

УДК 551.312.4:550.41 (477.82)

ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ШАЦЬКИХ ОЗЕР

В.О. Хмелівський, О.В. Костюк, О.М. Полубічко

Львівський національний університет імені Івана Франка

79005, м. Львів, вул. Грушевського, 4

E-mail: geomin@franko.lviv.ua

За результатами спектральних та хімічних аналізів детально досліджено геохімію донних осадів Шацьких озер. Ці осади представлені пісками та різноманітними мулами, серед яких особливий інтерес становлять сапропелі. Вивчено закономірності та головні параметри розподілу великого комплексу малих та розсіяних елементів і органічної речовини у піщаних (особливо у їхніх важких фракціях), пелітових та органічних складових осадів. Виявлено парагенетичні асоціації елементів і зроблено спробу з'ясувати їхню природу.

Ключові слова: геохімія, Шацькі озера, донні осади, спектральний метод, сапропелі.

Донні осади Шацьких озер представлені пісками та різноманітними мулами, серед яких особливий інтерес становлять сапропелі. За допомогою наближено кількісного емісійного спектрального аналізу вивчено закономірності та головні параметри розподілу великого комплексу малих та розсіяних елементів і органічної речовини у піщаних (особливо у їхніх важких фракціях), пелітових та органічних складових частинах осадів. Виконано аналізи пісків, їхніх пелітових та важких фракцій, що дало змогу виявити головні закономірності розподілу хімічних елементів у цих осадах. У пісках визначено великий комплекс рідкісних і розсіяних елементів. Наприклад, в осадах Світязя, крім головних породотворних елементів (Al, Si, Mg, Ca, Na, K, Fe та ін.), зафіксовано такі, %: Co – $1-3 \cdot 10^{-4}$; Be – $1-3 \cdot 10^{-5}$; B – 0,001–0,003; Ga – до 0,001–0,003; Y – до 0,01; La – до 0,03; Zn – 0,001–0,003; Ti – 0,001–0,1; Cr – до 0,001; Pb – $6 \cdot 10^{-4}$; Mn – 0,001–0,005; Cu – $3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-4}$; V – до 0,001; Zr – 0,001–0,1; Ni – до 0,003; Ag – $6 \cdot 10^{-6}$; Ba – до 0,005, Sr – до 0,03 та ін. Таку строкатість геохімічної характеристики донних пісків озера Світязь пояснюють [1] неоднорідністю гранулометричного складу прибережних пісків цього озера та вмістом у них пелітових часток, органічної речовини й акцесорних мінералів – головних носіїв мікроелементів.

У пісках о. Люцимер, окрім того, виявлено Hg – до 0,0059 %; Nb – $1,02-2,5 \cdot 10^{-4}$; Li – $2,0-5 \cdot 10^{-3}$ %. Середні вмісти елементів у пісках цих двох озер значно відрізняються. Наприклад, у пісках о. Люцимер, на відміну від пісків Світязя, значно вищі концентрації Ti, Mg, Zr, Ba, Li, Zn, Sr, Nb, Hg, Cr, Ni, Y, Ag і менше лише B, V, La, Co, Be.

Для детального вивчення розподілу мікроелементів у різних складових частинах пісків досліджено геохімічні особливості не тільки самих пісків, а й їхніх пелітових та важких фракцій. Побудовано відповідні гістограми розподілу середніх

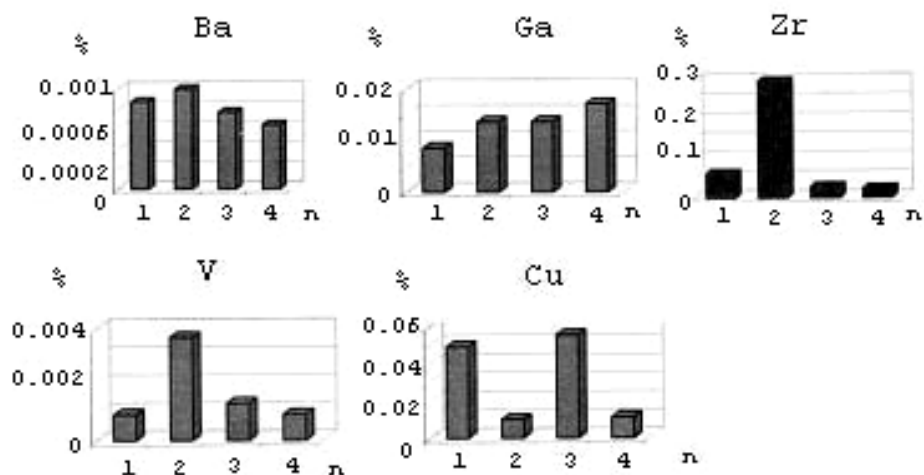


Рис. 1. Чотиримодальний розподіл елементів.

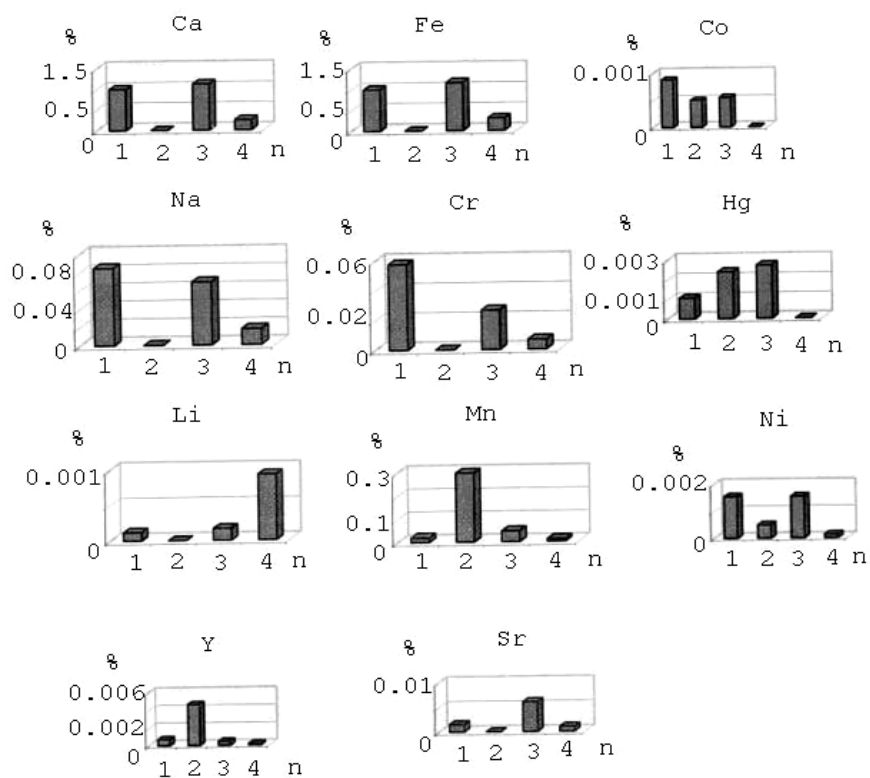


Рис. 2. Тримодальний розподіл елементів.

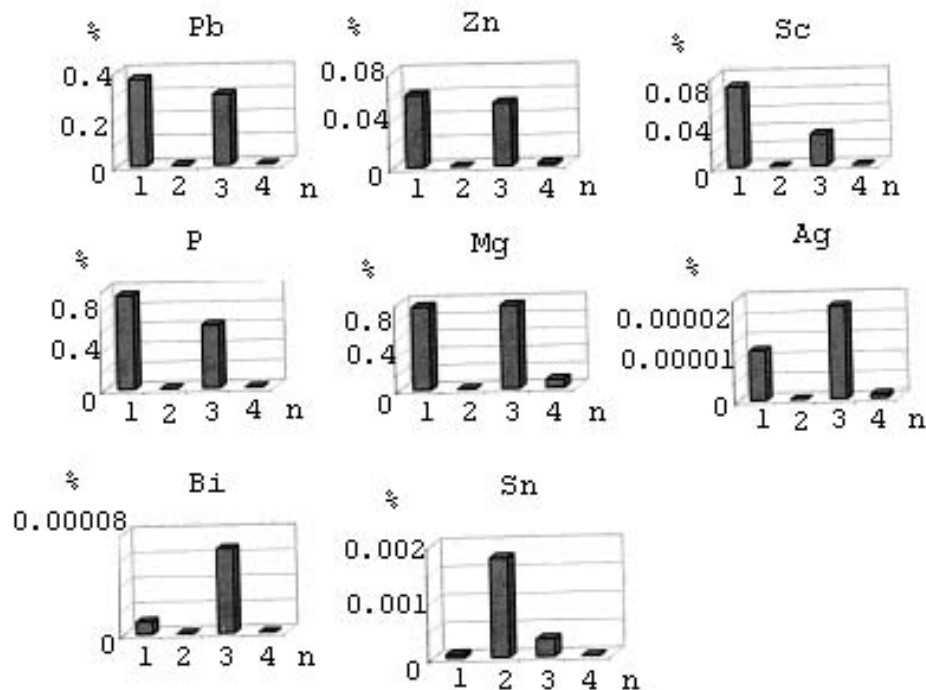


Рис. 3. Бімодальний розподіл елементів.

вмістів кожного з мікроелементів у зазначених фракціях, а також, для порівняння, у сапропелевих мулах (рис. 1–4). Аналіз отриманої вибірки гістограм дає змогу виділити такі чотири типи розподілу елементів:

чотиримодальний, коли елемент міститься приблизно в однакових концентраціях у всіх чотирьох фракціях (прикладом є гістограма розподілу галію і барію) або трапляється у підвищених концентраціях у двох (мідь) чи навіть в одній (ванадій, цирконій) фракціях, а у решті наявний у значно менших концентраціях (див. рис. 1);

тримодальний, коли елемент наявний у трьох фракціях, а у четвертій його майже немає (приклад: гістограми кобальту і ртуті) або переважає в двох (натрій, хром, нікель) чи навіть одній (літій, манган, стронцій, ітрій) фракції, а в інших одній чи двох є у значно менших кількостях (див. рис. 2);

бімодальний, коли елемент є в помітних концентраціях у двох компонентах, а у двох інших майже не вловлюється (приклад: гістограми фосфору, свинцю, цинку, магнію, срібла і скандію), або виразно переважає в одному, а в іншому міститься в значно менших кількостях (див. рис. 3);

мономодальний, коли елемент виявлено лише в одній фракції (гістограми титану, бору, ніобію, германію та молібдену), а в інших його або зовсім немає, або він міститься у зовсім мізерних кількостях (див. рис. 4). Отримані гістограми дають змогу дуже детально проаналізувати розподіл мікроелементів у різних складових частинах донних осадів озер.

Мідь виразно переважає у пелітах (0,006 %) та сапропелях (0,045 %), а в пісках та важких фракціях її менше 0,001 %.

Ванадій домінує у важких фракціях (близько 0,0035 %), а в решті компонентів його близько 0,001 %.

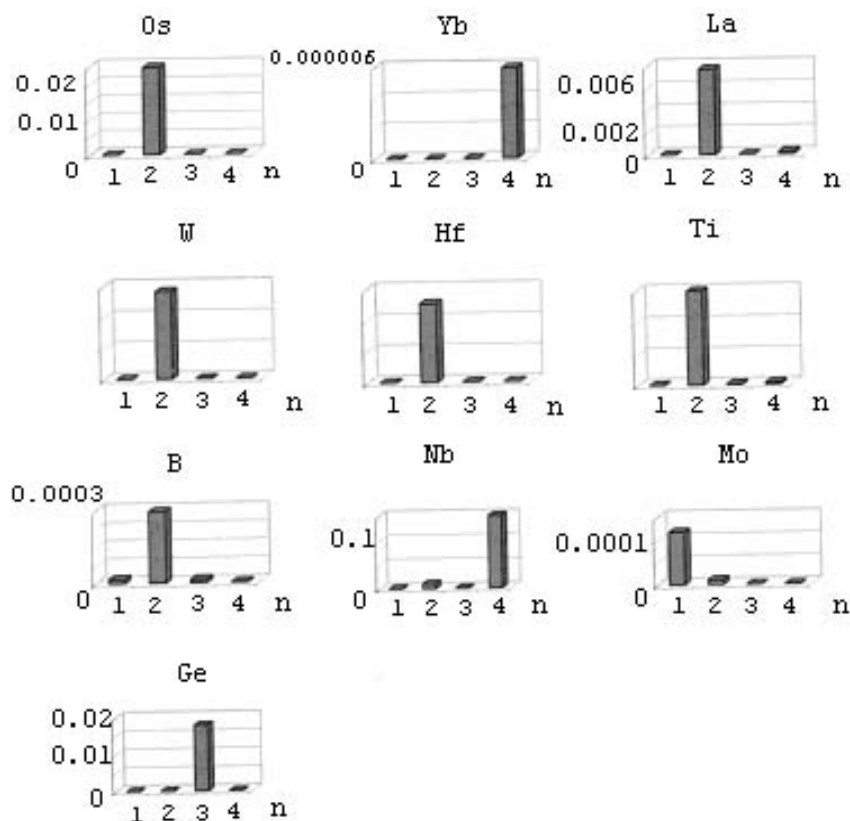


Рис. 4. Мономодальний розподіл елементів.

Отже, “транзитними” елементами, тобто такими, які містяться у всіх порівнюваних фракціях і осадах, є галій і барій. Середній вміст галію у пісках становить 0,0006 %; у пелітових фракціях пісків – 0,00075; у важких фракціях – 0,001; у сапропелевих мулах – 0,0008 %.

Барій становить у середньому 0,015 % у пісках, 0,012 у пелітових і 0,013 у важких фракціях та 0,075 % у сапропелях. Аналогічно розподілений *цирконій*, максимальний вміст якого (близько 0,3 %) виявлено у важких фракціях пісків, що легко пояснити поширенням у них циркону. Лише 0,05 % цього елемента міститься в сапропелевих мулах, близько 0,03 % у пелітових фракціях і лише 0,02 % у пісках.

Зазначимо, що невисокий вміст того чи іншого елемента у піску не означає, що цей елемент є розсіяним, бо загальна маса пісків та сапропелевих мулів у

сотні разів більша, ніж маса важких та пелітових фракцій, а отже, і загальна маса того ж цирконію у пісках значно перевищує його загальний вміст в інших системах, хоча його відсоток тут помітно вищий.

У трикомпонентних системах виявлені значні концентрації *кобальту, ртуті, натрію, хрому, літію, мангану, стронцію, ітрію та нікелю*.

Максимальний вміст *кобальту* зафіксовано у сапропелях (0,0008 %), пелітових (0,0005 %) і важких (0,0004 %) фракціях. У піску його концентрація мізерна.

Ртуть сконцентрована переважно у пелітовому компоненті, де її вміст досягає 0,003 %. Трошки менше ртуті у важких фракціях (0,0023 %), ще менше (0,001 %) у сапропелях і майже немає у пісках. Такий розподіл ртуті дещо незрозумілий, бо якщо її наявність у пеліті і сапропелях можна пов'язати з використанням у сільському господарстві ртутьовмісних добрив, то наявність у важких фракціях пояснити поки що важко.

Тримодальний також розподіл *натрію*, який є тут мікроелементом. Найбільше його у сапропелях (0,08 %), трошки менше у пелітових масах (0,06 %), ще менше у пісках (0,015 %) і немає у важких фракціях. Найвірогідніше, що натрій є в складі польових шпатів та глинистих мінералів. Невисокі їхні вмісти у досліджуваних породах пояснюють порівняно невисокі концентрації цього зазвичай породотворного елемента в цих системах.

Аналогічно розподілений *хром*: 0,055 % у сапропелі, 0,025 у пелітах і лише 0,005 % у пісках. Якщо наявність цього елемента в пісках можна було б пояснити тим, що він міститься у важких мінералах, однак це неможливо через мізерний його вміст у важких фракціях. Тому розподіл хрому потребує додаткових досліджень.

Досить дивний розподіл *літію*, максимальні концентрації якого виявлені у пісках (0,0009 %) і набагато менші – у пелітових фракціях (0,0003 %) та сапропелях (0,0002 %). Швидше за все, літій є в складі польових шпатів і, можливо, слюд, окремі луски яких зрідка трапляються у пісках.

Дещо несподіваний розподіл *мангану*, який концентрується у важких фракціях (до 0,3 %), входячи, мабуть, у склад гранатів та деяких інших мінералів. У сім разів його менше у пелітовій речовині (0,04 %) і ще в два рази менше у сапропелях (лише 0,02 %). У пісках його близько 0,01 %.

Переважно у пелітових фракціях концентрується *стронцій*, де його вміст досягає в середньому 0,006 %. У сапропелях стронцію 0,0016 %, а у піску – лише 0,001 %. На думку деяких учених [2], *стронцій* пов'язаний з карбонатними мінералами, можливо, арагонітом, який формує черепашки молюсків.

До важких фракцій приурочений максимум *ітрію* – 0,0045 %. У сапропелевих мулах його лише 0,0005 % у пісках – близько 0,0001 %. Найвірогідніше, ітрій є домішкою в цирконіях, мінералах групи епідоту, монациту та ін.

Однакові концентрації у пелітових та сапропелевих фракціях (близько 0,00015 %) утворює *нікель*, що однозначно свідчить про його біофільну природу. У важких фракціях його втричі менше (близько 0,0004 %), тут він очевидно є в складі сульфідів, які, як зазначено вище, іноді трапляються в пісках, де його вміст лише 0,0001 % і менше.

За бімодальною моделлю розподілені в системі свинець, цинк, фосфор, магній, срібло, скандій, вісмут, олово та лантан.

У сапропелях та пелітових фракціях концентруються *свинець* (відповідно,

0,35 і 0,29 %) *цинк* (0,06 та 0,05), *фосфор* (0,9 і 0,6 %), *магній* (0,9 % в обох компонентах), *скандій* (0,0008 – 0,0005 %); переважно у пелітових фракціях – *бісмут* (0,00006 %, а в сапропелях його в шість разів менше (0,00001 %)) і *срібло* (0,0000023 % у пеліті та 0,0000012 % в сапропелях). Зазначимо, що одним з джерел свинцю може бути мисливський шріт, який нерідко трапляється у шліхах.

На відміну від інших елементів, *олово* міститься переважно у важких фракціях (близько 0,00027 %) і трошки у пелітових (0,000002 %). Аналогічно розподілений *лантан* – 0,007 % у важких фракціях і лише 0,0003 % у пісках.

Тільки у важких фракціях концентруються *титан* (до 3 %), який утворює тут такі мінерали, як ільменіт та рутил, *осмій* (близько 0,022 %), виявлення якого породжує думку про наявність у пісках космічного пилу (до речі, в окремих шліхах трапляються дрібні кульки, подібні до знаменитих кульок космічного походження в океанських глибоководних червоних глинах), а також *вольфрам* (близько 0,00027 %), *гафній* (до 0,03 %) та *бор* (до 0,08 %), походження яких неясне.

У пісках накопичується *ніобій* (до 0,15 %). Близько 0,01 % його у важких фракціях, де він є ізоморфною домішкою в деяких мінералах.

У пелітових фракціях міститься *германій* у концентрації близько 0,002 %.

Молибден тяжіє до сапропелів, де його близько 0,00011 %, сліди його (до 0,00001 %) зафіксовані й у важких фракціях.

Отже, типоморфними мікроелементами для *пісків* є Nb, Yb, Li, Sr; для *важких фракцій* – Ti, V, Os, La, Hf, Sn, Mn, Y, V, Zr; для *пелітових фракцій* – Ge, Pb, Zn, P, Mg, Ag, Sc, Bi, Na, Cr, Ni, V, Cu; для *сапропелевих мулів* – Mo, Pb, Zn, P, Mg, Ag, Sc, Na, Cr, Sr, Ni, Zr, Cu, Zr. Як бачимо, простежується значна подібність асоціацій мікроелементів у пелітових фракціях та сапропелевих мулах. Це досить легко пояснити тим, що між пелітовою та органогенною складовою донних осадів неможливо провести різку межу, оскільки пеліт має значну домішку сапропелевої органіки, а сапропелеві мули дуже тонкодисперсні й також складаються переважно з пелітового матеріалу.

Для виявлення генетичних зв'язків між мікроелементами та їхніх парагенетичних асоціацій спектральні аналізи опрацьовані на комп'ютері методами математичної статистики, за результатами яких побудовано графи значимих кореляційних зв'язків (рис. 5). Порівняння отриманих граф виразно засвідчує, що найбільше мікроелементів міститься у сапропелевих мулах (рис. 6).

Тут наявні 34 хімічних елементи, з яких 28 є рідкісними та розсіяними. Це Sr, Ba, Ag, Ni, Cu, V, Cr, Ti, Mo, Zn, Mn, Pb, Ga, P, B, Zr, Nb, Sc, Y, Be, Sn, Co, Tl, Hg, Bi, Se, Li та $C_{\text{орг}}$. У цій системі виявлено низку значимих парних кореляційних зв'язків між різними елементами. Проте коефіцієнт організованості (K_0) цієї системи дещо несподівано виявився незначним – лише 0,14. Організованою є геохімічна система пелітових фракцій, відмитих з пісків (див. рис. 6).

З'ясовано [2], що головним концентратором мікроелементів є органічна речовина. Елементи, які асоціюють з $C_{\text{орг}}$, належать до типових органофільних. Для органічної речовини характерним є накопичення Co, Ga, V, Y, Zn, Mo тощо у вигляді металоорганічних комплексних сполук сорбованих або адсорбованих домішок. Цей процес починається в живому організмі й триває після його руйнування та захоронення під час взаємодії з навколишнім середовищем. Висока збагаченість органіки мікроелементами може бути пов'язана з їхнім накопиченням живою біомасою у вигляді металоферментів та ін-

ших білкоподібних утворень. Як випливає з отриманих результатів, біос Шацьких озер (як живі мікроорганізми, так і мертва небіогенна речовина) чинить енергійний біохімічний вплив на мінеральну частину донних осадів та інтенсивно руйнує (звітряє) навіть дуже стійкі мінерали, такі як акцесорні, з яких вилучає і засвоює багато мікроелементів. Унаслідок відмирання й осадження великих мас органічних решток за умов повільної деструкції біомаси відбувається концентрація елементів, зумовлена сорбцією відповідних іонів білковими фрагментами за іонообмінним і адсорбційним механізмами.

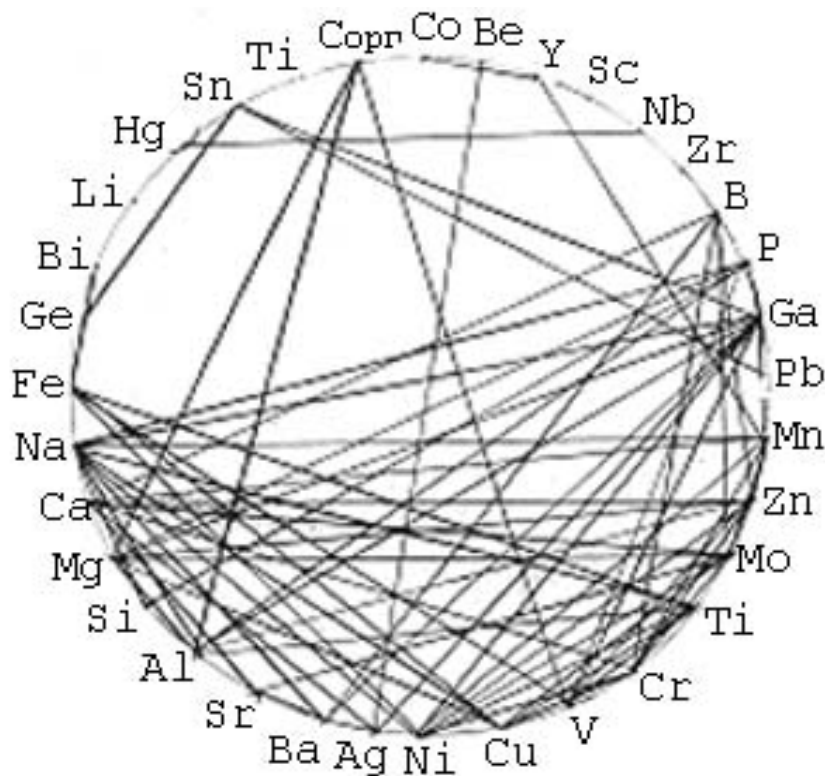


Рис. 5. Графи значимих кореляційних зв'язків між елементами у сапропелях.

Ці фракції мають аналогічний комплекс хімічних елементів, які пов'язані між собою великою кількістю значимих кореляцій і мають $K_0 = 0,6$. Таке геохімічне багатство пелітових фракцій можна пояснити тим, що їхніми головними мінеральними компонентами є органічна речовина та глинисті мінерали, які, як відомо, – потужні адсорбенти мікроелементів.

Сумарна вибірка пісків з різних озер (рис. 7) виявила майже такий самий комплекс хімічних елементів і досить високий $K_0 = 0,29$.

Помітно відрізняється від наведених вище даних геохімічна характеристика важких фракцій. У них виявлено 20 хімічних елементів: Ti, Os, Pb, Sn, V, Mn, Cu,

Ni, Co, Y, W, B, Hg, Ga, Nb, La, Zr, Hf, Mo. Як бачимо, тут є такі елементи, як *вольфрам і гафній*, яких немає у попередніх системах. Якщо *гафній* найвірогідніше міститься у цирконах, то природа *вольфраму* поки що не з'ясована. Відрізняється геохімічна система важких фракцій незначною кількістю значимих кореляцій (рис. 8) і дуже невисокою організацією (лише 0,09).

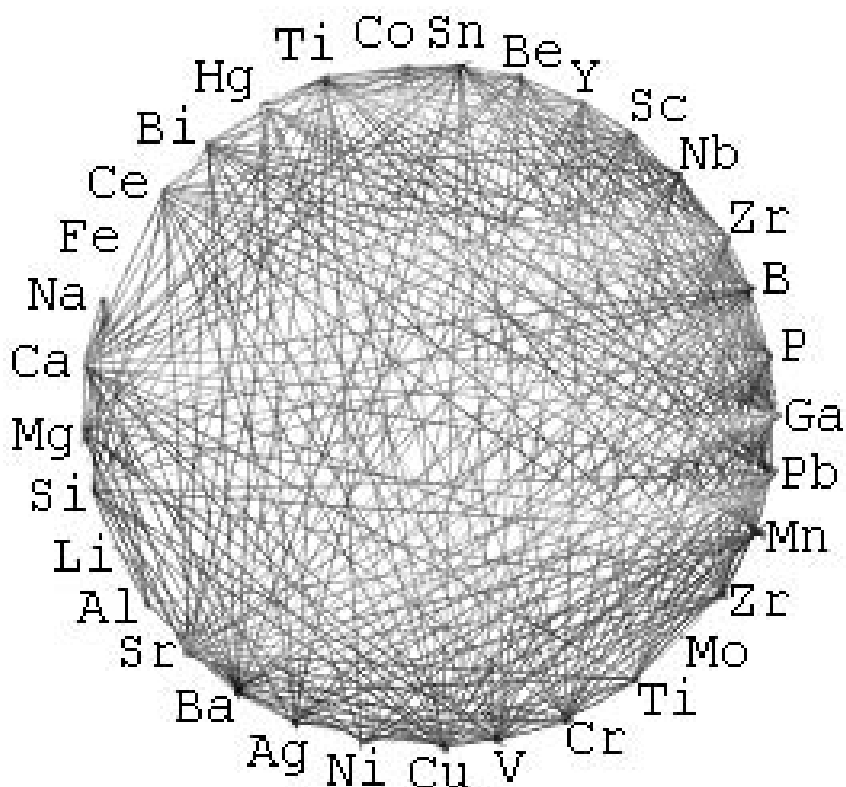


Рис. 6. Графи значимих зв'язків у пелітових фракціях пісків.

Для виявлення парагенетичних асоціацій елементів та чинників, що впливають на геохімію донних осадів Шацьких озер, використано метод головних компонентів (МГК) та виконано факторний аналіз розглянутих утворень і побудовано відповідні діаграми (рис. 9–11).

У разі аналізування розподілу *мікроелементів пісків* у факторному просторі чинників F_1 , F_2 і F_3 можна виявити таке. У факторному просторі F_1 – F_2 потужнішим є вплив чинника F_1 , який формує досить компакту асоціацію елементів Na–Ag–Cr–Yb–V–Ni–Fe–Mg (див. рис. 9). Чинник F_2 на цю асоціацію суттєво не впливає, хоча його нульова лінія умовно розділяє її на дві частини. Чинник F_2

позитивно впливає на розподіл бору та берилію (F_1 впливає на них негативно) і негативно діє на асоціацію Mn–Al–Li–Zn–Zr–Ti.

У факторному просторі F_1 – F_3 (див. рис. 10) спостерігаємо, що чинник F_3 відіграє позитивну роль у розподілі Ti, V, Ga, La, Y, які утворюють окрему асоціацію, на яку чинник F_1 суттєво не впливає, зате сильно впливає на розподіл асоціації Ni–Fe–Mg–V–Cu–Ag–Pb–Cr. Чинник F_3 на цю асоціацію (за винятком нікелю) майже не впливає.

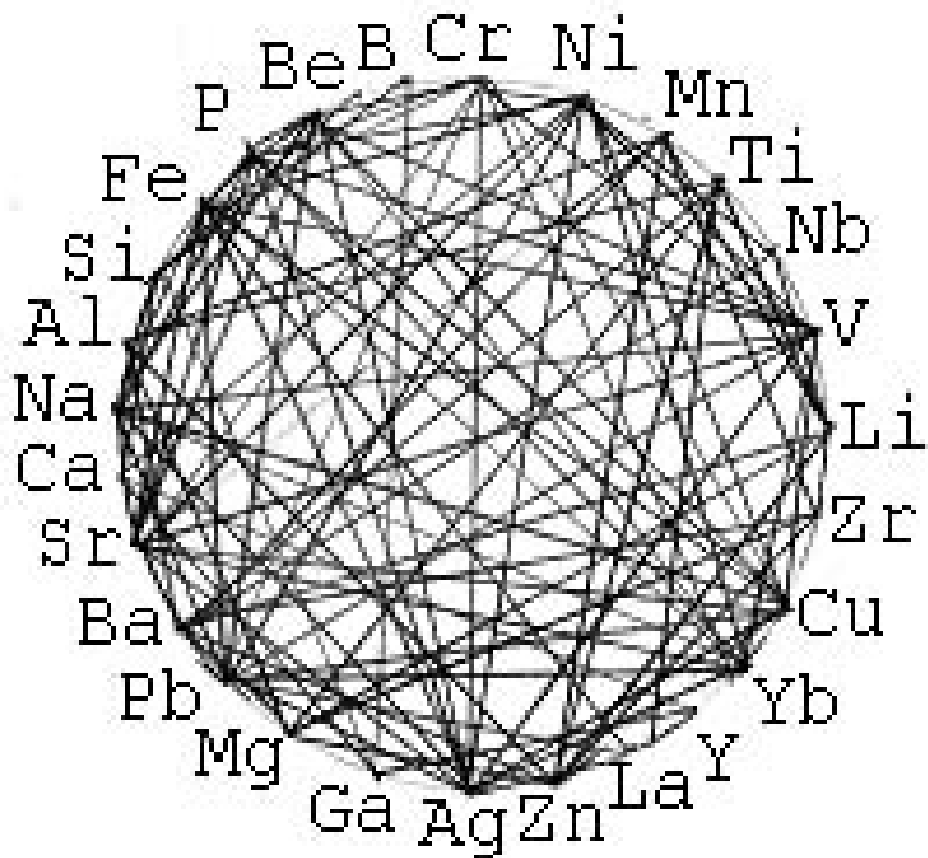


Рис. 7. Графи значимих зв'язків між елементами у пісках.

У факторному просторі F_2 – F_3 (див. рис. 11) чинник F_3 позитивно впливає на асоціацію Fe–Ni–La–B–Ca–Ga, на яку зовсім не впливає чинник F_2 . Однак цей чинник негативно впливає на комплекс Ti, Zr, Zn, Al, Mn, Ba, Li і помітно менше – на Mo та Nb.

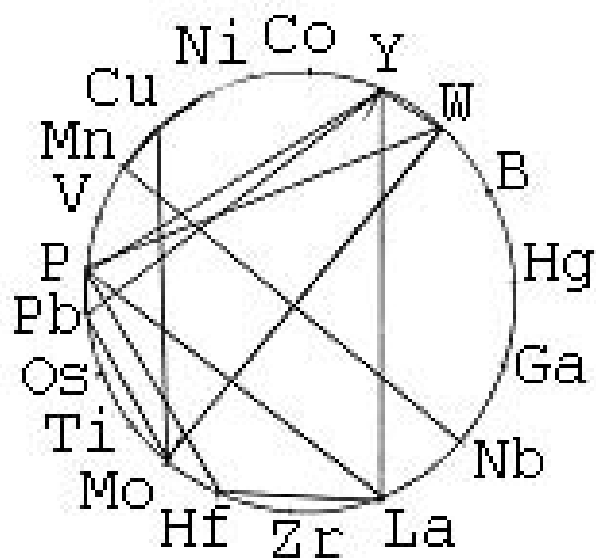


Рис. 8. Графи значимих зв'язків між елементами у важкій фракції пісків.

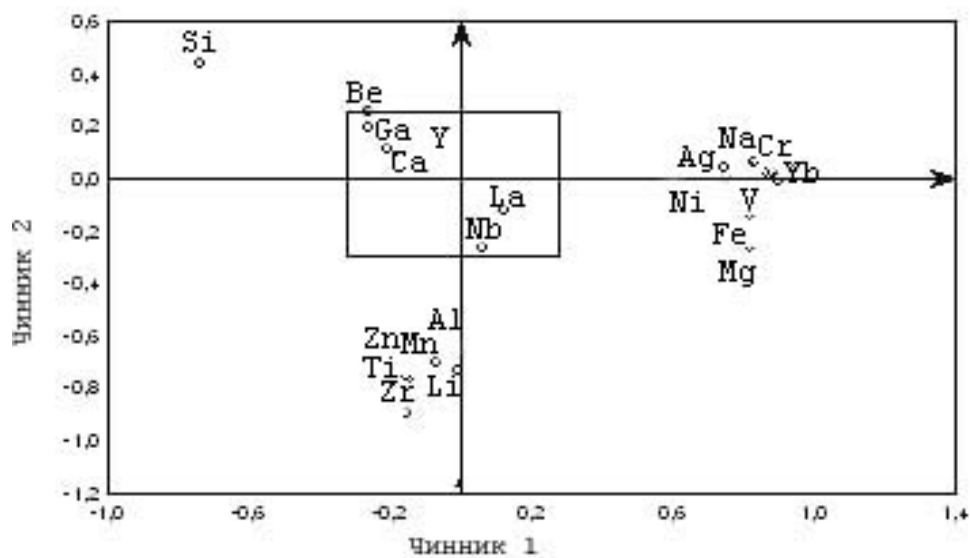


Рис. 9. Факторне навантаження. Чинники 1 та 2.

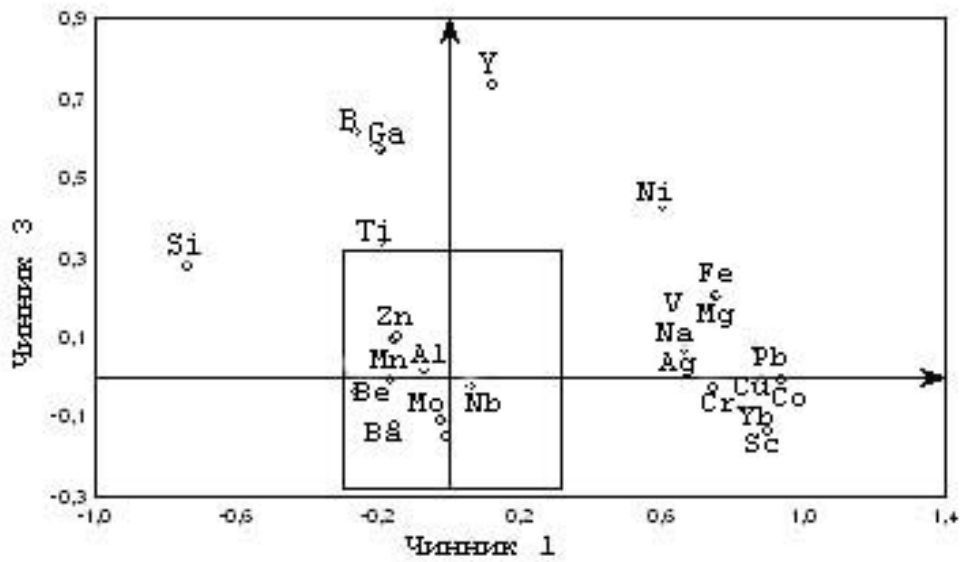


Рис. 10. Факторне навантаження. Чинники 1 і 3.

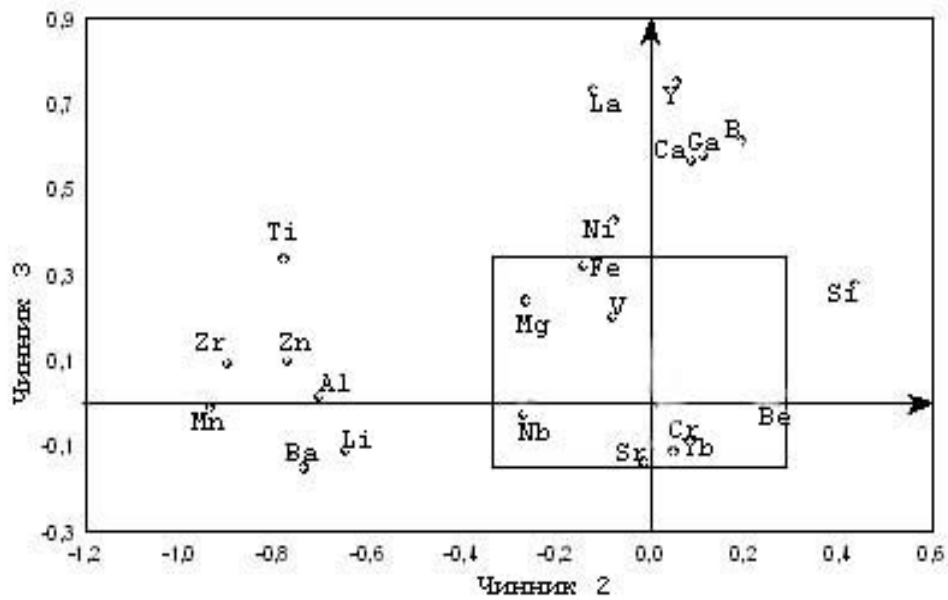


Рис. 11. Факторне навантаження. Чинники 2 і 3.

Уважний аналіз цих результатів дає підстави зробити деякі висновки про природу зазначених чинників. Наприклад, чинник F_1 виразно впливає на розподіл типоморфних елементів пелітових та сапропелевих фракцій, що, очевидно, означає вплив на геохімічний склад пісків наявності та кількості в них тонкодисперсних компонентів. Чинник F_2 відображає вплив важкої фракції на геохімію пісків, природа третього чинника поки що не з'ясована.

Аналогічний аналіз геохімічних особливостей *пелітових фракцій* пісків дав змогу виявити таке. У факторному просторі F_1 – F_2 (рис. 12) простежено значне переважання першого чинника, який зумовлює утворення тримінеральних асоціацій: 1) Ga–Be–Cr–Li –P–Zn–Ni–Y; 2) Ca–Ti–Sc–Mg; 3) Ag–Bi. Другий чинник позитивно впливає на розподіл срібла та вісмуту і негативно – на розподіл ітрію, літію та цинку.

У просторі F_1 – F_3 (рис. 13) знову домінує перший чинник, який утворює асоціацію Cr–Ag–Bi–Ga–Ni. Третій чинник не впливає на ці асоціації, а позитивно впливає лише на розподіл заліза й алюмінію, що утворюють тісну асоціацію. Обидва чинники впливають на розподіл кальцію та магнію, які в пеліті є мікроелементами.

У полі F_2 – F_3 (рис. 14) ці чинники позитивно впливають на обмежене коло елементів: F_2 – на Ag–Ba–Sr, а F_3 – на породотворні елементи Mg, Fe, Al, Ca. Дуже негативно впливає другий чинник на асоціацію Ni–Bi–Y–La.

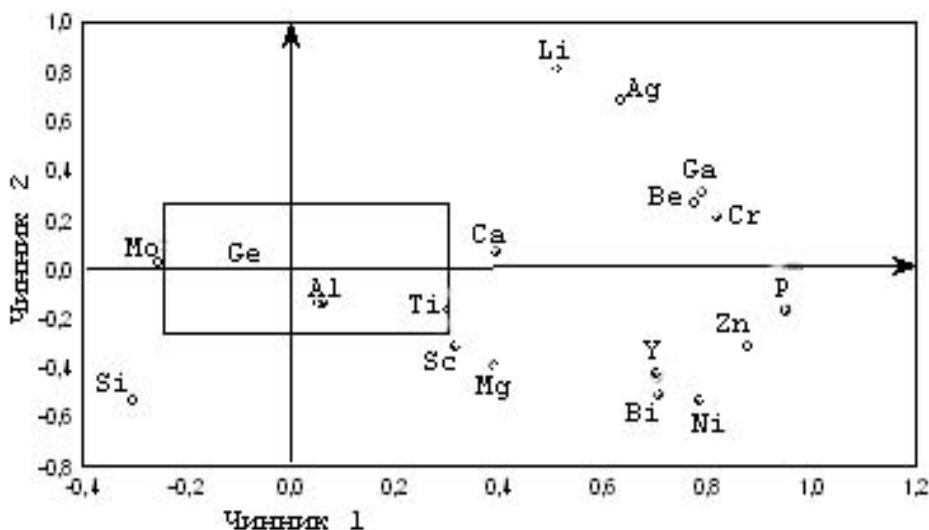


Рис. 12. Факторне навантаження. Чинники 2 та 1.

Отже, можна стверджувати, що геохімія пелітових фракцій пісків залежить від першого чинника, який є функцією вмісту в них органічної речовини та

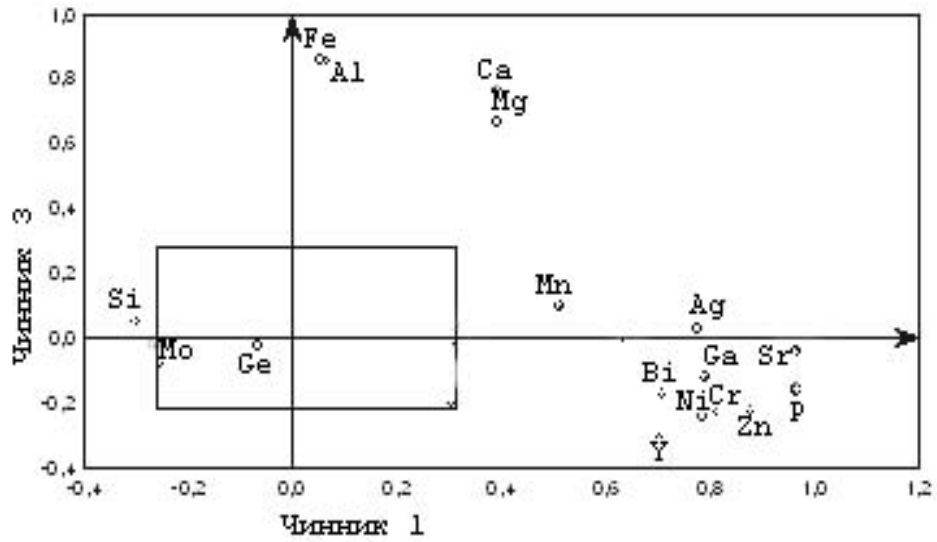


Рис. 13. Факторне навантаження. Чинники 3 та 1.

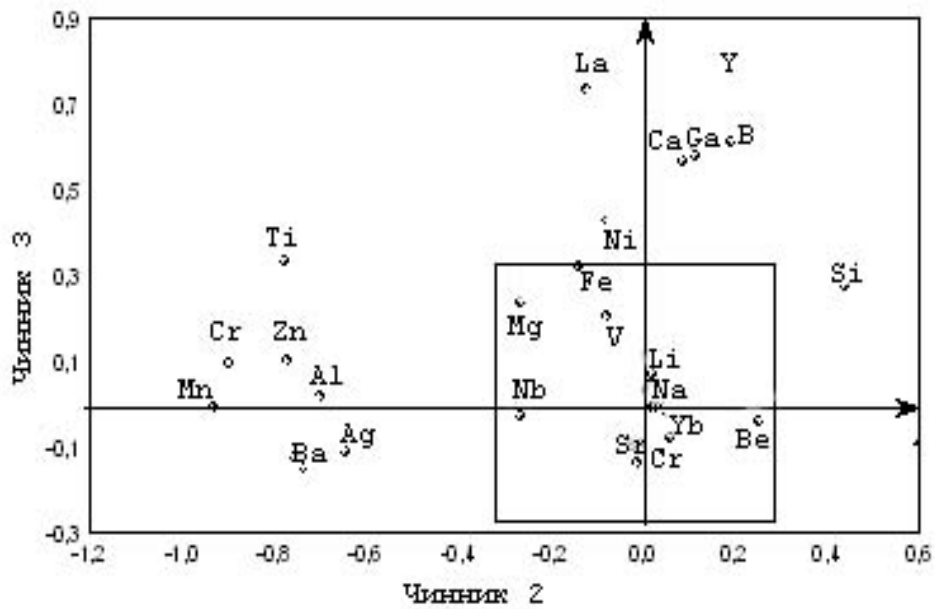


Рис. 14. Факторне навантаження. Чинники 2 та 3.

глинистих мінералів. Два інші чинники мають невиразний характер і, мабуть, пов'язані з геохімією тонкодисперсних теригенних мінералів (легких та важких), які інколи в помітних кількостях наявні у пелітових фракціях.

Факторний аналіз геохімічної системи *важких фракцій* пісків виявив таке. У факторному просторі F_1-F_2 (рис. 15) виразно виділені дві асоціації елементів: 1) La–Hf–Sn–Y–Pb, сформована позитивним впливом чинника F_1 ; F_2 на неї не впливає; 2) Cu–Ni–Mn–Mo, на яку помітно негативно впливає чинник F_2 .

У факторному просторі F_1-F_3 (рис. 16) є три компактні асоціації елементів: 1) Hf–Pb–La–Sn–Y–Bi, дуже подібна до першої асоціації у просторі F_1-F_2 , яку також формує перший чинник за незначної ролі другого; 2) Os–Hg, на яку активно впливає чинник F_3 ; 3) Ti–Zr–Co, яка підпадає під сильний негативний вплив третього чинника і не залежить від першого.

У факторному просторі F_2-F_3 (рис. 17) елементи ніби розмазані по полю діаграми, що, швидше за все, можна пояснити одночасним впливом обох чинників. Під позитивною дією F_2 сформувалася асоціація Hf–Sn–Hg. На розподіл титану слабо позитивно впливає цей же чинник і негативно – F_3 . Так само негативно діє третій чинник на розподіл бору, цирконію і стронцію. Позитивного впливу чинника F_3 й водночас негативної дії F_2 зазнають манган і осмій. Дуже негативно впливає третій чинник на розподіл міді, яка є типоморфною для пелітового компонента пісків. Другий чинник негативно діє на асоціацію Mo–Ni, характерну для сапропелевих мулів.

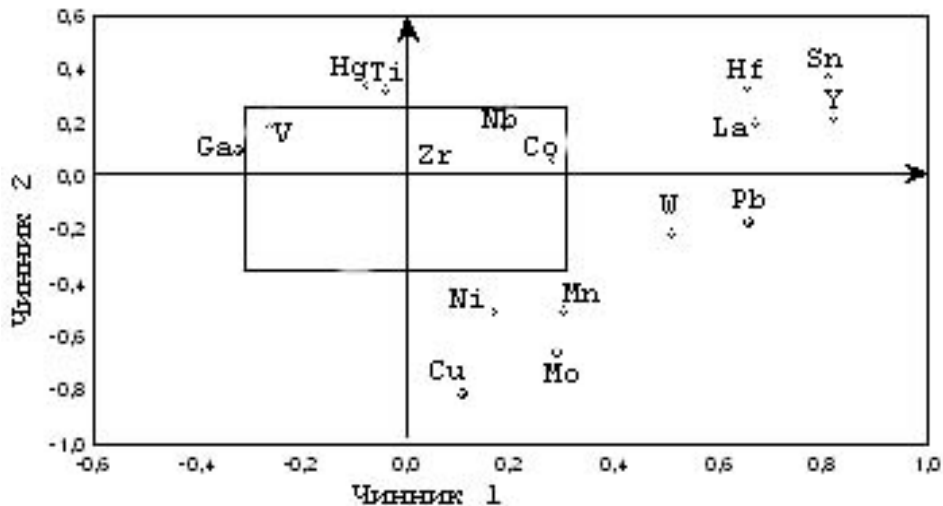


Рис. 15. Факторне навантаження. Чинники 2 і 1.

Отже, усі три чинники по-різному впливають на геохімію важких фракцій. Найвірогідніше, це пов'язано з багатьма джерелами акцесорних мінералів. Гео-

хімічна система пісків загалом і їхніх важких фракцій зокрема формувалися у

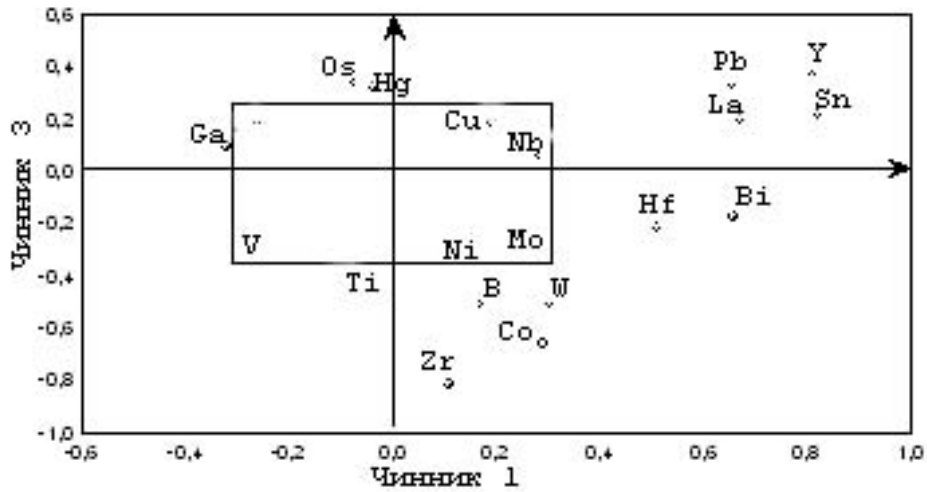


Рис. 16. Факторне навантаження. Чинники 3 та 1.

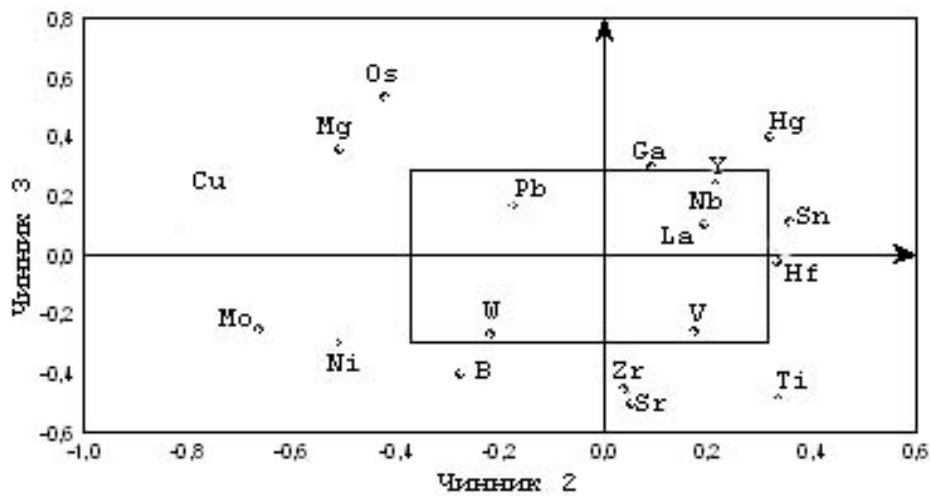


Рис. 17. Факторне навантаження. Чинники 2 та 3.

процесах руйнування материнських порід, перенесення і руйнування мінералів льодовиком, формування морен, з яких утворилися досліджувані піски, їхнього розмивання та перенесення продуктів флювіогляціальними потоками, звітрювання мінералів у озерному середовищі та ін. Природа зазначених чинників потребує подальшого детального вивчення.

1. Гонцов А.А., Пахомова О.В. Сапропели и их использование в народном хозяйстве // Геологические методы поисков и разведки месторождений твердых горючих ископаемых. М., 1989. 45 с.
2. Курзель Е.И., Поповчак В.П., Яценко В.Г. Вещественный состав современных осадков Шатских озер // Вестн. Львов. ун-та. Сер. геол. 1982. Вып. 8. С. 36–59.

GEOCHEMICAL ASPECTS OF THE SHATSK LAKES BOTTON DEPOSITS

V.O. Khmelivskij, O.V. Kostiuk, O.M. Polubichko

Ivan Franko National University of Lviv, Hrushevskij Str. 4, UA – 79005 Lviv

E-mail: geomin@franko.lviv.ua

Bottom sediments of the Shatsk lakes-land territory have been studied in details. Bottom sediments have been investigated by spectral method. Special role of the organic substance in the forming of sapropel muds have been emphasized.

Key words: spectral method, bottom sediments, sapropel muds.

Стаття надійшла до редколегії 22.10.2007

Прийнята до друку 03.12.2008