

УДК 550.47:550(72+73):552.578.3

ГЕОХИМИЯ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПЛЕЙСТОЦЕНОВОГО РАЗРЕЗА ОЗЕРА КОТОКЕЛЬ (Восточное Прибайкалье)

Г.А. Леонова¹, А.Е. Мальцев¹, Л.М. Кондратьева²,
В.А. Бычинский³, Л.В. Мирошникенко¹, С.К. Кривоногов^{1,4}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56, Россия

³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

⁴Кызылординский университет им. Коркыт-Ата, 120014, Кызылорда, Айтеке би, 29А, Казахстан

Изучен химический состав донных отложений и поровых вод органо-минеральных осадков (сапропель) оз. Котокель (Восточное Прибайкалье) по кернам бурения длиной 14.5 и 16.5 м. Установлен восстановительный тип диагенеза, в ходе которого происходит деструкция органического вещества, изменение химического состава поровых вод и образование аутигенных минералов. Уже в самых верхних интервалах сапропелей органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от такового биопродукторов (планктона). Основная роль в диагенетических преобразованиях органического вещества принадлежит разным физиологическим группам микроорганизмов, прежде всего гетеротрофным, аммонифицирующим и сульфатредуцирующим бактериям. В ходе диагенеза происходит изменение основного химического состава поровых вод (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), перераспределение микроэлементов (Fe, Mn, Sr, Ba, Pb, As, Co, Ni) и увеличение концентраций HCO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} и Si, что является следствием деструкции органического вещества. В процессе бактериальной сульфатредукции в поровых водах по глубине разреза уменьшается концентрация SO_4^{2-} , а в осадке возрастает доля восстановленных форм серы и изменяется изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$. Трансформация химического состава поровых вод и деятельность микроорганизмов приводит к образованию аутигенных пирита, родохрозита и барита.

Геохимия, ранний диагенез, органическое вещество, сульфатредукция, аутигенное минералообразование, поровые воды

EARLY DIAGENESIS GEOCHEMISTRY OF BOTTOM SEDIMENTS IN THE PLEISTOCENE CORE OF LAKE KOTOKEL (EASTERN BAIKAL REGION)

G.A. Leonova, A.E. Maltsev, L.M. Kondratieva, V.A. Bychinskii,
L.V. Miroshnichenko, S.K. Krivonogov

Chemical composition of bottom sediments and pore waters of organic-mineral sediments (sapropel) of Lake Kotokel (Eastern Baikal region) has been studied, based on long drilling cores, 14.5 and 16.5 m. A reduction type of diagenesis has been established, during which destruction of organic matter, transformation of the chemical composition of pore waters and the formation of authigenic minerals occur. Even in the uppermost intervals of sapropel, organic matter is being profoundly transformed and differs significantly in composition from that of bioproductors (plankton). The major role in diagenetic transformations of organic matter belongs to different physiological groups of microorganisms, primarily heterotrophic, ammonifying and sulfate-reducing bacteria. During diagenesis, the basic chemical composition of pore waters (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) changes, trace elements (Fe, Mn, Sr, Ba, Pb, As, Co, Ni) redistribute, concentrations of HCO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} and Si increase; this is caused by destruction of organic matter. In the process of bacterial sulfate reduction in pore waters, the concentration of SO_4^{2-} decreases along the depth of the section, and in the sediment the proportion of reduced forms of sulfur increases and the isotopic composition of sulphur $\delta^{34}\text{S}$ changes. Transformation of chemical composition of pore waters and the activity of microorganisms leads to the formation of authigenic pyrite, rhodochrosite, and barite.

Geochemistry, early diagenesis, organic matter, sulfate reduction, authigenic mineral formation, pore waters

ВВЕДЕНИЕ

Сущность диагенетических превращений органического и минерального веществ, попадающих на дно водоемов, впервые была сформулирована Н.М. Страховым в 1953 г. В своей основополагающей статье [Страхов, 1953] он констатирует, что основное и почти исключительное внимание исследовате-

лей привлекал седиментогенез, или стадия образования осадка, в то время как преобразование осадка в ходе диагенеза почти не рассматривалось. Интенсивные исследования диагенетических процессов осадков морей и океанов, проведенные в 70—90 гг. XX в. и полученные при этом результаты позволили существенно дополнить представления о сложном комплексе физических, химических и микробиологических процессов, составляющих сущность диагенеза [Berner, 1971, 1980; Розанов и др., 1976; Vanderborgh et al., 1977; Бруевич, 1978; Геохимия..., 1980; Волков, 1984; Леин и др., 1994, 2010, 2011; Emerson, Hedges, 2003; Morford et al., 2005; и др.]. Благодаря этим работам установлены два типа диагенеза: восстановительный и окислительный.

Первый (восстановительный) развит в осадках внутренних и окраинных морей и периферии океана, где направление и интенсивность диагенетических преобразований осадка и иловых вод определяются количеством и составом органического вещества. Второй (окислительный) тип диагенеза свойственен только пелагическим глубоководным осадкам океанов, где диагенетические процессы имеют в основном физико-химическую природу [Геохимия..., 1980].

В отличие от морей и океанов, в континентальных водоемах процессы раннего диагенеза осадков практически не изучены [Leonova et al., 2019] за исключением глубоководных озер Онежское, Ладожское [Белкина, 2003] и Байкал [Гранина, 2008]. Однако несмотря на то, что закономерности раннего диагенеза осадков оз. Байкал исследованы детально [Намсараев, Земская, 2000; Погодаева и др., 2007; Гранина, 2008], полученные данные в целом не применимы к большинству континентальных водоемов. Это объясняется тем, что особенностью глубоководного оз. Байкал является развитая стадия окислительного диагенеза, сходная с таковой в океанах [Гранина, 2008], а для богатых органикой осадков малых озер характерен восстановительный диагенез [Emerson, 1976; Логвиненко, 1980; Холодов, 2006; Юдович, Кетрис, 2011].

Однако для большинства малых озер Сибири характерны малые мощности донных отложений, относительно «молодой» возраст (в основном средний голоцен) и очень неоднородный вещественный состав осадков [Скляров и др., 2010; Krivonogov et al., 2012, 2023; Солотчина и др., 2019; Солотчин и др., 2023]. В таких озерах довольно сложно отделить диагенетические минералы от минералов, образованных в ходе осадконакопления при смене внутриводоемных условий, затруднительно исследовать механизмы изменения химического состава поровых вод и трансформацию органического вещества. Хорошими объектами для геохимических исследований диагенеза являются донные отложения озер, имеющие большие мощности, длительный возраст осадконакопления и относительно однородный вещественный состав [Леонова и др., 2019]. Таким объектом может быть оз. Котокель, которое является крупнейшим по площади озером в Прибайкалье, а геохимические исследования водоема ведутся с 60-х годов XX в. [Кордэ и др., 1968; Леонова, Бобров, 2012; Озеро..., 2013; Бобров и др., 2019; Leonova et al., 2019]. Озеро привлекает внимание российских и иностранных ученых как опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири [Безрукова и др., 2008, 2011; Tarasov et al., 2009; Kostrova et al., 2012], так как донные отложения имеют мощность более 16 м. Это делает оз. Котокель перспективным объектом для изучения геохимии раннего диагенеза.

Поэтому целью данной работы явилось изучение процессов трансформации поровых вод, механизмов преобразования органического и минерального веществ в стратифицированном разрезе позднеледниковых отложений оз. Котокель в раннем диагенезе.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Характеристика объекта исследования. Озеро Котокель занимает большую часть Котокельской впадины, расположенной на юго-восточном побережье Среднего Байкала в 2 км от него (рис. 1). Длина водоема составляет 15 км, средняя ширина 4.6 км, средняя глубина 4.0–4.5 м (максимальная 14 м), площадь акватории 70 км², площадь водосбора 183 км². Озеро Котокель является слабопроточным водоемом с замедленным водообменом, из него вытекает р. Исток. По низкому показателю удельного водосбора (2.6) относится к аккумулятивным озерам [Озеро..., 2013].

Поверхностные воды (отобранные в сентябре 2012 г.) по преобладающим ионам в соответствии с [Алекин, 1970] относятся к гидрокарбонатному классу группе кальция (табл. 1), по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ($E_h = +0.312$ мВ, растворенный O_2 — 9.9 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу нейтральных ($pH = 6.9$), по общей минерализации (86 мг/л) — к семейству ультрапресных вод, по [Перельман, 1982]. Значения ХПК (химическое потребление кислорода) 14.5—22.8 мг O_2 /л превосходят таковые БПК₅ (биохимическое потребление кислорода) 2.3—2.6 мг O_2 /л, что свидетельствует о поступлении аллохтонного (терригенного) органического вещества (ОВ) (помимо автохтонного) в озеро.

Озеро Котокель относится к продукционно-фитопланктонному типу озерных экосистем [Озеро..., 2013; Leonova et al., 2019]. Основным продуцентом автохтонного ОВ донных отложений озера являются

Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Котокель, точка бурения и отбора проб.

различные группы фитопланктона, которые формируют низкозолевые осадки — сапропели планктонного генезиса (планктоногенный сапропель) [Леонова и др., 2019]. В фитопланктоне обнаружены 33 вида продуцентов ОВ (табл. 2). Наиболее разнообразно представлены цианобактерии — 22 вида. Зеленых водорослей обнаружено 6, диатомовых — 4 и динофитовых — 1 вид. Проба из прибрежной зоны озера характеризовалась минимальным видовым разнообразием с абсолютным доминированием цианобактерии *Microcystis aeruginosa* (> 99 %). В небольшом количестве отмечали *Anabaena lemmermannii* и *A. flos-aquae* (0.4 и 0.3 % соответственно). Вклад в сообщество фитопланктона диатомеи *Aulacoseira granulata* составил 0.1 %. Остальные виды — *Navicula* sp., *Nitzschia acicularis*, *Lagerheimia longiseta*, *Aphanocapsa holsatica*, *Snowella lacustris* — встречались единично и вносили минимальный вклад в сообщество (0.02 %). В целом биомасса цианобактерий была довольно высокой и составила 7.14×10^7 мг/м³. В глубоководной пробе озера доминировала колониальная хроококковая цианобактерия *Aphanocapsa holsatica* (36 %), субдоминантом являлась *Aulacoseira granulata* (26 %). Вклад *Anabaena lemmermannii* и *A. flos-aquae* был равным и составлял 8.8 %. *Microcystis aeruginosa* составлял 3.4 %, *Snowella lacustris* — 2.9 %, *M. viridis* — 1.8 % фитопланктонного сообщества.

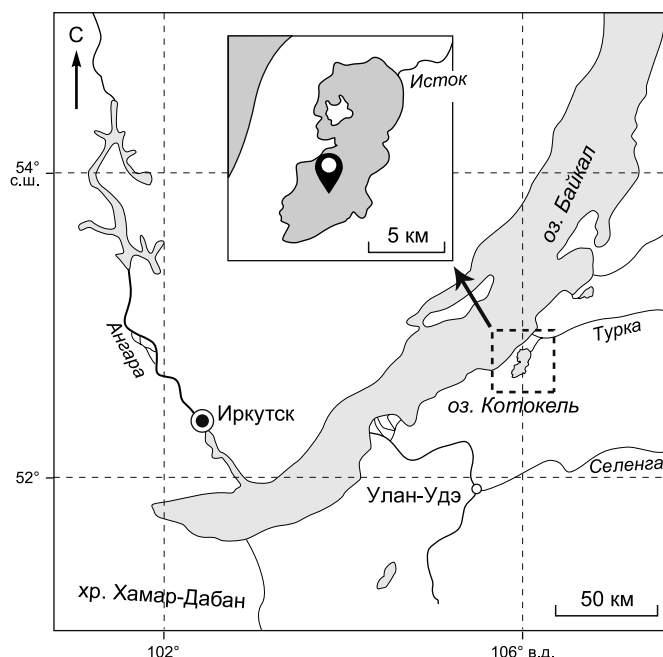


Таблица 1. Основные гидрохимические показатели поверхностных и придонных (3 м) вод оз. Котокель

Показатель	Поверхностная вода	Придонная вода
Температура, °C	16.9	16.8
pH	6.91	6.61
Eh, мВ	+312	+320
Щелочность, мг-экв./л	0.8	0.9
O ₂ растворенный, мг/л	9.99	8.93
ХПК, мг O ₂ /л	14.5	22.8
БПК ₅	2.30	2.55
РОУ, мг/л	5.4	8.6
HCO ₃ ⁻	48.8	54.9
SO ₄ ²⁻	4.2	3.7
Cl ⁻	11.48	8.74
NO ₃ ⁻	1.98	0.58
NO ₂ ⁻	0.046	0.095
PO ₄ ³⁻	0.031	0.102
Ca ²⁺	8.8	8.0
Mg ²⁺	3.4	6.3
Na ⁺	6.5	6.4
K ⁺	0.96	0.90
NH ₄ ⁺	0.25	0.21
Сумма ионов (Σ _и)	86.0	89.9

Примечание. БПК₅ — биохимическое потребление кислорода, ХПК — химическое потребление кислорода, РОУ — растворенный органический углерод. Гидрохимический анализ (определение HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺) проведен комплексом общепринятых методик [Методика..., 2004, 2005; Массовая концентрация..., 2006] в лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «ВерхнеОбьегионводхоз» (аналитики Т.А. Булычева, Г.Н. Кривопалова).

Таблица 2. Таксономический состав и экологические характеристики фитопланктона

Таксон	Галобность	Отношение к pH	Сапробность
Цианопрокариоты (Cyanophyta)			
Chroococcales			
<i>Aphanothece clathrata</i> W. et G.S. West	И	—	β
<i>Aphanocapsa conferta</i> (W. et G.S. West) Kom.-Legn. et Cronb. (= <i>Microcystis pulvere</i> f. <i>conferta</i> (W. et G.S. West) Elenk.)	—	—	—
<i>A. delicatissima</i> W. et G.S. West (= <i>Microcystis pulvere</i> f. <i>delicatissima</i> (W. et G.S. West) Elenkin)	Ог	—	—
<i>A. holsatica</i> (Lemm.) Cronb. et Kom. (= <i>Microcystis holsatica</i> Lemm.)	»	—	о
<i>A. incerta</i> Lemm. Cronb. et Kom. (= <i>Microcystis pulvere</i> f. <i>incerta</i> (Lemm.) Elenk.)	И	—	β
<i>Chroococcus limneticus</i> Lemm.	»	—	о-β
<i>Coelosphaerium kuetzingianum</i> Näg.	—	—	β-о
<i>Cyanodiction imperfectum</i> Cronb. et Weib.	—	—	—
<i>Microcystis aeruginosa</i> (Kütz.) Kütz.	Ог	Ал	β
<i>M. flos-aquae</i> (Wittr.) Kirchn.	»	—	о-α
<i>M. viridis</i> (A.Br.) Lemm.	И	Ал	β
<i>M. wesenbergii</i> (Kom.) Kom.	Ог	»	»
<i>Romeria</i> sp.	—	—	—
<i>Snowella rosea</i> (Snow) Elenk.	—	—	о-β
<i>S. lacustris</i> (Chodat) Kom. et Hind.	И	Ин	β
<i>Synechocystis</i> sp.	—	—	—
Oscillatoriales			
<i>Planktolyngbya contorta</i> (Lemm.) An. et Kom.	И	—	—
<i>Pseudanabaena voronichinii</i> An.	—	—	—
<i>Phormidium</i> sp.	—	—	—
Nostocales			
<i>Anabaena lemmermannii</i> P. Richt	И	—	β
<i>A. flos-aquae</i> Born. et Flah.	»	—	»
<i>A. spiroides</i> Kleb.	—	—	о-β
Chlorophyta			
Desmidiaceae			
<i>Staurostrum gracile</i> Ralfs	Ог	Ин	о-β
Hydrodictyceae			
<i>Pediastrum boryanum</i> var. <i>boryanum</i> (Turp.) Menegh	И	Ин	о-α
Oocystaceae			
<i>Lagerheimia longiseta</i> (Lemm.) Wille	—	—	β
<i>Oocystis</i> sp.	—	—	—
Scenedesmaceae			
<i>Coelastrum cambricum</i> Arch.	—	—	о
<i>Scenedesmus communis</i> Hegew.	—	—	β
Peridiniaceae			
<i>Ceratium hirundinella</i> (O.F.Müller) Dujardin	—	—	β
Bacillariophyta			
Aulacosiraceae			
<i>Aulacoseira granulata</i> var. <i>granulata</i> (Ehr.) Sim.	И	Ин	β-α
Fragilariaceae			
<i>Synedra acus</i> Kütz.	И	Ал	о-α
Naviculaceae			
<i>Navicula</i> sp.	—	—	—
Nitzschiaceae			
<i>Nitzschia acicularis</i> (Kütz.)W. Sm.	И	Ал	о-β

Примечание. Галобность: И — индифферент, Ог — олигогалоб. Отношение к pH: Ин — индифферент и/или нейтрофил; Ал — алкалофил. Показатель сапробности: о — олигосапробионт; о-β — олигобета-мезосапробионт, о-α — олигоальфа-мезосапробионт; β — бета-мезосапробионт, β-α — бета-альфа-мезосапробионт; α — альфа-мезосапробионт. Прочерк — информация отсутствует. Таксономический состав определен к.б.н. Е.Г. Сорокиковой (ЛИН СО РАН).

Таким образом, оз. Котокель имеет высокий уровень развития фитопланктона с преобладанием диатомово-цианобактериального комплекса водорослей, характерного для водоемов эвтрофного типа. В фитопланктоне глубинной пробы доминировали *Aphanocapsa holsatica* и *Aulacoseira granulata*, в прибрежной зоне наблюдали пленку «цветения» воды, состоявшую из *Microcystis aeruginosa*.

Пробоотбор. В сентябре 2012 г. в центральной части оз. Котокель (52°79'50" с. ш., 108°13'39" в. д.) с понтонной установки пробурена скважина глубиной 14.5 м — керн КТ-01 (см. рис. 1). Также в мае 2018 г. д.г.н. Е.В. Безруковой (Институт геохимии СО РАН, Иркутск) нам был передан 16.5-метровый керн бурения (КТ-02) для проведения датирования и изотопного анализа С, N.

Озерную воду на гидрохимический и микроэлементный анализы отбирали согласно методике [Руководство..., 1983]. Поровую воду из разреза керна получали из 10-сантиметровых фрагментов осадка путем отжима в пресс-форме диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса в герметичные пробирки, чтобы ограничить доступ кислорода согласно [Гурский, 2003].

Планктон отбирали малыми планктонными сетями согласно методике [Руководство..., 1983; Леонова, Бобров, 2012].

Методы исследования. Гидрохимический анализ (определение HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NH_4^+), растворенный органический углерод (РОУ), O_2 , БПК₅, ХПК озерных и поровых вод был проведен комплексом общепринятых методик [Методика..., 2004, 2005; Массовая концентрация..., 2006] в Лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «ВерхнеОбьрегионводхоз». Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в озерных и поровых водах определены концентрации Si, Al, B, Ba, Ca, Mg, Sr, P, Na, K, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti. Анализы проведены в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН).

Для расчета форм нахождения химических элементов в поровых водах применен программный комплекс «Селектор-С» [Карпов, 1981; Чудненко, 2010].

В ЦКП МИИ ИГМ СО РАН методом ААС в донных отложениях определены концентрации Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ba, Sr, Zn, Co, Ni, Cu, Pb, Cr, Cd, Sb, Be. При определении Hg применена методика «холодного пара» с амальгамацией на золотом сорбенте. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в продуцентах ОВ и донных отложениях определены P, Si, B, Ba, Ti, Ni, V, Li, Y, Yb, Zr, Nb, Ce. Элементный анализ органического вещества (C, H, N, S) выполнен по методике [Фадеева и др., 2008] на автоматическом CHNS-анализаторе в Институте органической химии СО РАН. Формы серы (общая, сульфатная и сульфидная) в образцах донных отложений были определены по стандартной методике [Определение..., 2015] в Институте катализа СО РАН. Для определения зольности проведено озоление образцов при $t = +450^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Количественное содержание карбонатов, влажности и плотности в пробах осадка проводилось по методике [Воробьева, 1998].

Метод селективного растворения (последовательного экстрагирования) применяли для определения форм нахождения химических элементов в донных отложениях согласно методике [Klemm et al., 2000].

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии исследован минеральный состав образцов донных отложений на дифрактометре ДРОН-4, излучение CuK_α в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава осадков с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН, используя различные режимы детектирования [Goldstein, 1981].

Микробиологические исследования (определение численности и послойное распределение по разрезам основных физиологических групп микроорганизмов) проведены в Институте водных и экологических проблем ДВО РАН и в Лимнологическом институте СО РАН. Использована стандартная методика и ее модифицированные версии посева проб суспензий донных отложений из кернов на агаризованные питательные среды и подсчет колоний аэробных и анаэробных бактерий [Намсараев, Земская, 2000].

Пиролитический метод в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) применен для исследования трансформации органического вещества на ранних этапах диагенеза в ненарушенных кернах. Пиролиз был проведен в Институте нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН на анализаторе SR Analyzer, Humble Instruments согласно подходу [Тиссо, Вельте, 1981; Меленевский и др., 2011].

Донные отложения датированы методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS^{14}C) в радиоуглеродной лаборатории Центра коллективного пользования «Геохронология кайнозоя» СО РАН. Калибровка радиоуглеродных дат сделана с помощью программы OxCal 4.4. Измерение вариаций изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в подготовленных образцах выполняли на масс-спектрометре Delta V Advantage в режиме непрерывного потока гелия (высокой чистоты марки 6.0). Изотопный состав общей и сульфидной серы ($\delta^{34}\text{S}$) проведен в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Вещественный состав и физико-химические параметры. Детально исследован 14.5-метровый керн донных отложений (ДО) оз. Котокель с ненарушенной структурой (рис. 2). Верхний 610-сантиметровый интервал отложений представляет собой тонкоструктурный коллоидальный, низкозольный сапропель, вещество которого состоит из неразложившихся и полуразложившихся органических остатков цианобактерий *Cyanobacteria* и большого количества створок диатомовых водорослей. Альгологическая диаграмма, по [Кордэ, 1968], показывает, что цианобактерии *Cyanobacteria* в значительных количествах присутствуют по всему вертикальному разрезу сапропеля, их относительное обилие достигает на некоторых уровнях 87 % (вторыми по численности являются диатомовые водоросли). Низкозольный сапропель не содержит карбонатов и имеет выдержанные значения плотности и влажности на уровне средних значений 0.07 г/см^3 и 91.4 % соответственно. В распределении зольности выделяется интервал 255—395 см, где зольность падает с 41.2 до 34.9 %, а затем с глубины 395 см возрастает до 44.2 %. С глубины 530 см отмечается присутствие незначительного количества карбонатов (1.2—6.6 %). Ниже (610—810 см) залегает более темный прослой мощностью ~200 см, который представляет собой высокозольный (зольность составляет до 63.9 %) карбонатный (содержания карбонатов 11.4—33.7 %) сапропель, для которого характерен резкий рост плотности до 0.26 г/см^3 и падение влажности до 76.3 %. Согласно [Tarasov et al., 2009; Kostrova et al., 2012], планктон являлся источником автохтонного органического вещества на протяжении всего периода формирования сапропелевых отложений (0—810 см), где цианобактерии *Cyanobacteria* создают основу органического вещества, а диатомовые водоросли (*Bacillariophyta*) — биогенный кремнезем минеральной части сапропеля. Таким образом, в озере формируется планктоногенный сапропель. Интервал 810—900 см представляет собой органо-минеральные отложения, для которых характерен рост средних значений зольности до 85.1 %, плотности до 0.64 г/см^3 и некоторое снижение содержаний карбонатов до 8.8 %. Ниже (900—1450 см) залегают минеральные отложения, имеющие в целом выдержанные значения зольности (89.7 %), плотности (1.12 г/см^3) и влажности (41.3 %).

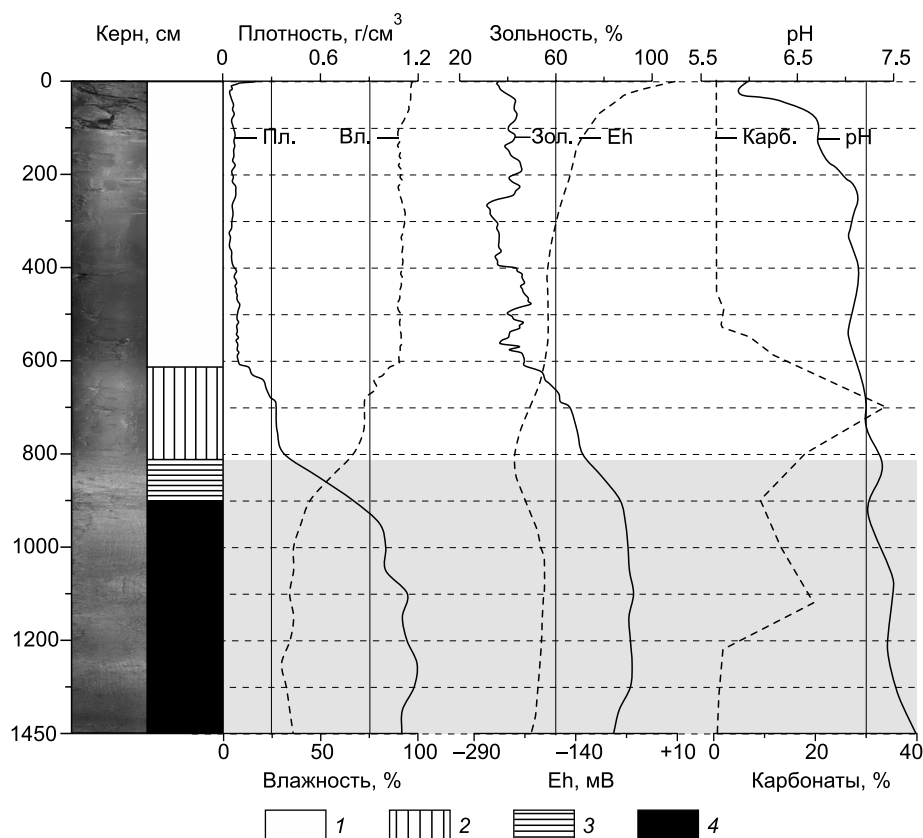


Рис. 2. Строение разреза донных отложений (керн КТ-01) и вертикальные профили распределения плотности (Пл.), влажности (Вл.), зольности (Зол.), карбонатов (Карб.), pH и Eh.

1 — низкозольный сапропель; 2 — высокозольный карбонатный сапропель; 3 — органо-минеральные отложения (ОМО); 4 — минеральный осадок. Серая заливка отделяет сапропель от минеральных отложений.

Отрицательные значения Eh показывают (см. рис. 2), что все диагенетические процессы идут в бескислородной, восстановительной обстановке. Только в верхних интервалах отложений (0–10 см) установлены слабоокислительные условия среды со значениями Eh от +10 мВ. С углублением в толщу осадков значения Eh резко сдвигаются в отрицательную сторону и колеблются от –51 до –198 мВ, показывая восстановительную обстановку. Снижение показателя Eh до отрицательных значений является в первую очередь следствием деструкции органического вещества, бактериальным потреблением кислорода и образованием H₂S [Геохимия..., 1980; Волков, 1984]. Отмечается увеличение значений pH по глубине разреза донных отложений. В верхних интервалах осадка (0–10 см) наблюдается снижение значений pH до 5.8. Далее наблюдается рост pH до 6.5–7.1 в сапропеле и до 7.5 в минеральных отложениях. Снижение значений pH в верхних интервалах осадка связано с разложением больших масс органического вещества в аэробных условиях, при котором выделяются CO₂ и органические кислоты, что ведет к подкислению среды. Повышение pH ниже по разрезу является следствием роста концентраций гидрокарбонатов (карбонатная щелочность), а также увеличением содержаний NH₄⁺, что ведет к подщелачиванию среды [Романкевич, 1977].

Возраст сапропелевой толщи (0–760 см) по данным AMS-датирования керн КТ-02 оценивается в 13.3 тыс. л. н.¹, а весь 16.5-метровый керн — в 42.3 тыс. л. н. (табл. 3). В нижних интервалах осадка наблюдаются незначительные инверсии дат. Таким образом, формирование озерных отложений пришлось на завершающую стадию позднего плейстоцена. Минеральные осадки отлагались в течение последней ледниковой эпохи, что характеризовалось минимальной биологической продукцией в водоеме. Окончание минерального осадконакопления пришлось на время максимального похолодания ~ 26.5–19 тыс. л. н. Биогенное осадконакопление в озере началось, по-видимому, в раннем дриасе и сопровождалось формированием органо-минеральных отложений ~ 21.1 тыс. л. н. в интервале 810–900 см. Образование высокозольного карбонатного сапропеля (610–810 см) происходило в среднем дриасе и закончилось в сухих и холодных условиях молодого дриаса, возраст которого для Прибайкалья составляет 12.8–11.7 тыс. л. н. [Безрукова и др., 2011], за ним последовал теплый пребореальный период голоцена. Это ознаменовало формирование в озере низкозольного сапропеля, отложение последнего происходило на протяжении всего голоцена и характеризовалось высокими скоростями осадконакопления. Интервал 255–395 см с заметным падением зольности указывает на рост биопродуктивности водоема 4.8 тыс. л. н. Тогда же озеро приобрело характер эвтрофного, несколько дистрофированного водоема, тип которого с того времени и вплоть до настоящих дней остается почти неизменным [Кордэ, 1968]. Однако с 90-х годов XX в. началось заметное эвтрофирование оз. Котокель [Бобкова, 2012], что привело к росту продуктивности водоема и заметному падению зольности донных отложений в интервале 0–16 см с 43 до 36 %.

Минеральный состав. По данным XRD-анализа, основными минеральными компонентами низкозольного сапропеля (0–610 см) являются кварц и плагиоклаз, среди второстепенных минералов в различных частях интервала присутствуют гипс, пирит, амфибол, родохрозит, калиевый полевой шпат, хлорит, разупорядоченная слюда (иллит) (рис. 3). Пирит встречается по всему разрезу, особенно много

Таблица 3. Возраст донных отложений по данным AMS-датирования (керн КТ-02)

Горизонт, см	Шифр ЦКП	Радиоуглеродный возраст, л. н.	Калиброванный возраст, л. н.	
			Интервал возможных возрастов (2σ)	Медианное значение наиболее вероятного возраста
72	NSKA-02029	2023 ± 57	1823–2125	1963
150	NSKA-02030	2741 ± 76	2739–3007	2851
280	NSKA-02031	4251 ± 74	4570–4978	4789
380	NSKA-02032	4468 ± 70	4953–5308	5117
570	NSKA-02033	8527 ± 101	9279–9774	9513
760	NSKA-02034	11430 ± 110	13116–13495	13308
960	NSKA-02035	17440 ± 171	20578–21498	21092
1160	NSKA-02036	22419 ± 241	26247–27239	26734
1340	NSKA-02037	25510 ± 263	29186–30226	29739
1540	NSKA-02038	38230 ± 478	41985–42783	42361
1600	NSKA-02039	38140 ± 410	41996–42675	42324

Примечание. Радиоуглеродные значения возраста пересчитаны в калиброванные с использованием программы OxCal 4.4.

¹ Здесь и далее дается калиброванный возраст.

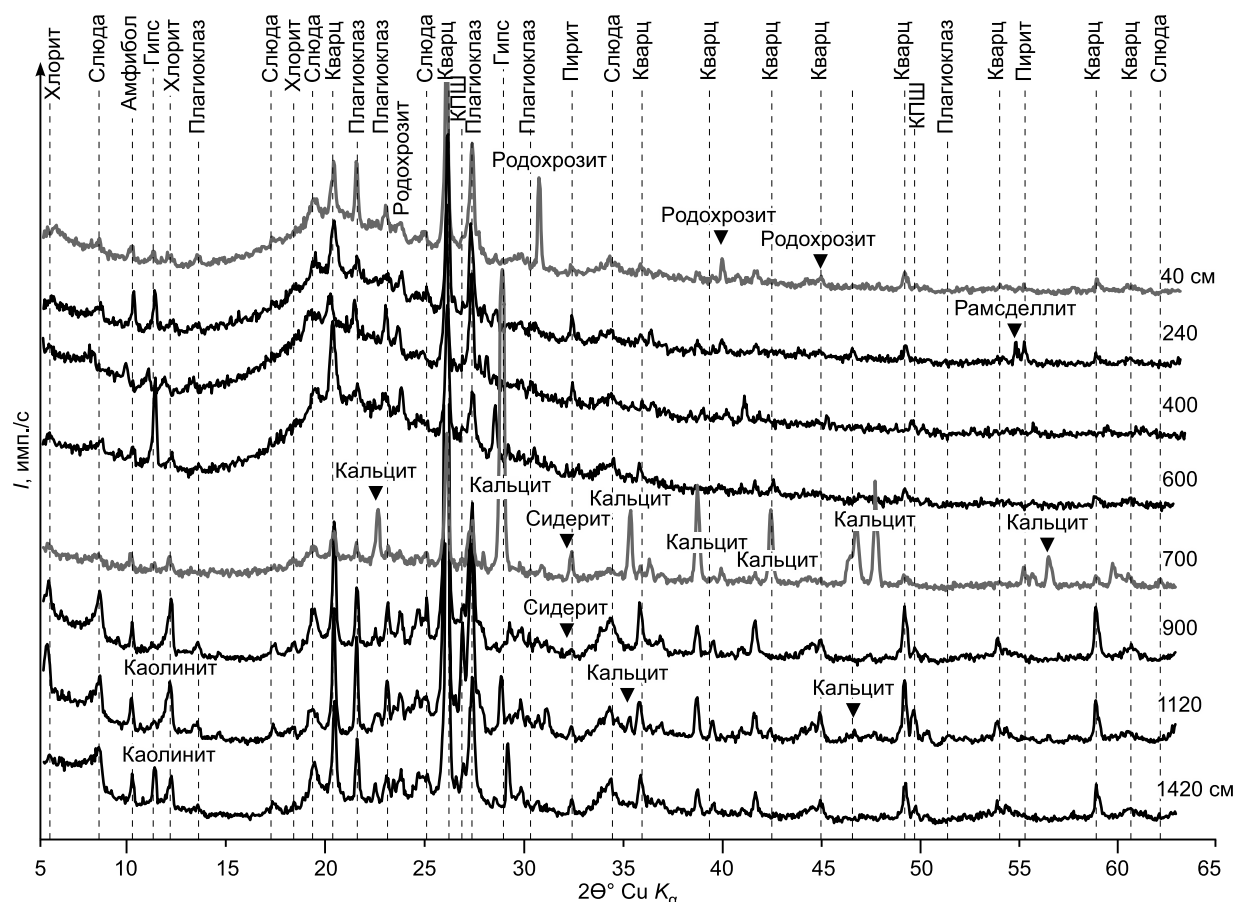


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные спектры разных интервалов донных отложений.

40—600 см — низкосолевой сапропель, 700 см — высокосолевой карбонатный сапропель, 900 см — ОМО, 1120—1420 см — минеральные отложения.

его в средних интервалах (40—160 см). С глубины 440 см пирит исчезает в дифракционных спектрах донных отложений и появляется вновь только с интервала 595—600 см и далее встречается по разрезу до глубины 1300 см. На глубине 40 см обнаружены незначительные скопления родохрозита, который характерен для восстановленных слоев донных отложений большинства озер [Юдович, Кетрис, 2011], а в интервале 235—240 см установлено присутствие рамсделлита (γ - MnO_2). Высокое содержание в осадке ОВ и биогенного (аморфного) кремнезема из створок диатомовых водорослей хорошо отражается в дифракционных спектрах сапроделя широким гало в области 2—5 и 15—35 $2\theta^\circ \text{CuK}\alpha$.

В высокосолевом карбонатном сапроделе (610—810 см) основной фазой является кальцит, в подчиненном количестве присутствуют кварц, плаггиоклаз, пирит, амфибол, слюда, хлорит, гипс, арагонит, сидерит. Для органоминеральных отложений (810—900 см), помимо этого, отмечается присутствие в следовых количествах кальцита и сидерита.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), во взвеси фитопланктона и в верхних горизонтах сапроделя (0—40 см) обнаружен Mn в составе сидерита и Са-родохрозит размерностью 5—10 мкм (рис. 4, а, б). Электронная сканирующая микроскопия показала, что сапропель представляет собой бесструктурную массу коллоидного органического вещества планктонного генезиса с большим количеством кремнистых створок диатомовых водорослей размером около 10—30 мкм, а также кремнистых стоматоцист золотистых водорослей. Внутри некоторых стоматоцист были обнаружены кристаллы пирита размером до 5—8 мкм (см. рис. 4, в). Также пирит представлен скоплениями микрокристаллов разной морфологии и размерности (1—10 мкм) и фрамбоидами (~20 мкм), которые сложены микрокристаллами пирита размерностью не более ~1 мкм (см. рис. 4, г). Очень часто все морфологические типы пирита (отдельные кристаллы и фрамбоиды) приурочены к сохранившимся в осадках растительным остаткам или рассеяны в органическом матриксе. В высокосолевом сапроделе (610—810 см) методом СЭМ было установлено присутствие кальцита (см. рис. 4, д). С глубины 810 см, помимо диатомовых водорослей, в осадке начинает встречаться в большом количестве терригенный алюмосиликат-

ный материал — плагиоклаз, кварц, КПШ. В интервале 1000—1450 см количество терригенного материала увеличивается, он представлен кварцем, каолинитом, амфиболом, сидеритом, хлоритом, КПШ, а также пиритом, биотитом, мусковитом и баритом (см. рис. 4, *e*).

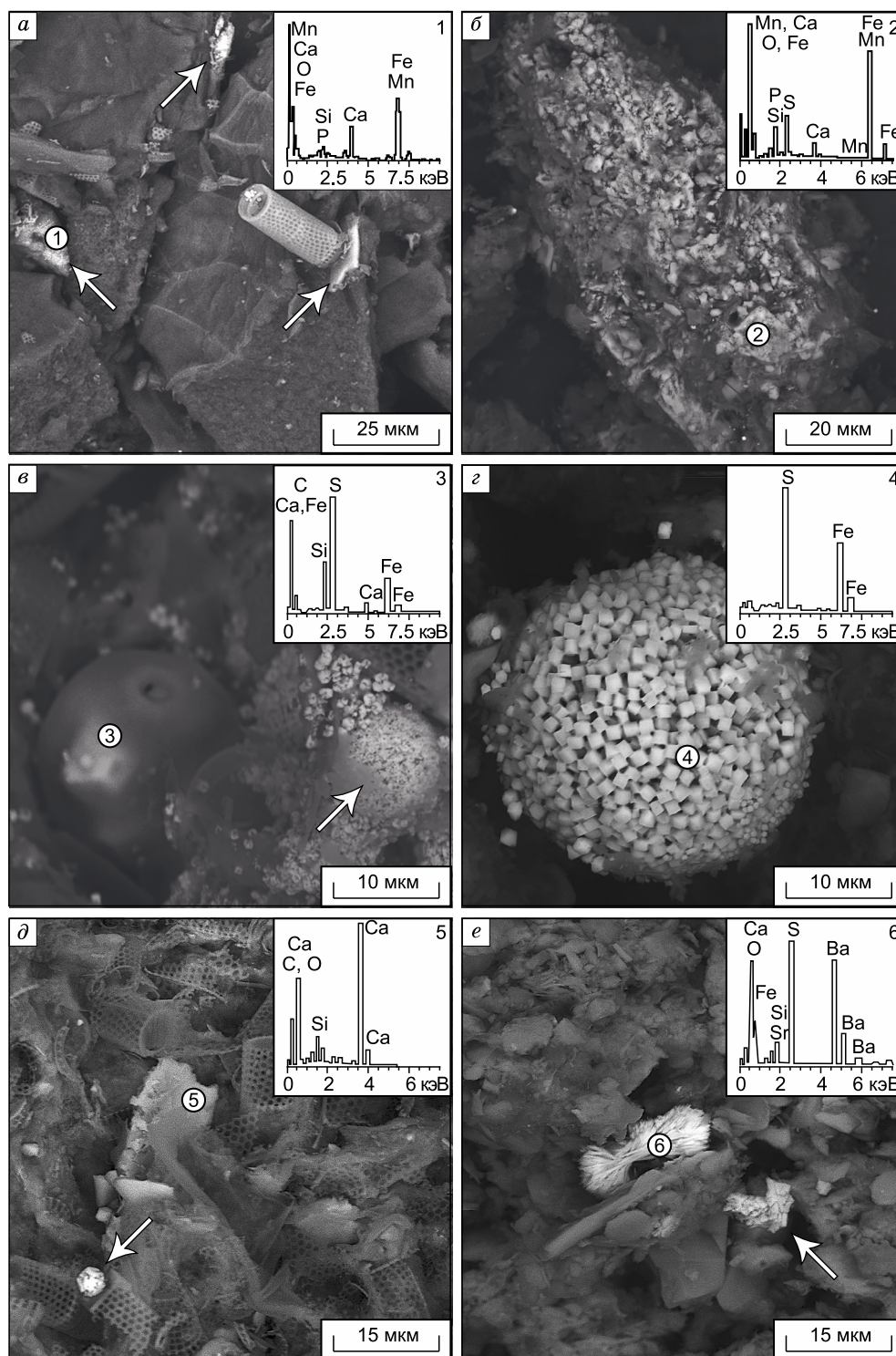


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки аутигенных минералов из разных интервалов донных отложений и их энергодисперсионные спектры.

a — микрочастицы сидерита и Са-родохрозита (показаны стрелками) во взвеси фитопланктона; *б* — твердый раствор сидерита и Са-родохрозита в органической матрице из интервала 30—40 см; *в* — кристалл пирита в цисте водоросли из интервала 40—42 см (стрелкой показан фрамбоидальный пирит); *г* — фрамбоидальный пирит из интервала 230—232 см; *д* — кальцит среди большого количества створок диатомовых водорослей из интервала 645—650 см (стрелкой показан фрамбоидальный пирит); *е* — барит из интервала 1220—1222 см (стрелкой показан сидерит). Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU.

Таблица 4. Распределение элементов в продуцентах ОБ и по разрезу донных отложений (кern КТ-01)

Горизонт, см	P	Ti	Si	V	Y	Yb	Zr	Li	Mo	Nb	Ni	Ce	B	Ba
	%			мг/кг										
ЦБ	0.58	0.003	0.5	1.1	0.18	< 0.1	0.74	2.4	< 0.9	< 0.1	5.3	0.12	1.3	27
ДИ	1.03	0.066	4.2	14	4.1	0.34	25	7.3	0.6	< 0.1	10	6	22	73
2	0.16	0.123	14.4	47	11	1.1	69	17	8.3	< 0.1	17	25	127	218
50	0.10	0.143	18.0	59	10	1.2	80	17	4.1	< 0.1	16	27	106	205
100	0.09	0.161	16.6	61	11	1.1	102	18	3.3	< 0.1	11	25	145	220
150	0.10	0.100	15.1	48	9	1.1	43	14	2.0	< 0.1	12	21	188	160
200	0.12	0.162	18.5	70	11	1.1	72	19	1.6	< 0.1	19	24	181	234
250	0.12	0.153	15.9	56	8.7	1.1	84	16	2.4	2.8	16	20	91	247
300	0.09	0.083	16.2	33	6.2	0.7	35	14	4.2	< 0.1	16	19	228	161
350	0.09	0.083	15.3	32	7.2	0.8	40	12	1.9	3.5	11	19	50	158
400	0.08	0.107	14.4	41	9.3	1.0	46	17	2.0	< 0.1	10	23	43	187
450	0.07	0.131	20.7	49	9.0	1.0	70	18	2.8	4.4	19	30	66	201
500	0.10	0.142	18.8	52	8.7	1.1	80	20	2.3	6.6	13	30	63	237
600	0.21	0.102	15.5	39	6.0	0.8	42	16	1.4	7.5	10	23	75	189
700	0.13	0.165	17.6	51	10	1.1	64	23	2.6	9.5	18	32	44	325
800	0.11	0.375	23.3	99	24	2.3	193	33	3.3	14	28	64	54	435
900	0.08	0.552	34.0	137	28	2.9	299	43	< 0.1	23	37	77	83	588
1050	0.09	0.497	31.9	115	25	2.8	180	39	< 0.1	18	23	78	22	681
1150	0.10	0.561	32.9	137	30	3.2	219	49	< 0.1	18	27	89	36	687
1220	0.10	0.573	32.7	148	30	3.2	236	46	< 0.1	13	25	93	41	670
1350	0.12	0.528	31.5	146	32	3.5	268	47	< 0.1	22	40	81	46	595
1450	0.15	0.519	30.3	142	27	3.0	239	45	< 0.1	13	38	87	32	577

Примечание. ЦБ — цианобактерии, ДИ — диатомовые водоросли. < 0.1 — меньше предела обнаружения метода. Элементы определены методом ИСП-АЭС (аналитик С.Ф. Нечепуренко, ЦКП МИИ ИГМ СО РАН).

Распределение химических элементов. Впервые установлено распределение широкого спектра химических элементов (22) по 14.5-метровому разрезу оз. Котокель (табл. 4, рис. 5). Особенностью органиогенных отложений (0—810 см) является высокое содержание Si на среднем уровне 17.2 % (14.4—23.3 %), что помимо терригенной компоненты обусловлено наличием большого количества створок диатомовых водорослей в материале сапропеля, т. е. планктоногенный сапропель обогащен биогенным кремнием [Мальцев и др., 2019]. Самые верхние интервалы (0—30 см) сапропеля характеризуются повышенными содержаниями Cu (105—170) и Zn (225—270 мг/кг). Для этих же интервалов отмечены повышенные концентрации Pb (7.2—11.5 мг/кг) вследствие антропогенной нагрузки на экосистему озера в XX—XXI вв., обусловленную близостью автодороги, сжиганием топлива в промышленных центрах, благоприятными розами ветров. По этим причинам происходит накопление Pb в горизонте 0—30 см. Интервал 0—187 см имеет более высокие средние значения Fe (4.33 %) в сравнении с нижележащими горизонтами сапропеля (2.53 %). Интервалы высокозольного карбонатного сапропеля (610—810 см) характеризуются повышенными содержаниями Ca, Sr и Mn; источником кальция являются осаждающиеся в озере аутигенные карбонаты ($Ca_{аут.} = 5.1—9.6 \%$). Для низкзольного сапропеля основным источником кальция является вещество терригенного происхождения ($Ca_{тер.} = 0.43—1.00 \%$), аутигенные источники незначительны ($Ca_{аут.} < 1 \%$). Нижние интервалы (800—1400 см), представленные минеральными отложениями, имеют более высокие значения $Ca_{тер.}$ на уровне 1.4—3.7 %, группы «терригенных» элементов: Si, Al, K, Na, Ti, Zr, Ni, Li, а также Mg, Pb, Ba, что обусловлено ростом глинистой составляющей.

Формы нахождения химических элементов по разрезу донных отложений представлены в рис. 6. Основной формой нахождения для сапропеля является тип, связанный с сульфидами и органическим веществом, а также остаточная форма, связанная с терригенным нерастворимым веществом осадка. В высокозольном сапропеле (610—810 см) существенную роль для ряда элементов (Ca, Sr, Mn) начинает играть карбонатная форма нахождения. Также в верхних интервалах осадка, где был обнаружен Са-родохрозит, отмечается рост карбонатной формы нахождения для Mn. В минеральных осадках (810—1450 см) основной формой нахождения почти для всех элементов является остаточная терригенная форма.

Распределение основных биогенных элементов. Распределение основных биогенных элементов (C, H, N, S) по глубине донных отложений представлено в табл. 5. Интервал 200—400 см характе-

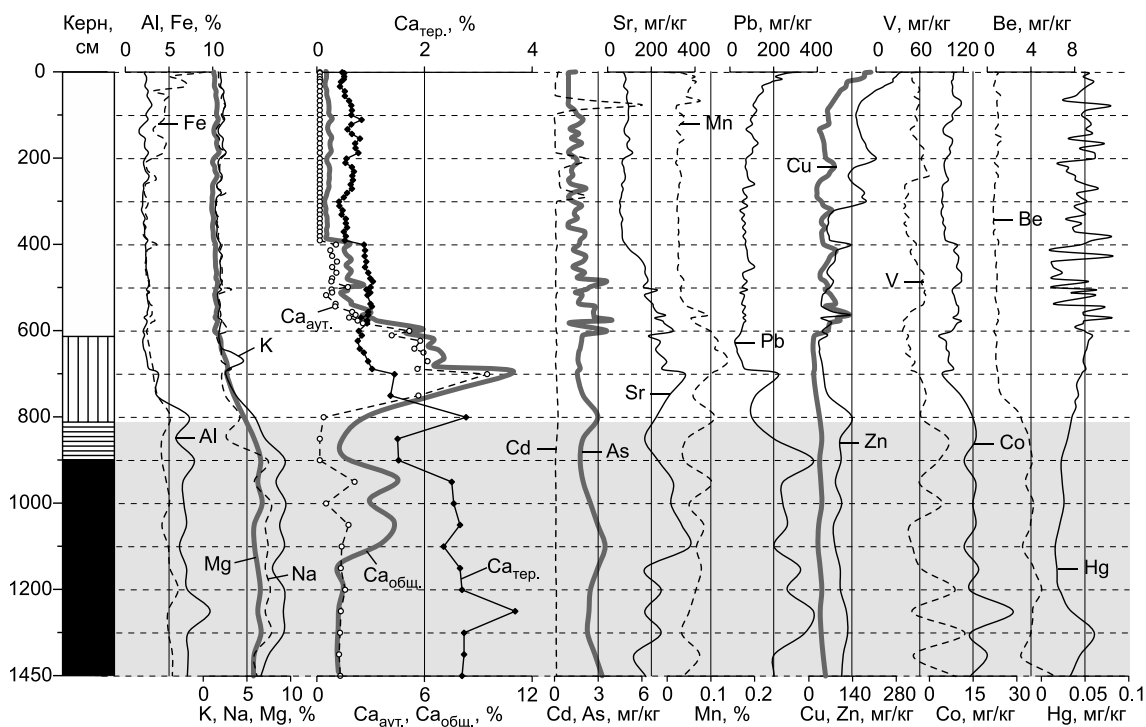


Рис. 5. Распределение химических элементов по разрезу донных отложений (кern KT-01).

Элементы определены методом ААС (аналитик: Н.В. Андросова, ЦКП МИИ ИГМ СО РАН). Терригенный и аутигенный Са рассчитан согласно: $Ca_{тер.} = (Al_{обр.}/Al_{з.к.}) \times Ca_{з.к.}$, где $Al_{обр.}$ — содержание Al в отдельном горизонте озерных отложений, $Al_{з.к.}$ — содержание Al в верхней континентальной коре, $Ca_{з.к.}$ — содержание Са в верхней континентальной коре [Wederpohl, 1995]. Разность между общим кальцием ($Ca_{общ.}$) и терригенным $Ca_{тер.}$ показывает вклад аутигенного $Ca_{аут.}$. Остальные усл. обозн. см. на рис. 2.

Таблица 5. Распределение (%) по разрезу донных отложений (кern KT-01) основных биогенных элементов (C, H, N, S), отношения C/N и форм серы

Горизонт, см	C	H	N	S	C	H	N	S	O*	C/N	S (II)	S (VI)
					В пересчете на органическое вещество							
ЦБ	44.57	7.71	6.55	< 0.1	50.48	8.73	7.42	—	33.37	6.8	—	—
ДИ	33.01	5.72	7.08	< 0.1	50.02	8.67	10.73	—	30.59	4.7	—	—
2	26.08	3.92	3.52	1.87	40.81	6.13	5.51	2.93	44.62	7.4	31.6	68.4
20	31.5	4.29	3.4	2.45	50.89	6.93	5.49	3.96	32.73	9.3	29.9	70.1
50	28.57	4.11	3.3	2	49.77	7.16	5.75	3.48	33.83	8.7	59.8	40.2
100	28.17	4.25	3.27	2.1	47.19	7.12	5.48	3.52	36.70	8.6	68.7	31.3
150	29.66	4.17	4.05	2.93	50.70	7.13	6.92	5.01	30.24	7.3	70.4	29.6
200	27.62	3.99	3.15	2.31	46.50	6.72	5.30	3.89	37.59	8.8	79.5	20.5
250	30.55	4.3	3.62	2.35	46.57	6.55	5.52	3.58	37.77	8.4	65.3	34.7
300	30.99	4.79	3.81	1.69	48.20	7.45	5.93	2.63	35.80	8.1	70.1	29.9
350	30.96	4.81	3.81	1.73	48.45	7.53	5.96	2.71	35.35	8.1	72.6	27.4
400	30.35	4.44	3.89	1.99	53.40	7.81	6.84	3.50	28.45	7.8	69.2	30.8
450	27.17	4.02	3.64	2.03	50.61	7.49	6.78	3.78	31.33	7.5	67.9	32.1
500	27.52	3.89	3.41	2.22	47.11	6.66	5.84	3.80	36.60	8.1	71.4	28.6
600	27.26	3.65	3.23	2.67	51.28	6.87	6.08	5.02	30.76	8.4	80.2	19.8
700	18.98	2.33	2.51	2.51	55.50	6.81	7.34	7.34	23.01	7.6	76.1	23.9
800	11.92	2.44	1.39	3.04	41.25	8.44	4.81	10.52	34.98	8.6	63.7	36.3
900	5.06	1.24	0.75	< 0.1	38.33	9.39	5.68	—	46.59	6.7	84.8	15.2
1220	2.98	1.31	0.71	< 0.1	33.11	14.56	7.89	—	44.44	4.2	72.5	27.5
1450	7.84	1.52	1.08	1.39	49.00	9.50	6.75	8.69	26.06	4.0	88.9	11.1

Примечание. ЦБ — цианобактерии, ДИ — диатомовые водоросли. < 0.1 — меньше предела обнаружения метода. Формы серы: S (II) — восстановленные; S (VI) — окисленные.

* Кислород получен расчетным путем.

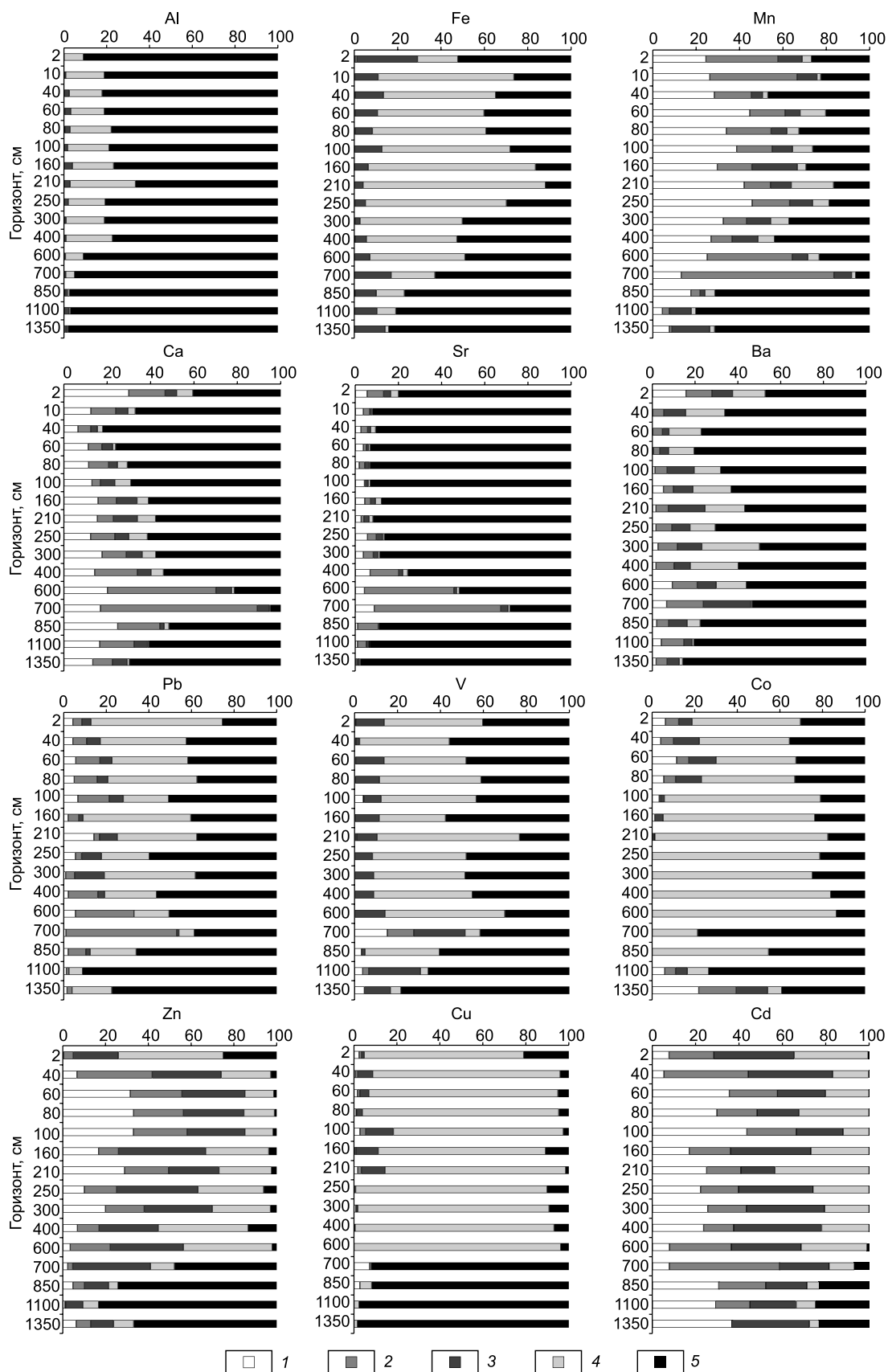


Рис. 6. Формы нахождения химических элементов (%) по разрезу донных отложений (кern КТ-01).

1 — обменная; 2 — связанная с карбонатами; 3 — связанная с оксидами и гидроксидами; 4 — связанная с ОВ и сульфидами; 5 — остаточная форма.

ризуется более высокими содержаниями Н, N и более низкими S, P. Участок перехода между низкосолевым и высокосолевым сапропелем (595—605 см) маркируется резким увеличением Р до 0.21 %. Стоит отметить довольно высокие содержания S (1.87—2.78 %) в сапропеле на фоне очень низких концентраций серы в продуцентах ОВ (> 0.2 %). Причиной высоких значений S в сапропеле может быть обогащение серой осадка в составе сульфидов железа (прежде всего, пирита), а также осернением органической компоненты осадка в диагенезе.

С глубиной начинают доминировать ее восстановленные соединения: сера в составе сульфидов железа (FeS_2 , $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), H_2S и т.д. В верхних, менее восстановленных интервалах донных отложений, там, где процессы бактериальной сульфатредукции менее интенсивны или менее продолжительны по времени, чем в более глубоких участках осадка, преобладающей формой серы являются ее окисленные формы: BaSO_4 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и т. д.

Отношение органического углерода к органическому азоту (C/N) по разрезам отложений косвенно (из-за неопределенности степени диагенетической трансформации ОВ) подтверждает генетическую связь ОВ осадков с исходным органическим материалом либо автохтонным — планктоном (4.5—10.0), либо аллохтонным — наземной и полупогруженной растительностью (12—40) [Леонова и др., 2019]. Озеро Котокель характеризуется низкими значениями отношения C/N (см. табл. 5), которые изменяются по 8-метровому разрезу планктоногенного сапропеля от 7.4 до 9.3 (среднее по разрезу 8.2), что попадает в интервал значений C/N для байкальского фитопланктона (10) [Выхристюк, 1980].

ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДИАГЕНЕЗЕ

Степень деструкции ОВ. Анализируя формы пирограмм (хроматографические спектры продуктов пиролиза) продуцентов ОВ — цианобактерий и фитопланктона (рис. 7), было установлено, что на пирограмме продуцентов отсутствует высокотемпературный пик S_2 , характерный для ОВ сапропеля. Высокотемпературный пик S_2 отсутствует также и на пирограмме донных отложений. В целом пирограммы продуцентов ОВ являются суперпозицией трех пиков максимального выхода углеводородов ($T_{\text{пик}}$). Это — низкотемпературный пик с $T_{\text{пик}} < 300$ °С, промежуточный, представленный углеводородами, образовавшимися за счет разложения лабильного компонента, с $T_{\text{пик}} \approx 300$ —400 °С и высокотемпературный пик с $T_{\text{пик}} \approx 400$ —500 °С, характерный для зрелого ОВ (керогена). Хорошо выраженные на пирограммах пики в диапазоне температур 300—400 °С подтверждают присутствие в составе продуцентов ОВ как легкогидролизуемых веществ (липиды, углеводы и т. д.), так и более стойких веществ (лигнин). Биопродукты ОВ уже имеют «зачатки» макромолекулярной структуры керогена — высокотемпературная ($T_{\text{пик}} > 400$ °С) часть пирограмм соответствует углеводородам (УВ), находящимся в биополимере в химически связанном состоянии с высокой энергией связи.

По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах озерных отложений (0—5 см) органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от продуцентов ОВ. Сравнительный анализ форм пирограмм отложений показывает, что в их составе отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, представленные низкотемпературными пиками S_1 (за исключением донных отложений из интервала 0—5 см). В составе пирограмм сапропеля присутствуют также и высокотемпературные пики S_2 , отвечающие за наличие в отложениях керогена (преобразованного ОВ в анаэробных условиях). Это свидетельствует, что распад попадающего в озерные отложения ОВ начинается уже в верхних интервалах (на границе вода—осадок) на самых ранних стадиях диагенеза.

Рис. 7. Пирограммы продуцентов ОВ и донных отложений.

S_1 — характерный пик для продуцентов ОВ в диапазоне температур ~300—400 °С, пик S_2 — углеводородные продукты пиролиза керогена, 300—650 °С. Отн. интенсивность — скорость (интенсивность) выделения вещества за единицу времени при данной температуре. ОМО — органоминеральные отложения.

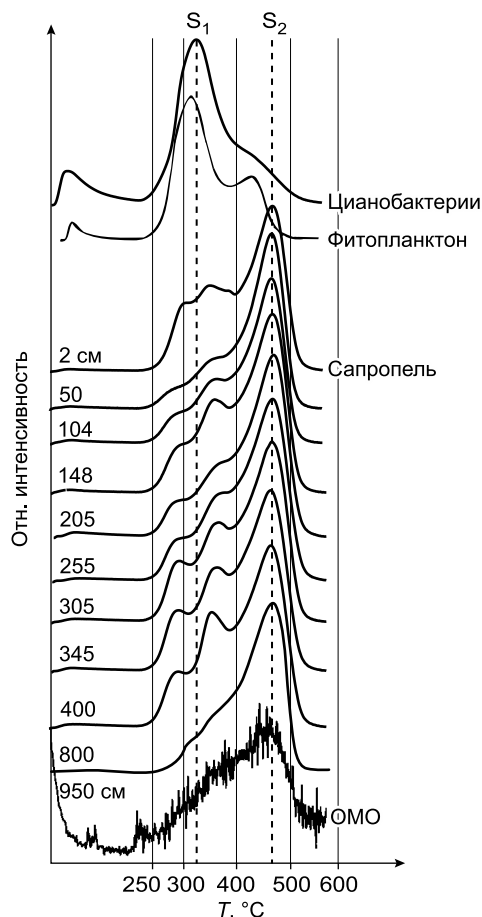


Таблица 6.

**Распределение основных физиологических групп микроорганизмов
по разрезу донных отложений (кern КТ-01)**

Горизонт, см	ОМ	СРБ	Fe-ОХ	Mn-ОХ	ФМБ	ДНБ
	КОЕ/г					кл/г
0–5	50×10^5	0.02×10^3	14825	530	0.5×10^2	0.1×10^5
20–25	15×10^5	25.3×10^3	50	1320	0	0.8×10^5
100–105	351×10^5	5.7×10^3	0	120	9×10^2	1.7×10^5
160–165	117×10^5	0.03×10^3	0	0	150×10^2	23.3×10^5
200–205	142×10^5	0	0	0	56×10^2	38.7×10^5
260–265	360×10^5	0	0	30	73×10^2	67.7×10^5
300–305	144×10^5	0.01×10^3	0	0	450×10^2	26.1×10^5
340–345	498×10^5	0	10	0	53×10^2	326×10^5
380–385	660×10^5	0	0	10	6×10^2	409×10^5
500–505	677×10^5	0	0	0	0	340×10^5
600–605	765×10^5	0	0	0	0	424×10^5
1220–1225	105×10^5	0.01×10^3	0	45	3×10^2	282×10^5

Примечание. ОМ — органотрофные микроорганизмы, СРБ — сульфатредуцирующие бактерии, Fe-ОХ — железоокисляющие, Mn-ОХ — марганцеокисляющие микроорганизмы, ДНБ — денитрифицирующие бактерии, ФМБ — фосфатмобилизирующие бактерии. КОЕ/г — колониеобразующие единицы на грамм, кл/г — клеток на грамм.

Роль микроорганизмов в деструкции ОВ. В результате изучения послойного распределения различных физиологических групп микроорганизмов (органотрофных, сульфатредуцирующих, фосфатмобилизирующих, денитрифицирующих, железо- и марганцеокисляющих) по разрезам озерных отложений установлено, что их численность возрастает по глубине осадков, где под их действием происходит деструкция лабильных компонентов органического вещества (табл. 6).

Самая высокая численность органотрофных микроорганизмов (ОМ), использующих в качестве источников энергии и углерода широкий спектр органических соединений, отмечена в нижних интервалах отложений. Здесь же установлена максимальная численность денитрифицирующих бактерий (ДНБ), участвующих в процессах разложения белка и других органических соединений азота с образованием закиси азота (N_2O) и N_2 . В средних интервалах сапропеля (160—345 см) отмечается относительно высокая численность фосфатмобилизирующих бактерий (ФМБ), которые участвуют в минерализации фосфора, входящего в состав органических веществ. Здесь численность ФМБ составляет $53\text{—}450$ КОЕ/г $\times 10^2$, минимальная же численность данной группы микроорганизмов наблюдается в самых верхних и нижних интервалах ДО — $0.5\text{—}9.0$ и $3\text{—}6$ КОЕ/г $\times 10^2$ соответственно. По-видимому, характер распределения ФМБ по глубине разреза зависит от окислительно-восстановительных условий среды и степени доступности минеральных соединений фосфора.

В распределении сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) наблюдается рост их численности с глубиной (в верхних 100 см керна), что может свидетельствовать об увеличении степени деструкции ОВ с глубиной, так как данные микроорганизмы способны использовать только низкомолекулярное органическое вещество [Trudinger et al., 1972], прошедшее предварительную деградацию сложных органических молекул другими группами микроорганизмов (например, органотрофными) [Иванов, Каравайко, 2004]. Это означает, что поступление в осадки слабо разложенного ОВ в анаэробных условиях не благоприятствует развитию СРБ, которые требуют более глубокой предварительной минерализации (деструкции) органического вещества. Все это определяет довольно низкую численность СРБ (за исключением интервала 20—25 см) и, как следствие, невысокую интенсивность бактериальной сульфатредукции.

Группа железоокисляющих (Fe-ОХ) и марганцеокисляющих бактерий (Mn-ОХ) в пресноводных водоемах участвует в процессах окисления Fe (II) до Fe (III) и Mn (II) до Mn (IV) при участии кислорода [Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2014]. Железоокисляющие и марганцеокисляющие микроорганизмы активно развиваются только в самых верхних интервалах донных отложений, где их максимальная численность составляет до 14825 и 1320 КОЕ/г осадка соответственно. Основными факторами, влияющими на численность и распределение Fe-ОХ и Mn-ОХ бактерий, являются, прежде всего, окислительно-восстановительные условия среды, а также содержание органического вещества и наличие растворенных форм Fe и Mn в поровых водах.

Изотопные маркеры трансформации ОВ. О степени преобразования органического вещества осадка микроорганизмами в процессе диагенеза свидетельствует изменение изотопного состава углерода и азота (табл. 7). Установлено облегчение ($\delta^{13}C$) по глубине разреза озерных отложений с -22.15 до

–28.77 ‰. Облегчение изотопного состава углерода является следствием изотопного фракционирования в результате деятельности микроорганизмов-редуцентов [Юдович, Кетрис, 2010], основными продуктами жизнедеятельности которых является углекислый газ и метан с легким $\delta^{13}\text{C}$. Следовательно, облегчение изотопного состава углерода подтверждает активные микробные процессы в озерных отложениях, изменяющие исходный состав органического вещества в результате его анаэробного разложения. Утяжеление изотопного состава N, согласно [Robinson, 2001], по разрезу донных отложений свидетельствует о довольно интенсивном круговороте азота и его «высокой» потери из состава ОВ, что приводит к росту $\delta^{15}\text{N}$.

Таким образом, сравнение численности различных групп микроорганизмов и характер изменение изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ выявил следующее: процессы круговорота азота, а также углерода в ДО оз. Котокель проходят более активно, чем серы, что в целом характерно для большинства пресноводных водоемов [Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2011].

Таблица 7. Распределение изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}$) и ($\delta^{15}\text{N}$) по разрезу донных отложений (кern КТ-02)

Горизонт, см	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
72	–24.15	5.51
150	–24.52	5.48
280	–23.65	3.55
380	–23.82	2.64
570	–22.15	2.90
760	–27.90	3.93
960	–25.09	3.01
1160	–26.42	3.17
1340	–27.43	2.65
1540	–27.42	3.96
1600	–28.77	Не обн.

Примечание. Здесь и далее Не обн. — не обнаружено.

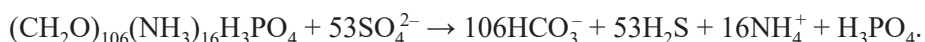
ТРАНСФОРМАЦИЯ ПОРОВЫХ ВОД В ПРОЦЕССЕ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА

Химический состав поровых вод. Поровые воды (ПВ) относятся к гидрокарбонатно-кальциевому классу, по [Алекин, 1970]. Концентрация HCO_3^- в поровых водах верхнего интервала осадка в 2 раза выше (119.7 мг/л) по сравнению с озерной водой (48.8 мг/л) и увеличивается с глубиной (380—400 см) до 272.0 мг/л (рис. 8). Гидрокарбонат-ион — главный анион поровых вод (в среднем по разрезу 94.4 % от суммы анионов). Распределение SO_4^{2-} в ПВ выдержано для верхних горизонтов, а его содержание (3.5—3.7 мг/л) сопоставимо с таковым в придонной воде (3.7 мг/л). С глубины 115 см наблюдается резкое (на порядок) снижение концентраций сульфат-иона до 0.9—0.2 мг/л (300—400 см), сопровождающееся увеличением отношения $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$. В самых верхних интервалах осадка наблюдается повышение концентраций растворенного органического углерода, Si и ионов биогенных элементов (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}), которые являются продуктами минерализации ОВ. Ниже по разрезу отмечается снижение содержаний PO_4^{3-} , Si, NO_3^- и, напротив, дальнейший рост концентраций NH_4^+ .

Наблюдается увеличение концентрации Ca^{2+} по глубине разреза в сравнении с придонной водой: от 11.3 (15 см) до 19.0 мг/л (400 см). Кальций является основным катионом поровых вод (в среднем 50 % от суммы всех катионов). При абсолютном увеличении значений содержаний ионов HCO_3^- и Ca^{2+} наблюдается и увеличение отношения $\text{HCO}_3^-/\text{Ca}^{2+}$, которое возрастает в среднем почти в 2 раза (13) относительно придонной воды озера (7). Концентрации ионов Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и Cl^- в поровой воде практически не изменяются по глубине ДО, однако отмечается незначительное увеличение их средних значений (за исключением Na^+) с 0.2 до 1.5 мг/л по сравнению с придонной водой.

Увеличение концентраций в поровых водах Fe, Mn, Ba (см. рис. 8) в сравнении с придонной водой является отражением диагенетических преобразований, протекающих в донных отложениях.

Изменение ионного состава поровых вод. Основным показателем изменения физико-химических свойств поровых вод оз. Котокель является снижение значений pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) по разрезу ДО (см. рис. 2). Снижение показателя Eh до отрицательных значений является в первую очередь следствием деструкции ОВ, бактериальным потреблением кислорода и образованием H_2S [Романкевич, 1977; Геохимия..., 1980; Волков, 1984]. Деструкция ОВ в аэробных условиях в первых сантиметрах осадка дает массу углекислого газа, который приводит к понижению значений pH. Глубже по разрезу в условиях отрицательных значений Eh отмечается увеличение pH, что связано с ростом содержания HCO_3^- (см. рис. 8) — продукта минерализации ОВ в анаэробных условиях [Бруевич, 1978]. Увеличение содержания HCO_3^- и, как следствие, метаморфизация поровых вод в диагенезе идет при непосредственном участии сульфатредуцирующих микроорганизмов. Известна хорошо выраженная зависимость возрастания щелочного резерва ПВ от интенсивности уменьшения сульфата, расходуемого при восстановлении ОВ в анаэробных условиях [Павлова и др., 2012]:



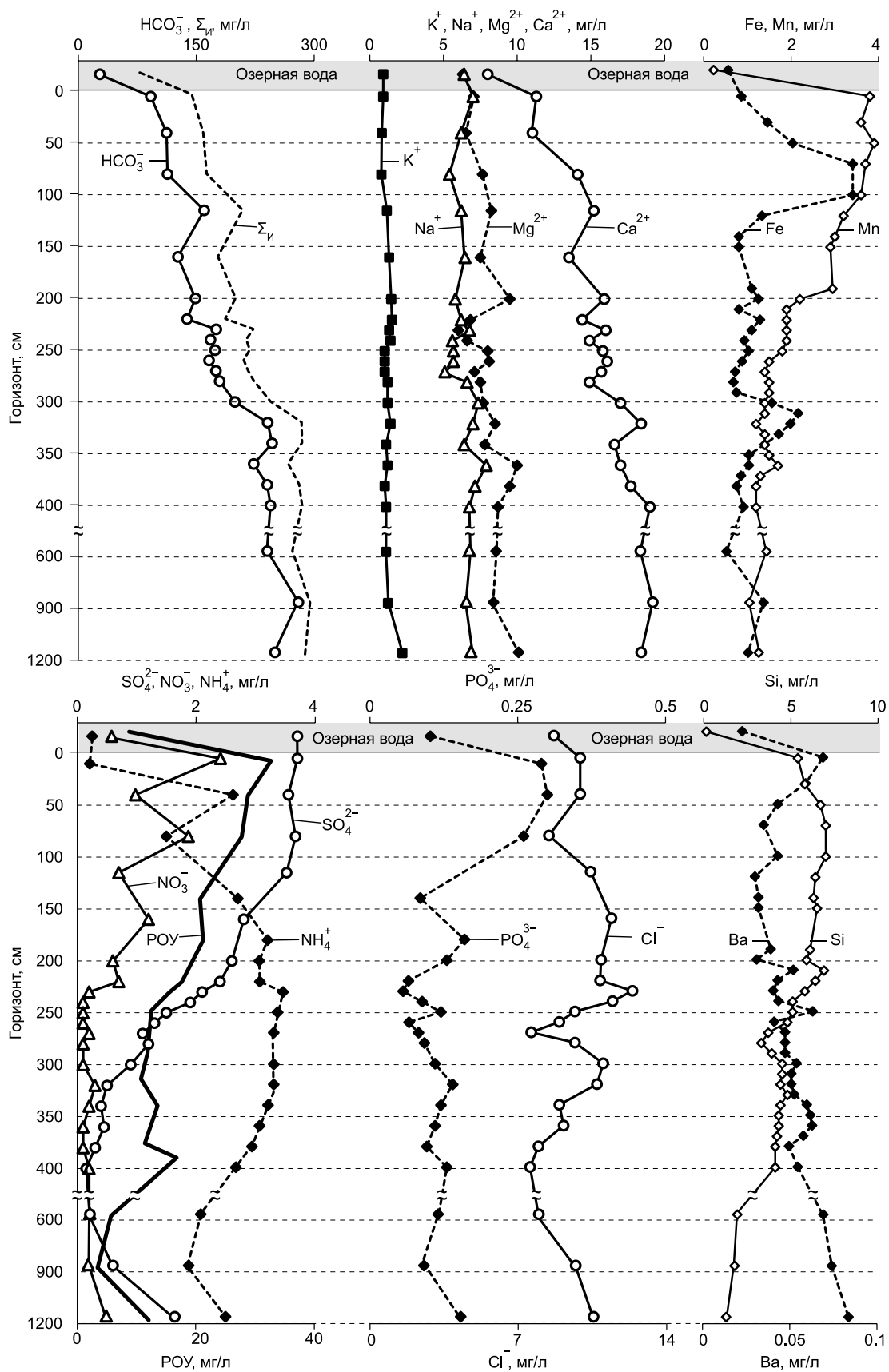


Рис. 8. Химический состав озерных (придонных) и поровых вод донных отложений (кern КТ-01).

Σ_и — сумма ионов, POУ — растворенный органический углерод.

Таким образом, степень деструкции ОВ в толще ДО возрастает, что приводит к последовательному увеличению HCO_3^- с глубиной. В анаэробных условиях для окисления ОВ используется кислород сульфатов, которые восстанавливаются до H_2S в процессе бактериальной сульфатредукции [Волков, 1984], что хорошо подтверждается кривыми распределения SO_4^{2-} и S (II) — уменьшение с глубиной сульфатов, РОУ (см. рис. 8) и рост восстановленных форм серы (см. табл. 5). Сульфатредукция приводит к значительному увеличению щелочности, так как вследствие этого процесса уменьшается содержание аниона сильной кислоты (SO_4^{2-}) и происходит рост HCO_3^- . Поэтому между распределением ионов HCO_3^- и SO_4^{2-} в ПВ наблюдается сильная обратная корреляция $r = -0.93$ [Мальцев и др., 2019].

Выдержанные концентрации сульфат-иона (и близкие к придонным водам) в поровых водах верхних, сильнообводненных интервалов осадка могут быть следствием «низких» скоростей процессов сульфатредукции, а также постоянным поступлением SO_4^{2-} из придонной воды. Ниже по разрезу наблюдается резкое (почти на порядок) уменьшение содержания сульфат-иона и РОУ в ПВ, что косвенно подтверждает «усиление» процессов бактериальной сульфатредукции.

Увеличение концентраций NO_3^- в верхних интервалах осадка и уменьшение в нижних может быть отражением деятельности микроорганизмов. Одним из источников увеличения нитрат-иона в ПВ верхних интервалов (см. рис. 8) является окисление аммиака при участии бактерий-нитрификаторов (см. табл. 6). Этот процесс предполагает присутствие в ДО свободного кислорода и нитрифицирующих микроорганизмов в активном состоянии [Геохимия..., 1980]. Снижение концентрации NO_3^- в ПВ вниз по разрезу до 0.1 мг/л (что в 5 раз меньше придонной воды), скорее всего, есть следствие деятельности денитрифицирующих бактерий, численность которых резко возрастает по глубине разреза с 23.3×10^5 до 282.0×10^5 КОЕ/г (см. табл. 6). ДНБ восстанавливают нитраты до молекулярного азота и являются факультативными анаэробами, но попадая в анаэробные условия, они используют кислород нитратов как акцептор электрона [Иванов, Каравайко, 2004]. Диссимиляционная нитрат-редукция до аммония (ДНРА) может приводить к росту вниз по разрезу концентраций NH_4^+ в процессе восстановления NO_3^- [Cole, Brown, 1980]. ДНРА может сохранять в ПВ образующийся в диагенезе NH_4^+ на высоком уровне (несмотря на анаэробное окисление аммония), преобладая над процессом денитрификации в условиях повышенного содержания ОВ и сульфатредукции.

Заметный рост PO_4^{3-} в верхних интервалах ПВ, помимо активной минерализации ОВ, может быть следствием деятельности фосфатмобилизирующих бактерий (см. табл. 6). Данная группа микроорганизмов способна переводить фосфор ДО в растворимые формы в виде фосфат-аниона [Lambers et al., 2008], что может способствовать накоплению PO_4^{3-} в поровых водах.

Увеличение концентрации кремния в поровых водах осадка, по-видимому, связано с растворением створок диатомовых водорослей. Известно [Россолимо, 1971], что аморфный характер кремнезема в диатомите заметно отличает его от обычного кремнезема — он значительно легче и полнее растворяется в щелочах, поэтому при захоронении в осадках может легко растворяться и переотлагаться по глубине разрезов отложений. Увеличение коэффициента водной миграции Si в ПВ на порядок выше [Leonova et al., 2019] в сравнении с придонной водой, а также самые высокие значения коэффициента концентрации (48.7) [Мальцев и др., 2019] подтверждают предположение о выщелачивании Si из твердой фазы осадка в ПВ вследствие растворения створок диатомовых водорослей.

Рост минерализации поровых вод с глубиной определяется, прежде всего, увеличением концентраций в них по глубине разреза ионных пар Ca^{2+} и HCO_3^- , что подтверждается высокими ($r = 0.92$) значениями коэффициентов корреляции для этих ионов [Мальцев и др., 2019]. При выщелачивании минеральной части осадка в диагенезе в поровую воду извлекаются щелочные и щелочноземельные металлы, но вследствие катионного обмена ионы Mg^{2+} , Na^+ и K^+ частично переходят в поглощающий комплекс осадка, вытесняя из него Ca^{2+} (который накапливается в ПВ), что подтверждается двукратным увеличением коэффициента водной миграции (K_x) для Ca на фоне уменьшения K_x для Mg, Na и K [Leonova et al., 2019]. Подобное явление хорошо описано в литературе для поглощающего комплекса как морских [Гурский, 2007], так и пресноводных осадков озер [Погодаева и др., 2007; Гранина, 2008]. Поэтому в поровых водах содержания Mg^{2+} , Na^+ и K^+ по разрезу существенно не меняются и их значения близки к концентрациям в поверхностной воде озера.

Физико-химическое моделирование. Поскольку изменения минеральной составляющей донных отложений происходит за счет энергии процессов деструкции ОВ [Розанов и др., 1976], проведен расчет форм нахождения химических элементов в поровых водах осадка, богатых органическим веществом, — сапропелей (табл. 8). Результаты моделирования компонентного состава растворов показали, что независимо от того, закрыта система или открыта (по отношению к озерной воде), основными формами миграций металлов Ca, Na, Mn, Mg, K, Sr, Ni, Co, Cd, Ba в поровых водах сапропеля являются их простые катионные формы. Этим объясняется их равномерное распределение по исследованному профилю донных отложений. Величины содержания остальных форм данных элементов на два, три, четыре порядка меньше. Для щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Sr) следующими по значимости являются

Таблица 8. Распределение химических форм элементов в озерных и поровых водах сапронеля (КТ-01)

Форма элемента	Озерная вода	Поровая вода, интервал, см			
		0–5	120—125	250—255	360—365
мг/л					
Ca					
Ca ²⁺	7.841	11.012	14.730	15.421	16.353
Ca(HCO ₃) ⁺	0.173	0.362	0.568	0.509	0.647
CaCO ₃ ⁰	0.084	0.256	0.475	0.391	0.955
CaSO ₄ ⁰	0.160	0.137	0.173	0.059	0.018
CaHSiO ₃ ⁺	He обн.	0.002	He обн.	He обн.	He обн.
Mg					
Mg ²⁺	6.171	6.862	7.986	7.805	9.613
Mg(HCO ₃) ⁺	0.170	0.02	0.413	0.346	0.509
MgCO ₃ ⁰	0.127	0.315	0.365	0.85	0.805
MgSO ₄ ⁰	0.089	0.162	0.178	0.057	He обн.
Na					
Na ⁺	6.398	6.9925	6.1934	5.396	7.892
NaSO ₄ ⁰	0.004	0.0056643	He обн.	0.0015559	He обн.
NaHSiO ₃ ⁰	0.001	0.018645	0.022996	0.014707	0.80484
K					
K ⁺	0.899	0.89977	1.1497	0.8999	1.2
KSO ₄ ⁰	0.001	0.00076536	0.00092075	He обн.	He обн.
C					
HCO ₃ [–]	53.501	75.464	88.40	87.073	105.970
C _{opr}	11.085	18.856	18.553	16.002	12.65
CO ₂ ⁰	0.548	0.940	0.935	0.931	0.584
CO ₃ ^{2–}	0.399	0.416	0.506	0.598	1.422
Cl					
Cl [–]	8.737	9.999	10.495	9.749	9.196
S					
SO ₄ ^{2–}	3.533	3.455	3.2403	1.4092	0.41984
N					
NO ₂ [–]	0.0012	0.0007	0.0009	0.0009	0.0017
NO ₃ [–]	0.0940	0.0973	0.1149	0.1135	0.2201
P					
HPO ₄ ^{2–}	0.094380	0.264840	0.078749	0.111710	0.106490
PO ₄ ^{3–}	0.102001	0.000015	He обн.	0.000009	0.000017
H ₂ PO ₄ [–]	He обн.	0.028517	0.007220	0.009652	0.004707
Si					
SiO ₂ ⁰	0.29604	11.192	13.192	10.519	8.5747
HSiO ₃ [–]	0.014664	0.44345	0.61663	0.48561	0.76753
мкг/л					
Al					
Al ³⁺	1.5203	0.5289	0.5769	0.5683	1.0845
AlO ₂ [–]	3.2312	1.1162	1.2211	1.2023	2.3309
HALO ₂ ⁰	0.0929	0.0402	0.0401	He обн.	He обн.
Fe					
Fe ²⁺	0.00011	0.00004	0.00003	0.00004	0.00004
HFeO ₂ ⁰	0.00016	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
FeO ⁺	0.00001	0.00001	»	0.00001	»
Mn					
Mn ²⁺	135.1	3687.9	3089.6	1696.9	1596.4
MnOH ⁺	0.391	4.931	He обн.	2.299	4.128
MnSO ₄ ⁰	0.727	21.433	16.948	3.045	He обн.

Форма элемента	Озерная вода	Поровая вода, интервал, см			
		0–5	120—125	250—255	360—365
Cu					
Cu ²⁺	0.0090	0.0549	0.0589	0.0309	0.0360
CuHCO ₃ ⁺	0.0176	0.1078	0.1156	0.0607	0.0706
Zn					
Zn ²⁺	0.0425	0.1080	0.1629	0.0999	0.0410
ZnHCO ⁺	0.0821	0.2087	0.3151	0.1933	He обн.
ZnSO ₄ ⁰	0.0001	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
Ni					
Ni ²⁺	0.00866	0.03997	0.03996	0.03197	0.04194
NiOH ⁺	0.00001	0.00004	0.00004	0.00003	He обн.
Sr					
Sr ²⁺	0.06573	0.10463	0.15623	0.16664	0.17454
SrHCO ₃ ⁺	0.00121	0.00235	0.0022	0.00376	0.00472
SrCO ₃ ⁰	He обн.	He обн.	0.0041174	He обн.	He обн.
Ba					
Ba ²⁺	0.02367	0.07724	0.03854	0.05245	0.04435
Ba(HCO ₃) ⁺	0.00023	0.00087	0.00051	0.00061	0.00062
BaCO ₃ ⁰	He обн.	0.00021	He обн.	He обн.	0.00030
As					
AsO ₄ ^{3–}	0.00001	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
HAsO ₄ ^{2–}	0.00050	0.00448	0.00298	0.0093	0.00037
Cd					
Cd ²⁺	0.00009	0.00050	0.00086	0.00021	0.00015
CdCl ⁺	He обн.	0.00002	0.00003	He обн.	He обн.
Cr					
CrO ₄ ^{2–}	0.01518	0.01972	0.01757	0.01098	0.01992
HCrO ₄ [–]	0.00027	0.00035	0.00027	0.00016	He обн.
Ce					
CeNO ₃ ²⁺	0.00029	0.00231	0.00332	0.00127	0.00231
Pb					
PbHCO ₃ ⁺	0.00879	0.01553	0.01294	0.01126	0.01178
Co					
Co ²⁺	0.09887	0.82843	0.57930	0.41755	0.30658
CoCl ⁺	0.00116	0.00136	0.00099	He обн.	He обн.
CoOH ⁺	He обн.	0.00472	0.00391	0.00241	0.00339

карбонатные формы. Для Cu, Zn, Pb преобладающими формами являются гидрокарбонаты. Кремний, хром и мышьяк присутствуют в виде оксидов и гидрооксидов, церий — в виде соединения CeNO_3^{+2} .

Основными формами S и Cl в поровых водах являются их основные анионы SO_4^{2-} и Cl^- ; часть серы также присутствует в форме растворенных соединений CaSO_4^0 и MgSO_4^0 . Одной из главных форм углерода в составе поровых вод является HCO_3^- , содержание которой не обнаруживает зависимости от степени взаимодействия с озерной водой. Следующим по содержанию углеродным соединением является растворенная уголекислота. В бескарбонатном сапропеле преобладающими формами существования Al и Fe являются простые ионы, оксиды и гидрооксиды, гидрокарбонаты имеют подчиненное значение. Содержания Al и Fe в модельных водах существенно отличается от аналитических. Это связано с тем, что в поровых водах сапропелей они существуют в метастабильном состоянии вследствие активных процессов деструкции ОВ. В модельных расчетах это оксиды, тогда как в сапропеле возможно существование их соединений со сложными органическими кислотами, в том числе с азотсодержащими. Обнаруженные закономерности в целом хорошо согласуются с результатами изучения кернов байкальских осадков [Безрукова и др., 2020].

Таким образом, результаты физико-химического моделирования позволяют сделать важный вывод — высокое содержание органического вещества приводит к существенному изменению состава поровых вод.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ДИАГЕНЕЗА

Перераспределение в диагенезе элементов с переменной валентностью (Fe, Mn, S). Падение концентраций Fe^{2+} и SO_4^{2-} вниз по разрезу маркирует начало процесса бактериальной сульфатредукции и образование пирита (см. рис. 4, з). Это приводит к уменьшению коэффициента водной миграции Fe в ПВ в сравнении с придонной водой [Мальцев и др., 2019], так как часть Fe расходуется на образование аутигенных минералов и переходит в твердую фазу осадка. Это подтверждает общее увеличение пирита в интервале 100—300 см по данным рентгенофазового анализа (см. рис. 3), а также рост восстановленных форм S (см. табл. 5) и убыль Fe в ПВ с глубиной (см. рис. 8). Уменьшение растворенного железа в ПВ самых верхних интервалов (0—20 см) происходит вследствие окисления на редокс-границе ($E_h > 0$) растворимых форм Fe (II) до малорастворимого Fe (III) и накопление его в твердой фазе ДО, на границе вода—осадок. Данный процесс, несомненно [Гранина, 2008], идет при участии Fe-ОХ микроорганизмов (см. табл. 6).

Здесь же, в условиях высоких концентраций Mn (до 4 мг/л) и аэробного разложения ОВ (источник большого количества CO_2), при относительно низких значениях E_h (см. рис. 2), становится возможным образование родохрита (см. рис. 4, а, б). В твердой фазе осадка в этих интервалах отмечается двукратный рост валовых значений Mn с 0.032 до 0.067 % (см. рис. 5). Таким образом, согласно [Scholtysik et al., 2020], интенсификация процессов диагенеза вызывает распространение анокисеских условий в глубь донных отложений, вызывая пространственное перераспределение марганца и его захоронение в форме аутигенного родохрита.

Однако процессы образования карбонатов Mn, по-видимому, идут с очень низкой интенсивностью, на что указывает как кривая распределения Mn^{2+} в ПВ (не отмечено явных снижений концентрации) (см. рис. 8), так и высокие значения коэффициента водной миграции Mn, а также сильная обратная корреляция ($r = -0.84$, уровень значимости ≥ 0.5) между Ca и Mn [Мальцев и др., 2019].

Из-за различия миграционных характеристик Mn и Fe окисления марганца на границе раздела фаз вода—осадок не происходит (в отличие от Fe), и концентрации Mn^{2+} в ПВ остаются высокими даже в верхних интервалах ДО со значениями $E_h > 0$. Поэтому в поровых водах содержание железа в верхних интервалах осадка резко падает, тогда как концентрация марганца в ПВ только нарастает. Таким образом, в восстановленных осадках оз. Котокель наблюдается эффект так называемого марганцевого дыхания осадка — глобально проявленный феномен в современном океане [Юдович, Кетрис, 2014], когда потоки восстановленного Mn^{2+} по градиенту концентраций нарастают в верхних интервалах поровых вод и далее поступают в придонную воду. В верхних интервалах донных отложений Mn ведет себя так же, как и C, N, P: в ходе диагенеза он частично образует аутигенные минералы, а частично уходит в придонную воду, что может приводить к обеднению донных отложений данным элементом.

Динамика сульфатредуцирующего процесса. Геохимическим параметром процесса сульфатредукции (помимо уменьшения SO_4^{2-} и накопления восстановленных форм S) в отложениях озер является изменение изотопного состава — величины ($\delta^{34}\text{S}$) соединений серы: сульфат-ионов поровых вод, сульфидов в твердой фазе осадков (табл. 9). Так как сульфатредуцирующие микроорганизмы более интенсивно восстанавливают изотопно-легкий сульфат поровых вод, то продукты их метаболизма (например, пирит) обогащаются изотопом ^{32}S , а в остаточном SO_4^{2-} накапливается тяжелый изотоп ^{34}S [Геохимия..., 1980; Волков, 1984]. Из данных табл. 9 видно, что все образцы пирита сильно обогащены изотопом ^{32}S по сравнению с сульфатом поровых вод из тех же горизонтов донных отложений. Данные результаты являются геохимическим подтверждением наличия микробиологического процесса сульфатредукции в осадках и доказывают биогенное происхождение S пирита за счет восстановления SO_4^{2-} .

Установлено закономерное утяжеление изотопного состава пирита вниз по разрезу сапропеля, что является следствием селективного потребления микроорганизмами легких сульфатов в верхних горизонтах осадка, вследствие чего микроорганизмы нижних горизонтов восстанавливают уже утяжеленный сульфат-ион. Содержание пирита резко нарастает с глубиной и в интервале 150—250 см достигает максимума, здесь он представлен в основном скоплениями крупных фрамбоидов размером до 10 мкм. В нижележащих интервалах сапропеля наблюдается более «вялый» процесс сульфатредукции, который идет в условиях ослабленной диффузии SO_4^{2-} , на что указывает заметное снижение здесь концентраций сульфатов в поровых водах. Вследствие чего остаточный сульфат-ион обогащается изотопом ^{34}S , а новообразованный пирит «утяжеляется» в нижних интервалах сапропеля.

Таким образом, можно заключить, что интенсивность бактериальной сульфатредукции резко нарастает в верхних интервалах, увеличиваясь с глубиной, а затем вследствие расходования сульфатов

Таблица 9.

Геохимические параметры интенсивности сульфатредукции

Горизонт, см	C _{орг.}	S _{общ.}	SO ₄ ²⁻ , мг/л	S (II), % от S _{общ.}	δ ³⁴ S, ‰	
	%				сульфат	пирит
0–10	26.08	1.87	3.7	31.6	+18.7	–27.0
50–60	28.57	2.00	3.5	59.8	+19.1	–24.2
250–260	30.55	2.35	1.3	65.3	+24.2	–20.1
300–310	30.99	1.69	0.5	70.1	+29.7	–18.1
390–400	30.35	1.99	0.2	69.2	+29.3	–17.4

замедляется в более глубоких горизонтах сапропеля. Однако низкое содержание сульфатов в озерных водах оз. Котокель является одним из сдерживающих факторов развития интенсивных процессов сульфатредукции.

Влияние бактериальной сульфатредукции на геохимию Ва. Характер распределения сульфат-иона по разрезам ДО в диагенезе влияет на геохимию Ва (см. рис. 8), что приводит к образованию аутигенного барита (см. рис. 4, е). Механизмом образования барита, широко распространенным в морских осадках, является его осаждение на редокс-границе [Юдович, Кетрис, 1988; Griffith, Paytan, 2012]. Процессы бактериальной сульфатредукции по глубине осадочной толщи ДО оз. Котокель приводят к резкому снижению сульфатов в ПВ, что способствует растворению барита — это приводит к обогащению ПВ Ва²⁺. Далее, когда богатые растворенным барием поровые воды из нижних интервалов взаимодействуют с поровыми водами верхних интервалов осадка, богатыми сульфат-ионом, происходит повторное осаждение барита. Начавшийся процесс осаждения барита, согласно [Riedinger et al., 2006], будет поддерживаться диффузией Ва²⁺ из других интервалов донных отложений и наддонной воды.

Однако барит осаждается не на редокс-границе, там, где окисляются Fe (II), Mn (II) и выпадают в осадок, а на границе резкого уменьшения сульфат-иона в ПВ [Юдович, Кетрис, 2011], что хорошо показывают данные рис. 8, т. е. зона осаждения диагенетического барита располагается ниже редокс-границы, в интервалах осадка с активными процессами бактериальной сульфатредукции. В процессе седиментогенеза на протяжении плейстоцена и голоцена аутигенные минералы Ва, образованные на границе резкого уменьшения SO₄²⁻, будут погружаться в глубь осадка, часть данных минералов начнет растворяться в условиях недостатка сульфат-иона. Максимальные скопления барита мы обнаруживаем в интервале 910—1320 см, что свидетельствует об активных процессах осаждения ВаSO₄ в районе ~29.7—21.1 тыс. л. н.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основная толща донных отложений оз. Котокель представлена низкочольными осадками органического типа, планктонного генезиса — планктоногенный сапропель, который характеризуется низкими значениями отношения C/N, что маркирует автохтонную компоненту в составе органического вещества (фитопланктон). Геохимической особенностью донных отложений является накопление биогенного Si в зольной части сапропеля в составе створок диатомовых водорослей, т. е. планктоногенный сапропель обогащен Si_{био}. Таким образом, высокое содержание органического вещества и биогенного кремния, а также большие мощности донных отложений (> 16 м) отличает осадки оз. Котокель от большинства озер Прибайкалья.

2. На пирограммах продуцентов органического вещества сапропеля оз. Котокель отсутствует высокотемпературный пик S₂, характерный для керогена, однако биопродукты уже имеют в своем составе «зачатки» его макромолекулярной структуры. Хорошо выраженные пики в диапазоне температур 300–400 °C подтверждают присутствие в составе продуцентов ОВ как легкогидролизуемых веществ (липиды, углеводы и т. д.), так и более стойких веществ (лигнин). Уже в самых верхних интервалах донных отложений органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от продуцентов — в составе ОВ отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, представленные низкотемпературными пиками S₁ и присутствуют высокотемпературные пики S₂, отвечающие за наличие керогена. Распад попадающего в осадки ОВ начинается уже в верхних интервалах, на самых ранних стадиях диагенеза.

3. Численность различных физиологических групп микроорганизмов возрастает по глубине донных отложений, где при их участии происходит деструкция лабильных компонентов ОВ. Увеличение численности сульфатредуцирующих бактерий с глубиной свидетельствует о росте степени деструкции ОВ, так как данные микроорганизмы способны использовать только низкомолекулярное ОВ, прошедшее предварительную деградацию сложных органических молекул. Облегчение изотопного состава углерода подтверждает активные микробные процессы, изменяющие исходный состав ОВ в результате

его анаэробного разложения. Утяжеление изотопного состава ($\delta^{34}\text{S}$) пирита вниз по разрезу является следствием селективного потребления СРБ легких сульфатов в верхних горизонтах осадка, поэтому микроорганизмы нижних горизонтов восстанавливают уже утяжеленный сульфат-ион.

4. Деструкция ОВ приводит к росту концентраций HCO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- и Si в поровых водах верхних горизонтов ДО (в сравнении с придонной водой), а с углублением в толщу осадка концентрации HCO_3^- и NH_4^+ в ПВ значительно возрастают. Это свидетельствует о продолжающейся минерализации ОВ в глубь толщи ДО и активной деструкции азотсодержащих органических веществ. Снижение вниз по разрезу NO_3^- является отражением денитрификации, которая приводит к восстановлению нитратов и нитритов поровых вод, а процесс аммонификации способствует росту с глубиной концентраций NH_4^+ . Диагенетическое преобразование минеральной части осадка приводит к обогащению поровых вод Co, Ni, Sr и Pb.

5. В верхних интервалах ДО происходит окисление на редокс-границе растворимых форм Fe (II) до малорастворимого Fe (III) и накопление его в поверхностных слоях. В центральной части ДО отмечается падение концентраций Fe^{2+} и SO_4^{2-} , что маркирует активные процессы бактериальной сульфатредукции, которые приводят к увеличению доли пирита и восстановленных соединений S. В нижних интервалах ДО происходит восстановление малорастворимого Mn (IV) до подвижного Mn (II), который выходит в ПВ осадка и по градиенту концентраций диффундирует к верхним горизонтам осадка, что приводит к образованию родохрозита.

Авторы выражают искреннюю благодарность к.ф.-м.н. В.Н. Меленевскому за помощь в интерпретации данных пиролитического анализа и к.г.-м.н. Ю.С. Восель, И.В. Макаровой за помощь в проведении селективного растворения. Авторы признательны рецензентам д.г.-м.н. Я.Э. Юдовичу и д.г.-м.н. П.А. Солотчину за ценные замечания и предложения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-05-00655 А и № 18-35-00072 мол.а. Работа выполнена по государственному заданию Института геологии и минералогии СО РАН (проект № 122041400193-7) в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, 444 с.
- Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., Забелина Ю.С. Озеро Котокель — опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири // ДАН, 2008, т. 420, № 2, с. 248—253.
- Безрукова Е.В., Тарасов П.Е., Кулагина Н.В., Абзаева А.А., Летунова П.П., Кострова С.С. Палинологическое исследование донных отложений озера Котокель: (район озера Байкал) // Геология и геофизика, 2011, т. 52, № 4, с. 586—595.
- Безрукова Е.В., Кулагина Н.В., Летунова П.П., Решетова С.А. Эволюция ландшафтов и климата Байкальского региона в позднем кайнозое по данным палинологического изучения озерных отложений. 30 лет программе «Байкал-бурение» / Под ред. М.И. Кузьмина, Е.В. Безруковой. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2020, с. 199—214.
- Белкина Н.А. Изменение процессов окислительно-восстановительного диагенеза донных отложений Онежского и Ладожского озер под воздействием антропогенных факторов: Автореф. дис. ... к. г. н. СПб, 2003, 25 с.
- Бобкова Е.А. Динамика состояния экосистемы озера Котокель // Вестник Бурят. ун-та, 2012, вып. 4, с. 118—123.
- Бобров В.А., Леонова Г.А., Мальцев А.Е. Редкоземельные элементы (лантаноиды) в голоценовом разрезе сапропеля озера Котокель (Восточное Прибайкалье) // Вестник Забайкальского ун-та, 2019, т. 25, № 2, с. 4—16.
- Бруевич С.В. Проблемы химии моря. М., Наука, 1978, 335 с.
- Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М., Наука, 1984, 272 с.
- Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М., Изд-во Моск. ун-та, 1998, 272 с.
- Выхристюк Л.А. Органическое вещество донных осадков Байкала. Новосибирск, Наука, 1980, 79 с.
- Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль) / Ред. Э.А. Остроумов. М., Наука, 1980, 288 с.
- Гранина Л.З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2008, 156 с.
- Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М., ГЕОС, 2003, 332 с.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы, т. 2. М., ГЕОС, 2007, 450 с.

Иванов М.В., Каравайко Г.И. Геологическая микробиология // Микробиология, 2004, т. 73, № 5, с. 581—597.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 246 с.

Кордэ Н.В. Биостратиграфия отложений озера Котокель // Мезазойские и кайнозойские озера Сибири. М., Наука, 1968, с. 171—176.

Леин А.Ю., Миллер Ю.М., Намсараев Б.Б., Павлова Г.А., Пименов Н.В., Русанов И.И., Саввичев А.С., Иванов М.В. Биогеохимические процессы цикла серы на ранних стадиях диагенеза осадков на профиле река Енисей—Карское море // Океанология, 1994, № 34 (5), с. 681—692.

Леин А.Ю., Русанов И.И., Захарова Е.Е., Флинт М.В., Иванов М.В. Биогеохимические процессы циклов углерода и серы в осадках внешнего шельфа российского сектора Черного моря // ДАН, 2010, т. 432, № 3, с. 386—388.

Леин А.Ю., Русанов И.И., Павлова Г.А., Дара О.М., Верховская З.И., Захарова Е.Е., Юсупов С.К., Иванов М.В. Об источниках энергии в процессе диагенеза (на примере Черного моря) // Литология и полезные ископаемые, 2011, № 2, с. 154—169.

Леонова Г.А., Бобров В.А. Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2012, 314 с.

Леонова Г.А., Копотева Т.А., Меленевский В.Н., Мальцев А.Е., Климин М.А., Бобров В.А. Методический подход к выявлению источников и генезиса захороненного органического вещества в голоценовых разрезах озерных сапропелей (юг Западной Сибири и Восточное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2019, т. 60, № 11, с. 1602—1626, doi: [10.15372/GiG2019116](https://doi.org/10.15372/GiG2019116).

Логвиненко Н.В. Морская геология. Л., Недра, 1980, 343 с.

Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А., Восель Ю.С., Заякина С.Б., Шавекин А.С., Кривоногов С.К. Геохимия поровых вод органоминеральных осадков оз. Котокель (Восточное Прибайкалье) и их трансформация в раннем диагенезе // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2019, № 1 (37), с. 71—85.

Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Конышев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролизических методов // Геология и геофизика, 2011, т. 52, № 6, с. 751—762.

Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. РД 52.24.493-2006т. Ростов-на-Дону, 2006, 37 с.

Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.96-97. Ростов-на-Дону, 2004, 19 с.

Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.159-2000. М., 2005, 11 с.

Намсараев Б.Б., Земская Т.И. Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2000, 154 с.

Озеро Котокельское: природные условия, биота, экология / Под ред. Н.М. Пронина, Л.Л. Убугунова. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, 2013, 340 с.

Определение форм серы. Межгосударственный стандарт топливо твердое минеральное. ГОСТ 30404-2013, Госстандарт России, 01.01.2015.

Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Ходоренко Н.Д., Швецова М.Г., Сагалаев С.Г. Основной солевой состав и карбонатное равновесие в поровой воде осадков эстуария реки Раздольной (Амурский залив, Японское море) // Тихоокеанская геология, 2012, т. 31, № 3, с. 69—80.

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

Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х. Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // Геология и геофизика, 2007, т. 48, № 1, с. 1144—1160.

Розанов А.Г., Волков И.И., Соколов В.С., Пушкина З.В., Пилипчук М.Ф. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана // Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., Наука, 1976, с. 96—108.

Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М., Наука, 1977, 256 с.

Россолимо Л.Л. Озерное накопление кремния и его типологическое значение. М., Наука, 1971, 104 с.

- Руководство** по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л., Гидрометеиздат, 1983, 239 с.
- Скляров Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М.** Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм (Западное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2010, т. 51, № 3, с. 303—328.
- Солотчин П.А., Солотчина Э.П., Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Кривоногов С.К., Жданова А.Н., Даниленко И.В.** Карбонатная седиментация в высокоминерализованном озере Большой Баган (юг Западной Сибири): зависимость от изменений климата голоцена // Геология и геофизика, 2023, т. 64, № 9, с. 1318—1329, doi: [10.15372/GiG2023115](https://doi.org/10.15372/GiG2023115).
- Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Солотчин П.А., Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Даниленко И.В.** Аутигенные карбонаты голоценовых осадков озера Иткуль (юг Западной Сибири) — индикаторы изменений климата // ДАН, 2019, т. 487, № 1, с. 54—59.
- Страхов Н.М.** Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования // Изв. АН СССР. Серия геол., 1953, № 5, с. 12—49.
- Тиссо Б., Вельте Д.** Образование и распространение нефти. М., Мир., 1981, 501 с.
- Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н.** Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // Журнал аналитической химии, 2008, т. 63, № 11, с. 1197—1210.
- Холодов В.Н.** Геохимия осадочного процесса. М., ГЕОС, 2006, 608 с.
- Чудненко К.В.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2010, 287 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия черных сланцев. Л., Наука, 1988, 272 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Соотношения изотопов углерода в стратиферии и биосфере: четыре сценария // Биосфера, 2010, т. 2, № 2, с. 231—246.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар, Геопринт, 2011, 742 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия марганца. Сыктывкар, Геопринт, 2014, 540 с.
- Berner R.A.** Principles of chemical sedimentology. New York, McGraw-Hill, 1971, 256 p.
- Berner R.A.** Early diagenesis: a theoretical approach. Princeton Univ. Press, 1980, 241 p., doi: [10.2307/j.ctvx8b6p2](https://doi.org/10.2307/j.ctvx8b6p2).
- Cole J.A., Brown C.M.** Nitrite reduction to ammonia by fermentative bacteria: A short circuit in the biological nitrogen cycle // FEMS Microbiol. Lett., 1980, v. 7, p. 65—72, doi: [10.1016/S0378-1097\(80\)80001-2](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(80)80001-2).
- Emerson S.** Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters // Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 925—934, doi: [10.1016/0016-7037\(76\)90141-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90141-1).
- Emerson S., Hedges J.** Sediment diagenesis and benthic flux // Treatise on geochemistry, 2003, v. 6, p. 293—319, doi: [10.1016/B0-08-043751-6/06112-0](https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06112-0).
- Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E.** Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York, Plenum Press, 1981, 235 p.
- Griffith E.M., Paytan A.** Barite in the ocean — occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // Sedimentology, 2012, v. 59, p. 1817—1835, doi: [10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x).
- Klemt E., Kaminski S., Miller R., Zibold G., Astner M., Burger M., Schmid E.** Normierung von Extraktionsexperimenten zur Bestimmung der Bindung von Radiocaesium an Sedimente des Luganersees // Umweltradioaktivität und Strahlendosen in der Schweiz. Bundesamt für Gesundheit, 2000, v. 4.4, p. 1—5.
- Kostrova S.S., Meyer H., Chaplignin B., Kossler A., Bezrukova E.V., Tarasov P.E.** Holocene oxygen isotope record of diatoms from Lake Kotokel (southern Siberia, Russia) and its palaeoclimatic implications // Quat. Int., 2013, v. 290/291, p. 21—34, doi: [10.1016/j.quaint.2012.05.011](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.05.011).
- Krивonogov S.K., Takahara H., Yamamuro M., Preis Yu.I., Khazina I.V., Khazin L.B., Kuzmin Ya.V., Safonova I.Yu., Ignatova N.V.** Regional to local environmental changes in southern Western Siberia: Evidence from biotic records of mid to late Holocene sediments of Lake Beloye // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2012, v. 331—332, p. 177—193, doi: [10.1016/j.palaeo.2011.09.013](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.09.013).
- Krивonogov S.K., Zhdanova A.N., Solotchin P.A., Kazansky A.Yu., Chegis V.V., Liu Z., Song M., Zhilich S.V., Rudaya N.A., Cao X., Palagushkina O.V., Nazarova L.B., Syrykh L.S.** The Holocene environmental changes revealed from the sediments of the Yarkov sub-basin of Lake Chany, south-western Siberia // Geosci. Front., 2023, v. 14, p. 101518, doi: [10.1016/j.gsf.2022.101518](https://doi.org/10.1016/j.gsf.2022.101518).
- Lambers H., Chapin F.S., Pons T.L.** Plant physiological ecology (2nd ed.). Springer, 2008, 605 p.
- Leonova G.A., Maltsev A.E., Melenevsky V.N., Krивonogov S.K., Kondratyeva L.M., Bobrov V.A., Suslova M.Yu.** Diagenetic transformation of organic matter in sapropel sediments of small lakes (southern West Siberia and eastern Transbaikalia) // Quat. Int., 2019, v. 524, p. 40—47, doi: [10.1016/j.quaint.2019.03.011](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.011).

Morford J.L., Emerson S.R., Breckel E.J., Kim S.H. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, p. 5021—5032, doi: [10.1016/j.gca.2005.05.015](https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.015).

Riedinger N., Kasten S., Gröger J., Franke C., Pfeifer K. Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 241, p. 876—887, doi: [10.1016/j.epsl.2005.10.032](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.10.032).

Robinson D. $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle // *Trends Ecol. Evol.*, 2001, v. 16, p. 153—162, doi: [10.1016/S0169-5347\(00\)02098-X](https://doi.org/10.1016/S0169-5347(00)02098-X).

Scholtysik G., Dellwig O., Roeser P., Arz H.W., Casper P., Herzog C., Goldhammer T., Hupfer M. Geochemical focusing and sequestration of manganese during eutrophication of Lake Stechlin (NE Germany) // *Biogeochemistry*, 2020, v. 151, p. 313—334, doi: [10.1007/s10533-020-00729-9](https://doi.org/10.1007/s10533-020-00729-9).

Tarasov P.E., Bezrukova E.V., Krivonogov S.K. Late Glacial and Holocene changes in vegetation cover and climate in southern Siberia derived from a 15 kyr long pollen record from Lake Kotokel // *Clim. Past Discuss.*, 2009, v. 5, p. 127—151, doi: [10.5194/cpd-5-127-2009](https://doi.org/10.5194/cpd-5-127-2009).

Trudinger P.A., Lambert I.B., Skyring G.W. Biogenic sulfide ores; A feasibility study // *Econ. Geol.*, 1972, v. 67 (8), p. 1114—1127, doi: [10.2113/gsecongeo.67.8.1114](https://doi.org/10.2113/gsecongeo.67.8.1114).

Vanderborcht J., Wollas R., Bitten G. Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2. Nitrogen diagenesis // *Limnol. Oceanogr.*, 1977, v. 22, p. 794—803, doi: [10.4319/lo.1977.22.5.0794](https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.5.0794).

Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 1217—1232, doi: [10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).