus minutus*, на ст. 76 – *O. similis*, *Microsetella norvegica*, на ст. 78 – *O. similis*, *P. minutus*, *Aglantha digitale*, *Parasagitta elegans*. Все перечисленные виды являются характерными представителями зоопланктона Белого моря [5–7]. Кроме приведенных в табл. 1 доминирующих по биомассе видов зоопланктона, на ст. 3 отмечено существенное количество раковинных инфузорий *Parafavella denticulata*, вклад которых в биомассу оценен не был.

Пробы донных отложений на тех же станциях, на которых изучали состав сестона, отбирали с помощью трубки Неимисто. Верхние 10–20 см керна нарезали на фрагменты по 1–2 см.

Содержание 43 химических элементов (табл. 2) определено с помощью комплекса высокочувствительных аналитических методов – атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Методом ААС с помощью приборов 3030 Z HGA-600 Perkin-Elmer и SP-9 Pye-Unicam определено содержание Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Fe, Mn и As. Ртуть определена атомно-абсорбционным методом холодного пара.

Помимо анализа озоленных проб сестона методами ИНАА и РФА проведен анализ воздушно-сухого вещества, спрессованного в 15-миллиграммовые навески на станции элементного анализа ускорителя ВЭППЗ в Институте ядерной физики СО РАН (Новосибирск). Обработка полученных спектров проведена по алгоритму метода фундаментальных параметров, ранее реализованному М.А. Федориным в работе [8]. Содержание брома для каждой пробы сестона уточнено методом ИНАА в озоленных образцах и принималось в качестве внутреннего стандарта при РФА.

Облучение нейтронами проб сестона проведено в активной зоне 6-мегаваттного ядерного реактора Томского политехнического университета потоком тепловых нейтронов $2.8 \cdot 10^{13}$ нейтрон \cdot см⁻² \cdot с⁻¹ в течение 5 ч. Спектрометрический анализ выполнен с использованием коксиального Ge(Li)-детектора ДГДК 100В (разрешение 2.8 кэВ на линии 1332 кэВ), а также планарного Ge-детектора (разрешение 250 эВ на линии 59 кэВ). Анализируемый диапазон 30–2000 кэВ дает возможность вести обработку гамма-спектров с выделением интенсивных гамма- и рентгеновских (характеристических) линий радионуклидов. Базовыми эталонами сравнения были приняты БИЛ-1 и СБМТ-02. Все результаты, приведенные в табл. 2, пересчитаны на воздушно-сухую массу.

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Институт океанологии им. П.П. Ширшова
Российской Академии наук, Москва
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

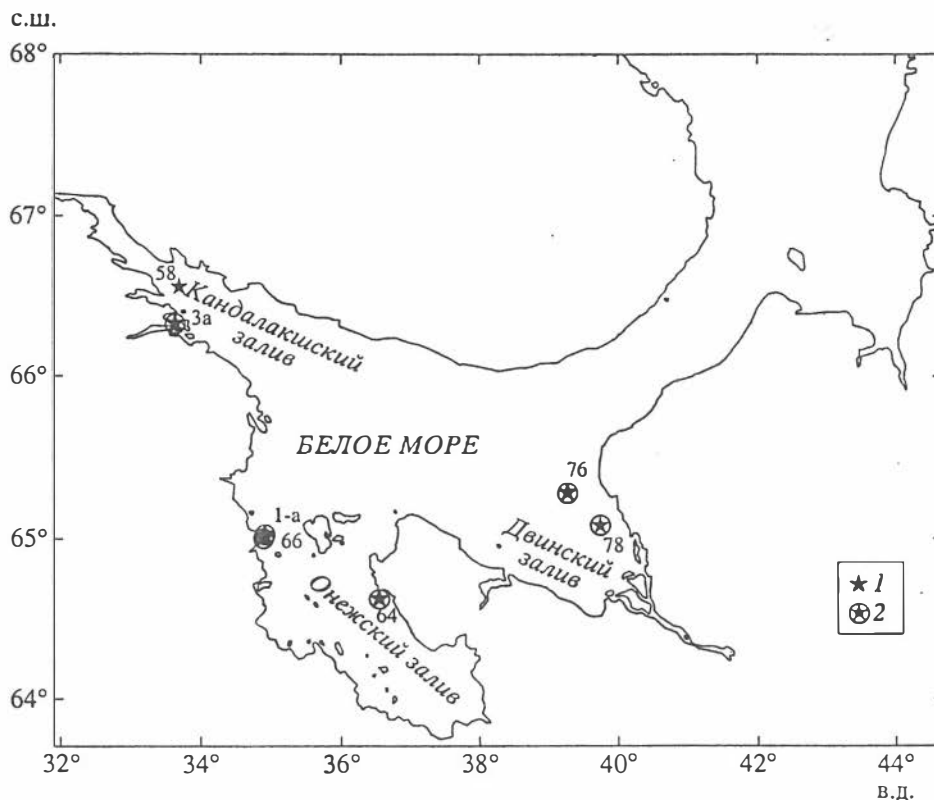


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб: 1 – сестон, 2 – сестон и донные осадки.

Большинство химических элементов в пробах сестона из Онежского залива содержатся в более высоких концентрациях по сравнению с концентрациями этих же элементов в пробах сестона из Кандалакшского и Двинского заливов; в первую

очередь это относится к Sc, Y, Zr, Hf, Th, лантаноидам, уровень концентраций которых в золе соответствует минеральному составу осадочных пород (сланцы [9]). Возможно, планктон обогащается щелочными и щелочноземельными эле-

элементами

Таблица 1. Относительный вклад основных видов (%) в общую биомассу зоопланктона в Белом море в сентябре 2002 г.

Вид	Онежский зал.			Кандалакшский зал.		Двинский зал.	
	ст. 1-а	ст. 64	ст. 66	ст. 3-а	ст. 58	ст. 76	ст. 78
	<i>H</i> = 25 м	<i>H</i> = 49 м	<i>H</i> = 21 м	<i>H</i> = 59 м	<i>H</i> = 86 м	<i>H</i> = 68 м	<i>H</i> = 32 м
<i>Pseudocalanus minutus</i>	0	21	2	4	15.1	1	22.6
<i>Oithona similis</i>	44	5	8	24	2.5	62	24.4
<i>Microsetella norvegica</i>	17	18	1	0.1	0.4	19	6.2
<i>Temora longicornis</i>	18	11	47	30	0.7	3	5.5
<i>Acartia longiremis</i>	21	45	41	24	0.6	8	5.2
<i>Metridia longa</i>	0	0	0	0	69.1	0	0
<i>Aglantha digitale</i>	0	0	0	0	5.7	0	21.7
<i>Parasagitta elegans</i>	0	0	0	0	5.5	0	14.2
Суммарный вклад доминирующих видов в общую биомассу	100	100	99	82.1	99.6	93	99.8

Примечание. *H* – глубина моря.

Таблица 2. Содержание микроэлементов в планктоне Белого моря, океаническом планктоне [9, 14] (мкг/г сухой массы) и океанической воде (C_{sw}) · 10⁻¹² г/г [9]

Компонент	ст. 1-а (57)	ст. 64 (48)	ст. 66 (49)	ст. 3-а (28)	ст. 58 (20)	ст. 76 (29)	ст. 78 (20)	По [14]	По [9]	C_{sw} [9]
Na, %	8	6.90	8.80	6.3	4.4	6.4	4.4	4.0	3.3	10.8 · 10 ⁹
K, %	2.5	1.40	1.18	1.3	0.8	1.7	0.9	1.0	5.2	390 · 10 ⁶
Ca, %	1	1.90	0.93	0.6	0.4	1.5	1.9	2.0	1.4	448 · 10 ⁶
Ti, %	0.080	0.095	0.060	0.040	0.008	0.001	0.006	0.001	0.0011	10
Mn, %	0.064	0.11	0.13	0.008	0.005	0.007	0.005	0.001	0.002	72
Fe, %	1.16	1.27	1.23	0.246	0.145	0.16	0.083	0.060	0.016	250
Fe, %	1.63	1.77	1.82	0.35	0.2	0.16	0.08			
Sc	3.43	3.82	3.93	0.45	0.33	0.26	0.09	0.2	0.07	0.86
V	20	23	20	3	4	4	4	4	3.5	2150
Cr	93	364	78	620	106	59	88	10	1.8	250(VI)
Cr	92	382	74	532	152	88	53			
Co	5.1	6.30	5.90	0.85	0.49	0.6	1.5	1.5	0.43	1.2
Co	6.9	8.90	7.60	1.4	1.1	1	0.4			
Ni	10.9	13.4	12.6	3.5	6	3.6	3.2	7	1.4	530
Cu	99	83	47	43	142	33	83	20	12	210
Zn	284	433	643	362	366	386	325	200	39	320
Zn	300	370	600	355	335	390	333			
Ga	4	4	4	1	1	1	1	0.1	0.5	1.7
As	14	16	9	13	12	17	7	7	15	1700(V)
Se	0.6	0.60	0.60	0.4	0.5	0.6	0.3	4	0.063	100(VI)
Br, %	0.15	0.20	0.37	0.2	0.09	0.17	0.14	0.050	0.044	67 · 10 ⁶
Rb	30	31	24	7	6	7	3	3	1.8	0.12 · 10 ⁶
Sr	172	215	214	106	108	129	95	120	1100	7.8 · 10 ⁶
Y	4.3	3.5	3	0.1	0.1	1	0.1	–	–	13
Zr	35	31	24	3.6	4.9	4	1.7	4	0.7	17
Nb	2.4	2.3	1.8	0.8	0.5	1	0.2	–	–	10
Mo	0.5	0.5	1.0	0.2	0.3	0.1	0.1	1.2	0.39	10000
Cd	0.9	1.8	0.4	3.2	1.7	2.4	2.4	1	0.72	79
Sn	3.5	1.9	1.2	1.2	1.7	3.5	2.9	4	0.29	0.6
Sb	2.1	3.5	0.9	1.8	3.2	0.8	0.3	0.07	0.16	150
I	277	318	722	139	–	70	70	20	1020	58000(V)
Cs	1	1.0	0.6	0.6	0.2	0.1	0.1	0.04	0.072	306
Ba	132	143	103	28	47	7	6	100	19	15000
La	11.4	12	10	1.18	0.8	1.2	0.2	–	0.14	5.6
Ce	22	21	22	2.6	1.9	1.9	0.6	–	0.23	1.7
Nd	11.4	13	9	–	–	1	0.25	–	–	4.2
Sm	2.12	1.34	1.08	0.11	0.16	0.15	0.03	–	–	0.84
Eu	0.372	0.36	0.39	0.034	(0.193)	0.029	0.012	–	–	0.21
Tb	0.24	0.24	0.30	0.022	0.022	0.016	0.006	–	–	0.21
Yb	0.51	0.67	(2.95)	0.13	0.09	0.06	0.02	–	–	1.5
Lu	0.08	0.09	(0.49)	0.014	0.012	0.005	0.002	–	–	0.32
Hf	1.1	1.00	0.80	0.11	0.08	0.07	0.05	–	–	3.4
Ta	0.17	0.19	0.15	0.06	0.03	0.01	0.01	–	–	≤2.5
Hg	0.06	0.05	0.03	0.051	0.029	0.028	0.026	0.1	0.03	0.42
Pb	10.3	36.4	10	28.2	18.7	9.1	10.5	13	8.7	2.7
Th	3.1	3.1	2.8	0.28	0.2	0.29	0.06	–	0.1	0.05

Примечание. В круглых скобках – зольность планктона, %. Значения, выделенные жирным шрифтом, определены методом атомно-абсорбционной спектрометрии (аналитики В.Н. Ильина, Н.В. Андросова), выделенные курсивом – рентгенофлуоресцентным методом (аналитики – В.А. Бобров, Ю.П. Колмогоров, М.А. Федорин), остальные – инструментальным нейтронно-активационным методом (аналитики – В.А. Бобров, М.С. Мельгунов); прочерк – отсутствие данных.

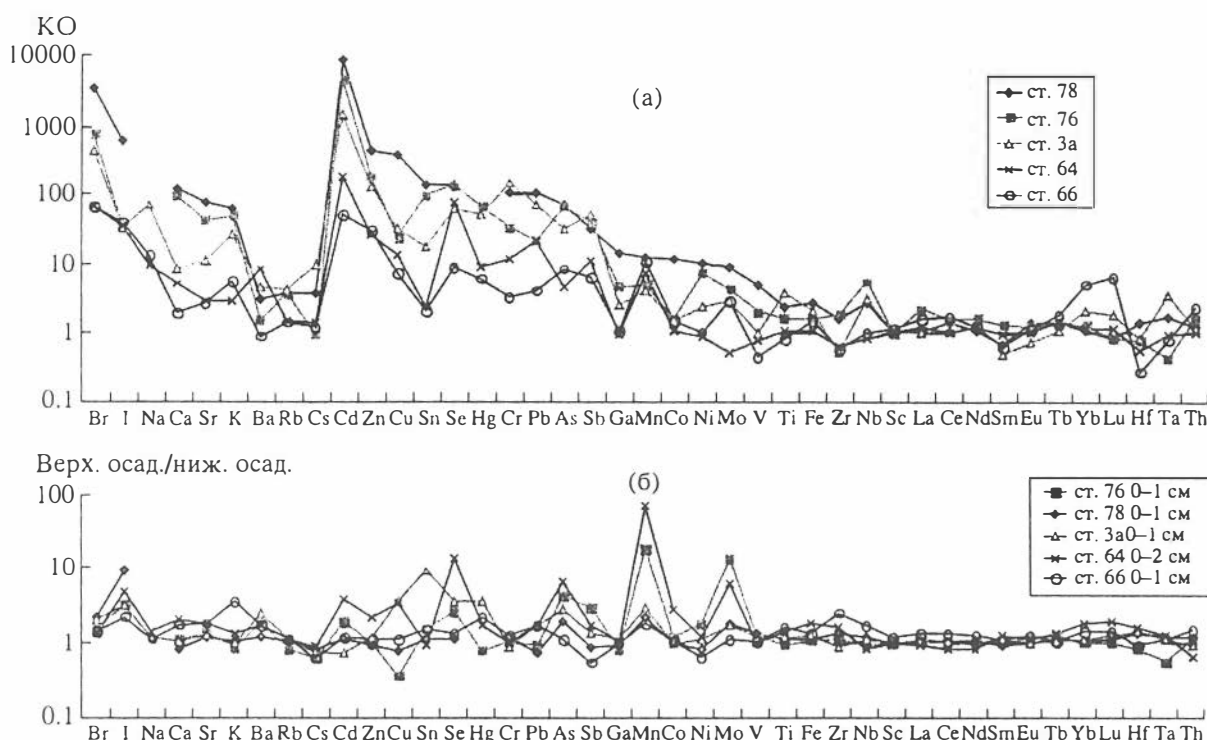


Рис. 2. Коэффициенты обогащения (КО) микроэлементов в сестоне (а) и верхнем слое донных осадков (б).

ментами не только за счет их растворенных форм в морской воде, но и за счет случайного попадания в кишечники минеральной взвеси. Концентрации металлов группы железа (Cr, Co, Ni, Cu, Zn) в изученных нами пробах сестона имеют широкий диапазон, значительно превышающий таковые в океаническом планктоне [9], что, по всей вероятности, связано как с присутствием взвеси в отобранных пробах, так и с захватом минеральной взвеси организмами-фильтраторами и с биоаккумуляцией [1, 2]. Высокие концентрации так называемой группы подвижных элементов в малозольных пробах сестона (ст. 58, 78) можно объяснить интенсивным захватом преимущественно растворенных форм в морской воде Белого моря.

Эффективность концентрирования сестоном и донными осадками поверхностного слоя (0–1 см) химических элементов по примеру [10, 11] нами оценена подсчетом “коэффициентов обогащения” (КО) на основе выражения

$$КО = (x_i/Sc)_{\text{проба}} / (x_i/Sc)_{\text{осадок нижнего слоя}}$$

Ранжированные графики коэффициентов КО для пяти станций приведены для трех основных групп химических элементов (рис. 2). Двойное нормирование проведено с использованием значений концентраций химических элементов и, соответственно, Sc в нижней части поднятого керн осадков на каждой конкретной станции (12–20 см).

Самые высокие значения коэффициентов КО сестона (рис. 2а) отмечены для проб, в которых было мало взвеси (ст. 78 и 76): для первой группы элементов, определяющей солевой состав морской воды (Br, I, Na, Ca, Sr, K), значения КО варьируют от 10 до 400, во второй КО для Cd близко к 10000, для Zn и Cu на уровне 400, для Sn, Se, Cr, Pb соответственно от 150 до 100, достаточно высокие значения КО (более 10) отмечаются для As, Sb, Ga, Mn, а в пробах со ст. 76 и 78 и Ga, Ni, Mo; в третьей группе малоподвижных элементов (Fe, Ba, Rb, Cs, Ga, Co, Ti, Zr, редкоземельные элементы, Th) значения коэффициентов обогащения в большинстве проб близки к 1. Сравнение с океаническим планктоном по [9] указывает на более высокое насыщение планктона Белого моря Sr, Cu, Zn (так как КО минеральной взвеси этими элементами обычно низок [12, 13]). Высокая степень насыщения океанического планктона биодоступными элементами за счет растворимых форм описана в литературе [1, 2, 14].

Что касается Mn, As, Mo, Se, то обогащенность ими верхнего слоя осадков (0–1 см) на отдельных станциях (рис. 2б) свидетельствует о том, что в седиментационном процессе в Белом море они проявляют аутигенные свойства, благодаря чему нивелируется их подвижность, выявляемая на основе коэффициентов обогащения.

В ы в о д ы. 1. Совместное использование комплекса аналитических методов (ААС, РФА и

видели данные

ИНАА) расширяет список определяемых химических элементов в сестоне Белого моря до 43. Процедура проведения РФА позволяет сохранить исходное вещество сестона, благодаря чему удается скорректировать данные всех трех методов. 2. Установлено обогащение сестона (в первую очередь планктона) Белого моря Br, I, Na, Cd, Cr, Zn, Sb, Pb, Cu, Se, Ca, K, Sr, Sn, в меньшей степени Mn, Co, Ni, Cs, Ba, Fe на фоне Sc, редкоземельных элементов, Zr, Nb, Hf, Ta и Th, что, по-видимому, связано как с захватом минеральной взвеси организмами-фильтраторами, так и с биоаккумуляцией.

Авторы благодарят экипаж нис "Эколог" и А.Н. Новигатского за помощь в экспедиции. Мы благодарны Н.В. Андросовой, В.Н. Ильиной, Ю.П. Колмогорову, М.С. Мельгунову, М.А. Федорину за участие в аналитической работе и К.Н. Кособоковой за ценные советы в ходе обсуждения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-05-64638, 02-05-65080 и 04-05-65168), Лаборатории им. О.Ю. Шмидта и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №14 (проект 4.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биогеохимия океана / Под ред. А.С. Мониной, А.П. Лисицына. М.: Наука, 1983. 366 с.
2. Морозов Н.П., Петухов С.А., Петров А.А., Тихомирова А.А. // Геохимия. 1979. № 7. С. 1112-1117.
3. Лисицын А.П. Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Науч. мир, 2001. С. 31-74.
4. Лисицын А.П. Актуальные проблемы океанологии. М.: Наука, 2003. С. 503-556.
5. Перцова Н.М., Прыгункова Р.В. В кн.: Белое море: Биологические ресурсы и проблемы их рационального использования. СПб.: ЗИН РАН, 1995. Ч. 1. С. 115-141.
6. Перцова Н.М., Кособокова К.Н. // Океанология. 2002. Т. 42. № 2. С. 240-248.
7. Pertsova N.M., Kosobokova K.N. // Oceanology. 2003. V. 43. Suppl. 1. P. S108-S122.
8. Бобров В.А., Федорин М.А., Леонова Г.А., Колмогоров Ю.П. // Nuclear Instruments and Methods Phys. Res. 2005. V. A543. P. 259-265.
9. Li Y.H. // Geochim. et cosmochim. acta. 1991. V. 55. P. 3223-3240.
10. Аникеев В.В., Дударев О.В., Касаткина А.П., Колесов Г.М. // Геохимия. 1996. № 1. С. 59-72.
11. Гавшин В.М., Бобров В.А., Сухоруков Ф.В. и др. // ДАН. 2004. Т. 396. № 6. С. 804-807.
12. Морозов Н.П., Батурич Г.Н., Гордеев В.В., Гурвич Е.Г. Гидрохимические материалы. Л.: Гидрометеиздат, 1974. Т. 60. С. 60-73.
13. Шевченко В.П., Северина О.В., Майорова Н.Г., Иванов Г.В. // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1996. № 3. С. 81-86.
14. Савенко В.С. // Геохимия. 1988. № 8. С. 1084-1089.