

ГЕОХИМИЯ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА БОЛОТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ГОЛОЦЕНОВОГО РАЗРЕЗА ТОРФЯНИКА ДУЛИХА (Восточное Прибайкалье)

Г.А. Леонова¹, А.Е. Мальцев¹, Т.С. Айсуева², В.А. Бобров¹, В.Н. Меленевский³,
В.А. Бычинский², Л.В. Мирошниченко¹

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

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

³Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

Детально исследованы два керна болотных отложений торфяника Дулиха мощностью 4.0 и 5.2 м. Выявлен восстановительный тип диагенеза. Установлено, что распад органического вещества болотных отложений начинается уже в верхних интервалах разреза на самых ранних стадиях диагенеза. Микробиологические исследования выявили в торфянике высокую численность органотрофных, аммонифицирующих, нитрифицирующих, фосфатмобилизирующих микроорганизмов, присутствие Fe-Ох, Mn-Ох микроорганизмов и почти полное отсутствие сульфатредуцирующих бактерий (за исключением нижних интервалов торфяного разреза). Процессы круговорота азота, фосфора, а также углерода проходят более активно, чем серы. Установлено изменение химического состава болотных вод в процессе диагенеза. Выявлен рост концентраций HCO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- и $\text{C}_{\text{орг}}$ по разрезу торфяника, что является следствием деструкции органического вещества, в результате которой в болотные воды переходят наиболее подвижные и лабильные компоненты. Результаты физико-химического моделирования показывают, что высокое содержание органического вещества приводит к существенному изменению химического состава болотных вод. Обогащение болотных вод Cu, Zn, Sr, Ba, As, Si, Al и Pb указывает на диагенетическое преобразование материала болотных отложений. Смена окислительных условий на восстановительные в толще торфяной залежи приводит к восстановлению окисленных формы Fe (III), Mn (IV) до подвижных форм Fe (II), Mn (II) и их дальнейшей миграции в болотную воду из твердой фазы отложений. С глубиной в торфе начинают доминировать восстановленные формы S (II), что указывает на усиление восстановительных условий среды. Выявлено падение концентраций SO_4^{2-} в минеральных отложениях, подстилающих торф, что маркирует начало процесса сульфатредукции. Однако в болотных отложениях данный процесс идет очень вяло вследствие кислых условий среды и меньшей степени преобразования органического вещества.

Верхнее болото, диагенез, болотные воды, геохимические индикаторы диагенеза, аутигенное минералообразование, органическое вещество, торф

GEOCHEMISTRY OF EARLY DIAGENESIS OF BOG DEPOSITS BY THE EXAMPLE OF THE HOLOCENE SECTION OF THE DULIKHA PEAT BOG (eastern Baikal region)

G.A. Leonova, A.E. Maltsev, T.S. Aisueva, V.A. Bobrov, V.N. Melenevskii,
V.A. Bychinskii, L.V. Miroshnichenko

Two cores of the Dulikha peat bog deposits, 4.0 and 5.2 m thick, were studied in detail. The reduction type of diagenesis has been established. Decomposition of the organic matter of the bog deposits begins already in the upper intervals of the section at the earliest stages of diagenesis. Microbiological studies of the peat bog revealed numerous organotrophic, ammonifying, nitrifying, and phosphate-mobilizing microorganisms as well as Fe-Ox and Mn-Ox microorganisms and showed the almost complete absence of sulfate-reducing bacteria (except for the lower intervals of the peat section). The processes of the nitrogen, phosphorus, and carbon cycles are more active than the sulfur cycle processes. The chemical composition of the bog water changes during diagenesis. The contents of HCO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_3^- , and TOC (Total organic carbon) increase in the peat bog section, which is the result of the destruction of organic matter, leading to the transition of the most mobile and labile components into the bog water. The results of physicochemical modeling show that the high content of organic matter significantly changes the chemical composition of the bog water. The enrichment of the latter in Cu, Zn, Sr, Ba, As, Si, Al, and Pb indicates a diagenetic transformation of the bog deposits. A change of oxidizing conditions by reducing ones in the peat bog leads to the reduction of oxidized Fe (III) and Mn (IV) forms to mobile Fe (II) and Mn (II) forms and their subsequent migration from the solid phase of deposits into the bog water. With depth, the reduced S (II) forms become predominant in the peat, which indicates more reducing

environmental conditions. The concentration of SO_4^{2-} decreases in the pore water of the peat-underlying mineral deposits, which marks the beginning of sulfate reduction. This process, however, is very slow in the bog deposits because of the acid environmental conditions and the lower degree of transformation of organic matter.

High-moor bog, diagenesis, bog water, geochemical indicators of diagenesis, authigenic mineral formation, organic matter, peat

ВВЕДЕНИЕ

Строение торфяной залежи отражает временные аспекты многих процессов на протяжении длительного временного интервала (голоцена). Биогеохимическая миграция химических элементов позволяет рассматривать особенности их распределения за всю историю формирования болотного массива [Ефремова и др., 2003]. Распределение химических элементов по глубине торфяной залежи является важной характеристикой процессов формирования, эволюции и деградации болот [Савичев и др., 2019]. Значительный интерес представляют исследования аккумуляции химических элементов в болотах и механизмы аутигенного минералообразования. Хотя изучение торфяных залежей весьма актуально как в практическом, так и теоретическом аспектах, данные о геохимии торфяников Сибири по полным голоценовым разрезам весьма ограничены. Они касаются, прежде всего, определения общего содержания битуминозных компонентов торфа [Архипов и др., 2008], изучения веществ гуминовой природы [Савельева и др., 2010], геохимии болотных вод [Шварцев и др., 2012], а также геохимии отдельных химических элементов [Савичев, Шмаков, 2012; Веретенникова, 2013; Савичев и др., 2019; и др.]. Вместе с тем комплексных исследований геохимии раннего диагенеза болотных отложений Восточной Сибири не проводилось, вследствие чего протекающие по глубине разрезов торфяных залежей биогеохимические процессы остаются изучены недостаточно полно.

Раннедиагенетические изменения болотных отложений контролируются окислительно-восстановительными процессами, которые проявляются, в первую очередь: 1) в перераспределении химических элементов по глубине разреза торфяника; 2) в изменении и превращении форм нахождения химических элементов минеральной части торфов; 3) в изменении (трансформации) состава болотных вод. Все перечисленные изменения минеральной составляющей в разрезах торфяников происходят за счет энергии процессов бактериального разложения органического вещества. Деструкция органического вещества в поверхностном кислородонасыщенном слое торфа протекает с образованием CO_2 преимущественно в аэробных условиях. В толще торфяной залежи, где кислорода нет, процессы минерализации органического вещества протекают в анаэробных условиях, важнейшими из которых являются: метанообразование, денитрификация, разложение аминокислот, восстановление марганца, железа и др.

На восточном побережье оз. Байкал широко развиты природные болотные комплексы (евтрофные, мезотрофные и олиготрофные), расположенные на типичных конечно-моренных валах, каких много в устьях троговых долин, спускающихся к Байкалу с окружающих хребтов [Ляхова, Косович, 1990; Намсараев и др., 2009]. Олиготрофные торфяники, расположенные на междуречьях, являются наиболее перспективными для исследования процессов диагенеза болотных отложений юго-восточного побережья оз. Байкал, в том числе и болотный массив Дулиха. Нашими предшественниками [Безрукова и др., 2000; Krivonogov, Takahara, 2003; Krivonogov et al., 2004] получена детальная летопись позднелепесточной и голоценовой истории юго-восточного побережья оз. Байкал по результатам палинологического анализа и определения ботанического состава болотных отложений скважины Дулиха. Однако детальные биогеохимические исследования диагенеза болотных отложений Восточного Прибайкалья не проводились.

С учетом этого, в течение более десяти лет авторами проводятся комплексные геохимические исследования болот Прибайкалья. Нами исследован разрез монолита (50 см) торфяника Дулиха по распределению в нем химических элементов, естественных (^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{238}U , ^{40}K) и техногенных (^{137}Cs , ^{241}Am) радиоизотопов [Бобров и др., 2019]. Также были проведены геохимические исследования по распределению ряда химических элементов в разрезах торфяника Дулиха (4.0 и 5.2 м) и болотных водах [Леорова и др., 2017; Мальцев и др., 2019]. Однако глубокого обобщения полученных данных, которые бы позволили представить полную картину геохимии раннего диагенеза торфяных отложений, нами не было достигнуто, что и стало целью данной работы.

Для ее решения в ходе исследования нами были поставлены следующие задачи:

1) детально изучить строение полных разрезов торфяных залежей, что позволит судить об условиях торфообразования за весь исторический период голоцена;

2) исследовать распределение по глубине разрезов микроэлементов, биогенных элементов (C, H, N, S), показателей отношения $C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$ и физиологических групп микроорганизмов, что даст представление о различии вещественного состава стратифицированных слоев торфяников, деструкции органического вещества в раннем диагенезе и механизмах аутигенного минералообразования;

3) установить изменение химического состава болотных вод по глубине разреза торфяника, что позволит выявить механизмы перераспределения химических элементов между твердой и жидкой фазами торфяников.

Таким образом, исследование геохимии раннего диагенеза по полным голоценовым разрезам болота Дулиха позволит внести существенный вклад в понимание процессов континентального диагенеза органогенных отложений.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Болото Дулиха расположено на Танхойской равнине, на юго-восточном побережье Байкала. Равнина ограничена береговой линией озера с севера и хр. Хамар-Дабан с юга. Равнина представляет собой часть дна Байкальской впадины, тектоническое движение которой связано с поднятием хр. Хамар-Дабан [Иметхенов, 1987; Mats, 1992; Мац и др., 2001]. В основном равнина сложена слабодислоцированными палеогеновыми и неогеновыми отложениями, объединенными в танхойскую свиту. Четвертичные отложения распространены в меньшей степени. Более определенно распознаются геологические образования позднего плейстоцена. Отложения этого возраста представлены конечными моренами первого позднеплейстоценового оледенения, расположенными на равнине напротив крупных троговых долин хр. Хамар-Дабан. В голоцене на Танхойской равнине преобладали следующие процессы седиментации: заболачивание междуречных пространств, речная деятельность и формирование низких террас оз. Байкал [Безрукова и др., 2000, 2005; Krivonogov, 2009]. Согласно [Krivonogov et al., 2004], время начала торфонакопления болота Дулиха оценивается в 11.2 тыс. л. н. (11110 ± 120 л.н.) и отражает раннее, предголоценовое начало заболачивания равнины.

В 2011 г. бурение торфяника Дулиха было проведено совместно с Институтом геохимии СО РАН тонкостенным поршневым пробоотборником с помощью бурильной установки, состоящей из вышки с грузоподъемными механизмами и бура с набором штанг. Координаты точки бурения: $51^{\circ} 29' 39''$ с.ш., $104^{\circ} 52' 46''$ в.д. Вибрационная технология бурения позволила вскрыть всю толщу торфяной залежи до подстилающих пород и получить два непрерывных керна торфа диаметром 7.5 см и длиной 4.0 м (рис. 1, а). В 2018 г. было проведено дополнительное бурение болота Дулиха в той же точке торфяным буром БТГ-1 и получен керн мощностью 5.2 м (см. рис. 1, б). В кернах бурения сразу же после их разгрузки из пробоотборника измеряли неустойчивые параметры — значения pH и Eh. Затем керны были упакованы в полиэтилен и пластиковые пеналы и в ненарушенном состоянии доставлены в Институт геологии и минералогии СО РАН. В лабораторных условиях керны были разрезаны на фрагменты через 10 и 50 см для различных видов анализов.

Строение разрезов торфяника Дулиха представлено на рис. 1. Мощность торфяной залежи составляет от 390 см (керн 2011 г. бурения) до 500 см (керн 2018 г. бурения). Ниже залегают органоминеральные отложения мощностью 10—20 см, которые подстилают лессовидные суглинки. Самые верхние интервалы (0—10 см) представлены почти неразложившимся торфом с большим количеством растительных остатков (осок) и сфагнового мха. Верхний интервал торфяников (10—124 см и 10—200 см соответственно) представлен слаборазложившимся торфом (степень разложения менее 20 %) с большим количеством сфагнового мха. В кернах 2011 г. в верхнем интервале установлен небольшой прослой торфа (50—79 см), в котором содержание осок преобладает над сфагновым мхом (см. рис. 1, а). Ниже залегает интервал более темного разложившегося торфа разной мощности: от 100 см (керн 2018 г.) до 172 см (керн 2011 г.). Самые нижние интервалы представлены сильноразложившимся торфом (степень разложения более 50 %) темно-шоколадного цвета мощностью от 71 см (2011 г.) до 180 см (2018 г.).

Авторами данной работы изучение ботанического состава торфа не проводилось. В работах Е.В. Безруковой с соавторами [2000, 2005] приводится ботанический состав торфяника Дулиха по данным спорово-пыльцевого анализа. Торфяная залежь болота Дулиха на всем протяжении представлена остатками эвтрофных и мезотрофных растений: мхи, папоротникообразные, плаунообразные, голосеменные и покрытосеменные. Представители рода *Carex* (осоки) доминируют в торфе: среднее содержание остатков осок по всем горизонтам залежи составляет 40—50 %. Во всех торфяных слоях значительно содержание *Scheuchzeria palustris* L. (шейцерия), которое составляет в среднем 20—30 % [Безрукова и др., 2000, 2005]. В работе [Безрукова и др., 2000] отмечается слабое изменение болотного биоценоза в течение всего времени накопления торфа, т. е. отсутствие значительных изменений локальной растительности. Согласно [Безрукова и др., 2000], вскрытый торфяник, за исключением его нижних горизонтов, относится к торфам переходного типа, нижний слой торфа — к низинному типу.

Зольность основного интервала торфяника Дулиха (0—310 см) для керна 2011 г. бурения (мощностью 400 см) составляет 5.2—9.6 %, с дальнейшим увеличением вниз по разрезу (310—380 см) до 11.1—15.4 % (см. рис. 1, а). Самый нижний интервал торфа (380—390 см) характеризуется резким ростом зольности до 27.7 %. Зольность основного интервала разреза (0—350 см) для керна 2018 г. бурения (мощностью 520 см) торфяника Дулиха невелика и составляет 3.6—5.0 % с дальнейшим незначитель-

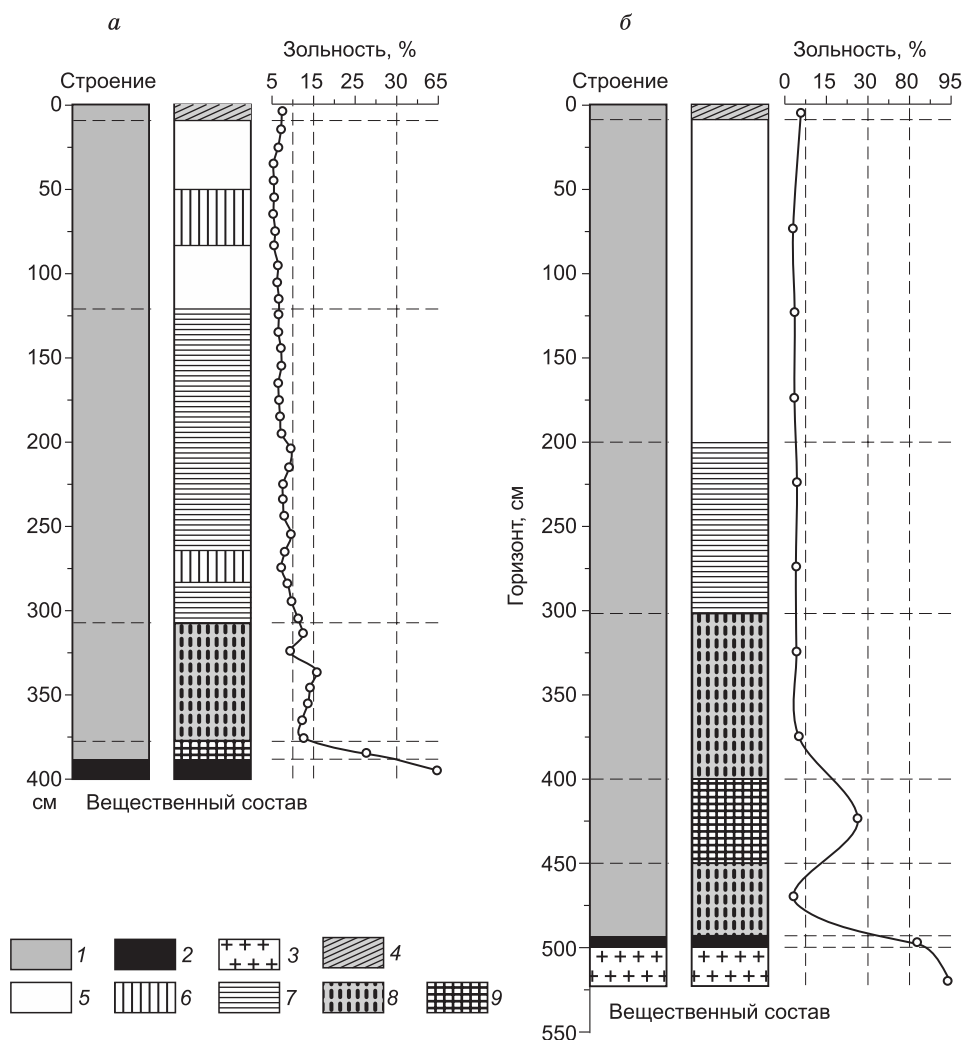


Рис. 1. Стратиграфия кернов бурения торфяника Дулиха:

a — керн бурения 2011 г., *б* — керн бурения 2018 г. Строение разреза: 1 — торф, 2 — органоминеральные отложения (ОМО), 3 — подстилающие породы (лессы). Вещественный состав разреза: 4 — почти неразложившийся торф с большим количеством растительных остатков (осок) и сфагнового мха, 5 — слаборазложившийся торф (степень разложения менее 20 %) с большим количеством сфагнового мха, 6 — торф с низким содержанием сфагнового мха и преобладанием осок, 7 — разложившийся сфагновый торф, 8 — сильноразложившийся сфагновый торф (степень разложения более 50 %), 9 — переходный, высокозольный интервал торфа.

ным увеличением вниз по разрезу (350—500 см) до 5.4—5.6 % (см. рис. 1, *б*). Можно выделить резкий рост зольности в нижнем интервале торфа 400—450 см до 26.8 %, а также незначительный рост зольности в самых верхних 30 см торфа до 6.4 %.

Болотную воду из шурфа верхних 50 см керна торфяника (2018 г. бурения) на гидрохимический анализ отбирали на месте в пластиковые 1.5-литровые бутылки и не консервировали. Сразу после отбора в пробах воды проводили измерение pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh). Воду на микроэлементы отбирали в полиэтиленовые контейнеры и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты (особо чистая) из расчета 4 мл кислоты на 1 л раствора [Руководство..., 1983]. Болотную воду из разреза керна получали в лабораторных условиях из 50-сантиметровых фрагментов торфа путем отжима в пресс-форме диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса в герметичные пробирки, чтобы ограничить доступ кислорода.

Гидрохимический анализ (определение HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , растворенного O_2 , БПК₅, ХПК) болотных вод был проведен комплексом общепринятых методик [Количественный..., 2004, 2005; Массовая концентрация..., 2006] в лаборатории контроля качества природных и сточных вод Федерального государственного учреждения «ВерхнеОбьрегионводхоз». Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в болотных водах и образцах торфа 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 болотных водах применен программный комплекс «Селектор-С». Расчет форм нахождения был проведен в Институте геохимии СО РАН согласно методике [Карпов, 1981; Чудненко, 2010]. Алгоритм программного комплекса «Селектор-С» основан на методе минимизации свободной энергии Гиббса гетерогенной системы. Теоретические основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс.

В ЦКП МИИ ИГМ СО РАН методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в торфе определены концентрации Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ba, Sr, Zn, Co, Ni, Cu, Pb, Cr, V, Li, Cd, Sb, Be. При определении Hg применена методика «холодного пара» с амальгамацией на золотом сорбенте. Элементный анализ органического вещества (C, H, N, S) в образцах торфа 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 торфа были определены по стандартной методике [Определение..., 2015] в Институте катализа СО РАН. Для определения зольности торфа проведено озоление образцов при $T = +450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи.

Микробиологические исследования (определение численности и послойного распределения по разрезам торфяника основных физиологических групп микроорганизмов) проведены в Лимнологическом институте СО РАН. Использована стандартная методика и ее модифицированные версии посева проб суспензий торфа из кернов и подсчет колоний аэробных и анаэробных бактерий [Намсараев, Земская, 2000].

Пиролитический метод в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) применен для исследования трансформации органического вещества торфа на ранних этапах диагенеза в ненарушенных кернах торфяника. Пиролиз проводили в Институте нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН на анализаторе SR Analyzer, Humble Instruments согласно подходу [Тиссо, Вельте, 1981; Меленевский и др., 2011]. Суть метода заключается в программируемом нагреве анализируемого образца в контролируемой атмосфере. На первом этапе нагрев осуществляется в атмосфере гелия с последующим определением выделившегося углеводорода (УВ), на втором этапе остаток образца (после первого нагрева) окисляется в атмосфере кислорода с определением CO_2 и расчетом общего количества органического углерода (ТОС), водородного (HI) и кислородного (OI) индексов. Водородный индекс (HI — hydrogen index) является отношением количества органических соединений S_2 на содержание органического углерода (ТОС) в образце (мг УВ/кг ТОС). Кислородный индекс (OI — oxygen index) показывает количество CO_2 (пик S_3) относительно органического углерода (мг CO_2 /г ТОС).

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии исследован минеральный состав образцов торфа в разрезах торфяников на дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_α) в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН. Рентгенофлуоресцентным анализом по общепринятой методике [Унифицированные..., 1979] определены основные породообразующие оксиды в образцах торфа, методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) проведено исследование образцов торфа в Институте геохимии СО РАН.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава образцов торфа с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН. Применяли различные режимы детектирования: режим вторичных электронов, позволяющий получить данные о морфологии рельефа; режим отраженных электронов или режим фазового контраста, который дает возможность получить картину распределения электронной плотности в исследуемой пробе; режим характеристического рентгеновского излучения, позволяющий провести рентгеноспектральный микроанализ и получить данные по элементному составу образца [Goldstein et al., 1981].

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Распределение основных биогенных элементов. Согласно [Gentsch et al., 2015], содержание азота, углерода и серы в торфе отражает изменение органического вещества (ОВ) при торфообразовании. На рисунке 2 представлено распределение по разрезу торфяника Дулиха основных биогенных элементов: (C, H, N)_{орг} и S, P. Самые верхние 10 см торфа характеризуются более низкими содержаниями (C, H, N)_{орг}, что, как мы считаем [Бобров и др., 2019], связано с разубоживанием торфа терригенным материалом, который активно поступает на поверхность торфяника с атмосферными выпадениями (пыль). Этот же интервал характеризуется резким ростом валовых значений S (0.16 %) и особенно P (0.15 %), что может быть также следствием увеличения доли терригенной компоненты в материале торфа, которое подтверждается незначительным ростом зольности (см. рис. 2). Ниже по разрезу торфяника (50—

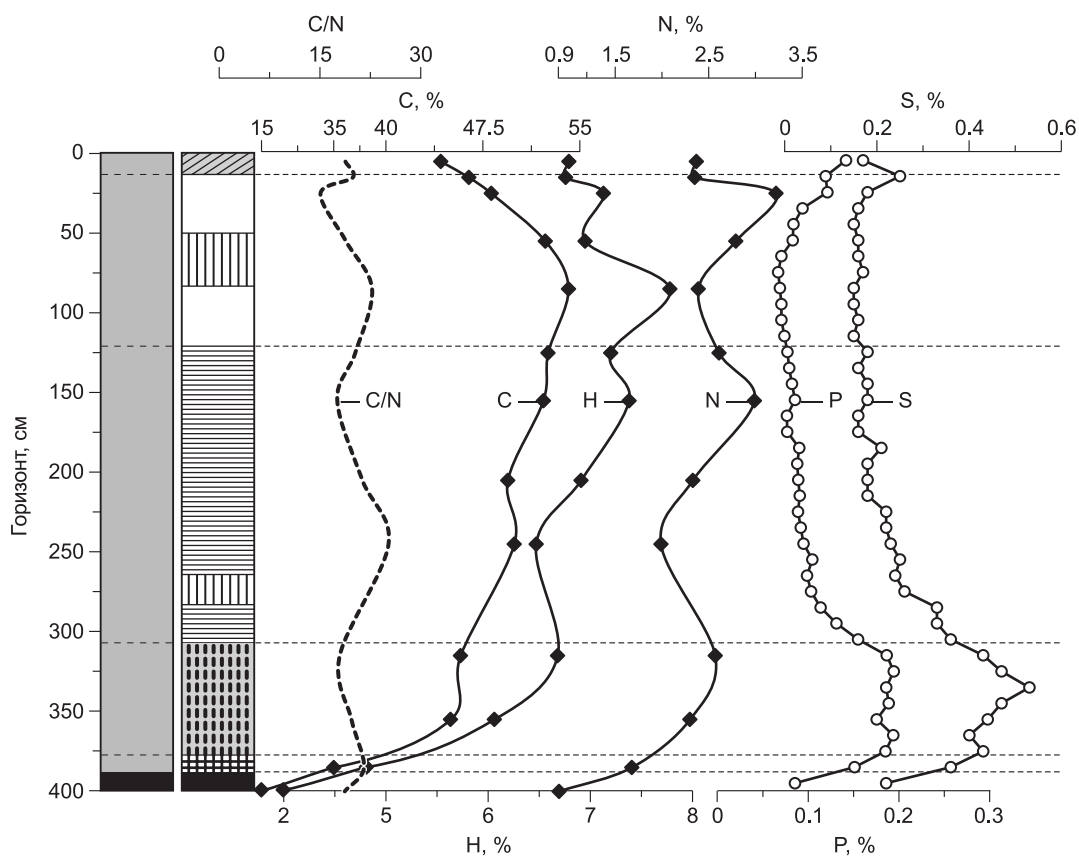


Рис. 2. Распределение по разрезу торфяника Дулиха (кern бурения 2011 г.) органического углерода ($C_{\text{орг}}$), органических H, N и отношения C/N, а также валовых значений S, P.

Данные по C, H, N получены на автоматическом CHNS-анализаторе (аналитик к.х.н. В.Д. Тихова, НИОХ СО РАН), результаты по S, P получены неdestructивным рентгенофлуоресцентным анализом (аналитик Т.С. Айсуева, ИГХ СО РАН). Усл. обозн. см. на рис. 1.

150 см) отмечается резкое увеличение содержаний $C_{\text{орг}}$ с 44.25 до 54.12 % с дальнейшим трендом на уменьшение содержаний с глубиной (150—350 см) до 36.01—49.43 %. Такое снижение значений $C_{\text{орг}}$ может быть следствием деструкции ОВ торфа в диагенезе согласно [Геохимия..., 1980].

Кривая H и N вниз по разрезу торфяника имеет менее выдержанный характер распределения, чем распределение $C_{\text{орг}}$ — это связано, по-видимому, с тем, что данные элементы «лучше» маркируют смену ботанического состава торфяника. К нижним интервалам торфа (350—385 см) отмечается тренд на резкое снижение концентраций всех биогенных элементов (C, H, N) $_{\text{орг}}$. Эти интервалы характеризуются очень сильным разложением материала торфа. В отличие от C, H и N, распределение P и S по разрезу торфяника имеет довольно выдержанные значения на уровне 0.07—0.09 и 0.14—0.16 % соответственно, с заметным ростом в нижних (310—390 см) высокозольных интервалах торфа, которые характеризуются резким ростом содержаний S с 0.20 до 0.36—0.39 % и P с 0.09 до 0.15—0.21 % (см. рис. 2). Органо-минеральные отложения (385—400 см) характеризуются резким падением содержаний всех элементов: C до 16.71, H — 2.12, N — 0.90, S — 0.26, P — 0.08 %.

Генезис органического вещества. Распределение отношения C/N по разрезам озерно-болотных отложений является широко используемым органогеохимическим маркером источников поступления и генезиса современного и захороненного органического вещества [Ветров и др., 2008; Меленевский и др., 2011; Беляев, 2015; Леонова и др., 2019]. Отношение C/N косвенно (из-за неопределенности степени диагенетической трансформации ОВ) подтверждает генетическую связь ОВ отложений с исходным органическим материалом либо автохтонным — планктон и макрофиты ($C/N = 6—7$), либо аллохтонным — наземная и полупогруженная растительность ($C/N = 12—40$) [Ветров и др., 2008]. Установлено, что отношение C/N в торфянике Дулиха изменяется по разрезу от 17.9 до 25.1 (см. рис. 2), а среднее значение C/N составляет 19.9. Это указывает на то, что в разрезе торфяника Дулиха присутствует в большом количестве ОВ аллохтонного происхождения, представленное преимущественно высшей наземной растительностью (осоки, сфагновые мхи). Полученные нами значения отношения C/N в разрезе

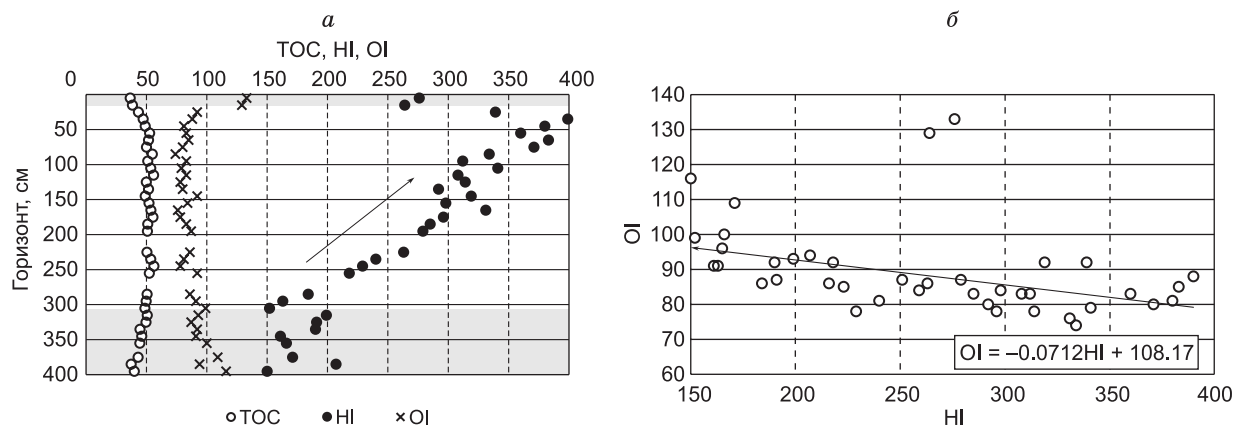


Рис. 3. Пиролитическая характеристика изученного разреза торфяника Дулиха.

a — ТОС — общий органический углерод (мас. %), НІ — водородный индекс (мг УВ/г ТОС), ОІ — кислородный индекс (мг О₂/г ТОС); *б* — зависимость для исследованных образцов торфа кислородного индекса (ОІ) от водородного индекса (НІ).

торфяника Дулиха сходны со значениями C/N осоково-сфагнового типа торфяников Западной Сибири (C/N = 21.0–21.6) согласно [Архипов, Маслов, 1998].

Характер распределения кривой отношения C/N имеет некое подобие «синусоиды» — в ней четко выделяются максимумы и минимумы. Так, максимальные значения отношения C/N отмечаются в интервалах 80–90 см (C/N = 22.6), 240–250 см (C/N = 25.1) и 380–390 см (C/N = 21.4 %), а минимальные значения C/N характерны для интервалов 20–30 см (C/N = 15.0), 150–160 см (C/N = 17.5) и 310–320 см (C/N = 17.8 %). Минимальные значения отношения C/N могут свидетельствовать о присутствии в материале торфа древесно-травяной растительности [Архипов, Маслов, 1998].

Основные закономерности превращения органического вещества в диагенезе. Измерения значений окислительно-восстановительного потенциала Eh показали, что диагенетические процессы преобразования органического вещества в болотном массиве Дулиха происходят в анаэробных условиях. Только самые верхние интервалы отложений характеризуются окислительными условиями среды. На рисунке 3 показан расчет общего количества органического углерода (ТОС), водородного (НІ) и кислородного (ОІ) индексов. Значения НІ и ОІ определяют качество

(тип) ОВ. Вызывает интерес тренд изменения НІ, ТОС, ОІ от глубины: практически при постоянстве ТОС и ОІ происходит почти четырехкратное уменьшение НІ, т. е. окисление ОВ торфа. Поскольку в раннем диагенезе изменение химического состава ОВ в соответствии с общепринятым мнением [Контарович, 1976; Tissot, Welte, 1978] возможно за счет бактериальной деятельности и изменения состава первичных продуцентов, то в качестве наиболее вероятной причины установленного факта можно остановиться на втором факторе. Постоянство в распределении НІ характерно для интервала 400–300 см, а резкое уменьшение НІ наблюдается в интервале 0–300 см, что, по-видимому, маркирует смену низинного типа торфа переходным типом торфа.

Несмотря на разный состав первичных продуцентов, органическое вещество торфа в равной степени подвергается деструкции в диагенезе. По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах болотных отложений органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается

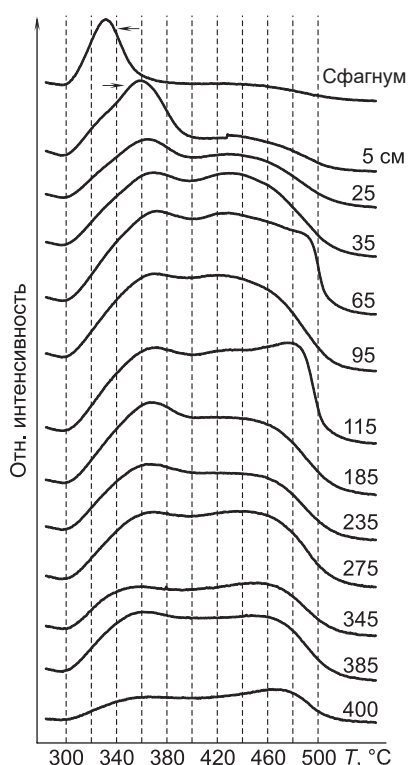


Рис. 4. Пирограммы одного из продуцентов ОВ (сфагновый мох) и образцов торфа из разных интервалов торфяника Дулиха.

Отн. интенсивность — скорость (интенсивность) выделения вещества за единицу времени при данной температуре. На графике отмечены зоны низко- (T_{low}), средне- (T_{med}) и высокотемпературных пиков (T_{high}). Стрелками на пирограммах показаны хорошо выраженные низко- и среднетемпературный пики.

по составу от одного из продуцентов ОВ — сфагнового мха (рис. 4). Анализируя формы пирограмм (хроматографические спектры продуктов пиролиза), было установлено, что они являются суперпозицией трех пиков углеводородов ($T_{\text{пик}}$): низкотемпературный пик с $T_{\text{пик}} < 300$ °С, промежуточный, представленный углеводородами, образовавшимися за счет разложения лабильного компонента ОВ, с $T_{\text{пик}} \approx 300$ —400 °С и высокотемпературный пик с $T_{\text{пик}} \approx 400$ —500 °С, характерный для зрелого ОВ (керогена). Наличие в пирограммах двух последних пиков указывает на присутствие в материале торфа углеводородных продуктов пиролиза — керогена и смолисто-асфальтеновых веществ (300—650°С). Сравнительный анализ форм пирограмм по разрезу торфяника показывает, что в составе образцов торфа отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, представленные низкотемпературными пиками, за исключением слаборазложившегося торфа из интервала 0—5 см (см. рис. 4). Присутствие данного пика в верхнем интервале торфа свидетельствует о меньшей степени преобразованности ОВ торфа в сравнении с нижележащими горизонтами. Однако распад попадающего в болотные отложения ОВ начинается уже в верхних интервалах торфа на самых ранних стадиях диагенеза.

Характер пирограмм торфа в сравнении с исследованными нами озерными сапропелями Сибири [Меленевский и др., 2011, 2015; Леонова и др., 2018, 2019; Leonova et al., 2019] показывает меньшую преобразованность ОВ в диагенезе. В отличие от пирограмм сапропелей, таковые торфов не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, «зачатков» макромолекулярной структуры керогена — это высокотемпературная ($T_{\text{пик}} > 400$ °С) часть пирограмм, соответствующая углеводородам, находящимся в биополимере в химически связанном состоянии с высокой энергией связи. Отсутствие выраженных высокотемпературных пиков свидетельствует, во-первых, об ином источнике ОВ, во-вторых, о меньшей степени деструкции захороненного органического вещества торфяника. По-видимому, «жесткая» наземная растительность, формирующая торф, состоящая преимущественно из трудногидролизующих веществ, в частности содержащая большое количество лигнина и целлюлозы [Потехин и др., 2010], требует большего времени для фоссилизации.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ДИАГЕНЕЗА

Распределение различных физиологических групп микроорганизмов по разрезу болотных отложений представлено в табл. 1. Самая высокая численность органотрофных микроорганизмов (ОМ), использующих в качестве источников энергии и углерода широкий спектр органических соединений, отмечена в среднем (250—260 см) и нижнем (450—460 см) интервалах болотных отложений и в подстилающих торф глинах. В торфе самая высокая численность аммонифицирующих бактерий (АМБ) установлена в самом верхнем интервале керна (0—10 см). Присутствие в торфе группы нитрифицирующих бактерий (НБ) наблюдается только в верхнем интервале торфа (0—30 см). Отмечается рост численности денитрифицирующих бактерий (ДНБ) вниз по разрезу торфяника. Самая высокая численность данной группы микроорганизмов установлена в интервале 350—520 см. Максимальная численность фосфатмобилизирующих бактерий (ФМБ) была установлена в верхней части торфяной залежи (0—110 см). Ниже по разрезу численность ФМБ резко падает, примерно на порядок. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий (СРБ), напротив, отмечается только в самом нижнем интервале (450—520 см) торфяника Дулиха.

В ходе исследований установлено активное участие микроорганизмов в трансформации ОВ в процессе раннего диагенеза, где под их воздействием происходит деструкция лабильных компонентов ор-

Таблица 1. Распределение численности основных физиологических групп микроорганизмов по разрезу торфяника Дулиха

Глубина, см	СРБ	Fe-Ох	Mn-Ох	ФМБ	АМБ	НБ	ДНБ 1	ДНБ 2	ОМ
	КОЕ/г					кл/г			КОЕ/г
0—10	0	13 600	6500	$248 \cdot 10^3$	$500 \cdot 10^4$	$100 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^4$	$0.01 \cdot 10^3$	$170 \cdot 10^4$
20—30	0	550	50	$21 \cdot 10^3$	$250 \cdot 10^4$	$10 \cdot 10^3$	$25 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^3$	$140 \cdot 10^4$
100—110	0	0	170	$40 \cdot 10^3$	$17 \cdot 10^4$	0	$60 \cdot 10^4$	$60 \cdot 10^3$	$110 \cdot 10^4$
250—260	0	0	0	$1.6 \cdot 10^3$	$170 \cdot 10^4$	0	$130 \cdot 10^4$	$25 \cdot 10^3$	$270 \cdot 10^4$
350—360	0	50	0	$0.7 \cdot 10^3$	$197 \cdot 10^4$	0	$250 \cdot 10^4$	$60 \cdot 10^3$	$180 \cdot 10^4$
450—460	100	0	0	$5.5 \cdot 10^3$	$277 \cdot 10^4$	0	$260 \cdot 10^4$	$38 \cdot 10^3$	$254 \cdot 10^4$
510—520	500	30	10	$2.5 \cdot 10^3$	$74 \cdot 10^4$	0	$300 \cdot 10^4$	$20 \cdot 10^3$	$350 \cdot 10^4$

Примечание. СРБ — сульфатредуцирующие бактерии, Fe-Ох — железоокисляющие бактерии, Mn-Ох — марганецокисляющие микроорганизмы, ФМБ — фосфатмобилизирующие бактерии, АМБ — аммонифицирующие бактерии, НБ — нитрифицирующие бактерии, ДНБ 1 — денитрификаторы первой стадии ($\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2$), ДНБ 2 — денитрификаторы второй стадии ($\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$), ОМ — органотрофные микроорганизмы. КОЕ/г — колониеобразующие единицы на грамм, кл/г — клеток на грамм.

ганического вещества. В этом процессе одним из ключевых аспектов является круговорот углерода, с которым тесно сопряжены циклы азота, серы, фосфора и других химических элементов. Установлено, что при трансформации захороненного ОВ важная роль принадлежит микроорганизмам, принимающим участие в цикле азота, таким как аммонифицирующие (АМБ), нитрифицирующие (НБ) и денитрифицирующие бактерии (ДНБ). Высокая численность АМБ и НБ в верхних интервалах торфа свидетельствует о присутствии азотсодержащих органических веществ, способных вовлекаться в процессы аммонификации. Согласно [Савичев и др., 2019], падение численности НБ с глубиной является следствием ухудшения аэробных условий в торфяной залежи. Рост численности ДНБ вниз по разрезу торфяника свидетельствует, что ведущую роль в круговороте азота в глубоких горизонтах торфа в анаэробных условиях начинает играть данная группа микроорганизмов, которая для завершения процессов деградации ОВ использует продукты аммонификации и нитрификации — результат жизнедеятельности АМБ и НБ при деструкции азотсодержащих органических соединений верхних интервалов торфа.

Фосфатмобилизирующие (ФМБ) микроорганизмы способны переводить минеральные соединения фосфора в растворимые формы, доступные другим организмам, в виде фосфат-анионов. Установлено, что характер распределения ФМБ по глубине разреза зависит от окислительно-восстановительных условий среды. В нижних интервалах торфяника с $E_h < 0$ затруднено микробное окисление фосфатов, поэтому численность ФМБ резко снижается по глубине разреза с 21—248 КОЕ/г·10³ (0—110 см) до 0.7—5.5 КОЕ/г·10³ (250—520 см) (см. табл. 1).

Наиболее информативным для понимания процессов диагенетического преобразования минерального вещества торфа является послойное распределение численности железоокисляющих (Fe-Ох) и марганцеокисляющих бактерий (Mn-Ох), участвующих в процессах окисления Fe²⁺ до Fe³⁺ и Mn²⁺ до Mn⁴⁺ из растворенных соединений при участии кислорода, а также сульфатредуцирующих бактерий (СРБ), участвующих в процессах восстановления SO₄²⁻ до H₂S с использованием лабильных компонентов органического вещества. Согласно [Гранина, 2008], основные факторы, влияющие на численность и распределение Fe-Ох и Mn-Ох бактерий, это окислительно-восстановительные условия среды, содержание органического вещества в отложениях, наличие растворенных форм Fe и Mn в болотных водах. Железоокисляющие и марганцеокисляющие микроорганизмы активно развиваются только в верхнем (0—30 см) интервале торфяника, где их численность составляет до 13600 и 6500 КОЕ/г осадка соответственно (см. табл. 1). Этот интервал характеризуется окислительными условиями среды ($E_h = +245$ мВ), высокими содержаниями органического вещества ($C_{орг} = 44.3$ %, $POY = 140$ мг/л), наличием растворенных форм Fe (5.2) и Mn (0.06 мг/л). Мы предполагаем, что Fe-Ох и Mn-Ох микроорганизмы играют ведущую роль в процессах окисления восстановленных форм железа и марганца в раннем диагенезе болотных отложений, что также подтверждается рядом работ [Лукашев и др., 1971; Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2014].

В распределении сульфатредуцирующих бактерий наблюдается противоположная картина — присутствие их только в самых нижних интервалах разреза, в подстилающих торфяник органо-минеральных и минеральных отложениях (см. табл. 1). Мы предполагаем, что наличие сульфатредуцирующих бактерий именно в этих интервалах торфяника может свидетельствовать о максимальной степени деструкции ОВ, так как СРБ способны использовать только низкомолекулярное органическое вещество (прежде всего ацетат, лактат, летучие жирные кислоты и пируват), прошедшее предварительную деградацию сложных органических молекул, катализируемую другими группами микроорганизмов [Trudinger et al., 1972; Геохимия..., 1980; Иванов, Каравайко, 2004; Юдович, Кетрис, 2011]. Это означает, что присутствие в болотных отложениях большого количества слабо разложившегося органического вещества в анаэробных условиях не благоприятствует развитию СРБ, которые требуют более глубокой предварительной деструкции ОВ. Именно в органо-минеральных отложениях меньшее содержание ОВ ($C_{орг} = 16.7$ %) и более длительное время захоронения способствуют максимально эффективной его «переработке» органотрофными микроорганизмами до низкомолекулярных компонентов. Кислые условия среды ($pH = 3.2—4.4$) в торфяных отложениях также не способствуют развитию СРБ. Так, например, оптимальный интервал значений pH для развития рода *Desulfovibrio* составляет 6.3—8.6 (в общих случаях СРБ развиваются в средах с pH равным 4—10) согласно [Волков, 1984]. Рост значений pH до 5.6—6.7 в органо-минеральных и минеральных отложениях может благоприятно сказываться на развитии сульфатредуцирующих микроорганизмов.

Таким образом, можно заключить, что в исследованном торфянике болотного массива Дулиха процессы круговорота азота, фосфора, а также углерода проходят более активно, чем серы. Биогеохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Однако, так как интенсивность и направленность данного процесса в разных горизонтах торфа, согласно [Сергеева, Инишева, 2008], определяются генезисом захороненного органического вещества и длительностью торфообразования, нижние горизонты торфа, с наиболее преобразованным ОВ, характеризуются максимальной активностью органотрофных микроорганизмов. Самые верхние интервалы торфа являются благоприят-

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ТОРФЯНИКА

Минеральный состав болотных отложений. Главные породообразующие минералы зольной части торфа — это слюда, кварц, плагиоклаз, бассанит, КППШ; второстепенным является хлорит, акцессорными — амфибол, иллит (рис. 5). В верхнем интервале (0—10 см) обнаружен гематит. Пирит был обнаружен только в органоминеральных отложениях и глинах, подстилающих торфяник, в интервале 390—400 и на глубине 520 см. Результаты исследования методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) показали, что в минеральном составе торфа присутствуют также альбит и карбиды. Практически во всех образцах встречаются единичные мелкие яркие частицы ограненной и полугогранной формы с высоким содержанием Fe, Ti, Ca, Ba и W. Минеральная составляющая этих частиц, возможно, представлена магнетитами, титанитами, единичными металлическими гранулами. В образцах поверхностного интервала торфяника (0—20 см) наблюдаются частицы сферической формы, состав которых выражен такими элементами, как C, O, Al, Si, Ca, Fe, P, S с различным процентным соотношением содержаний. Возможно, это могут быть алюмосиликатные спеки, связанные с пожарами (на что может указывать присутствие гематита), или какие-то вторичные минеральные образования, связанные с воздействием техногенных источников. Гематиту свойственна сезонная цикличность и связь с пожарами на ожелезненных торфяниках [Лукашев и др., 1971]. Так, согласно [Fischer, Schwertmann, 1975], гематит образуется в результате «внутренней дегидратации» агрегированного аморфного гидроксида Fe (III) (предположительно ферригидрита) в обводненных условиях при pH 6—7



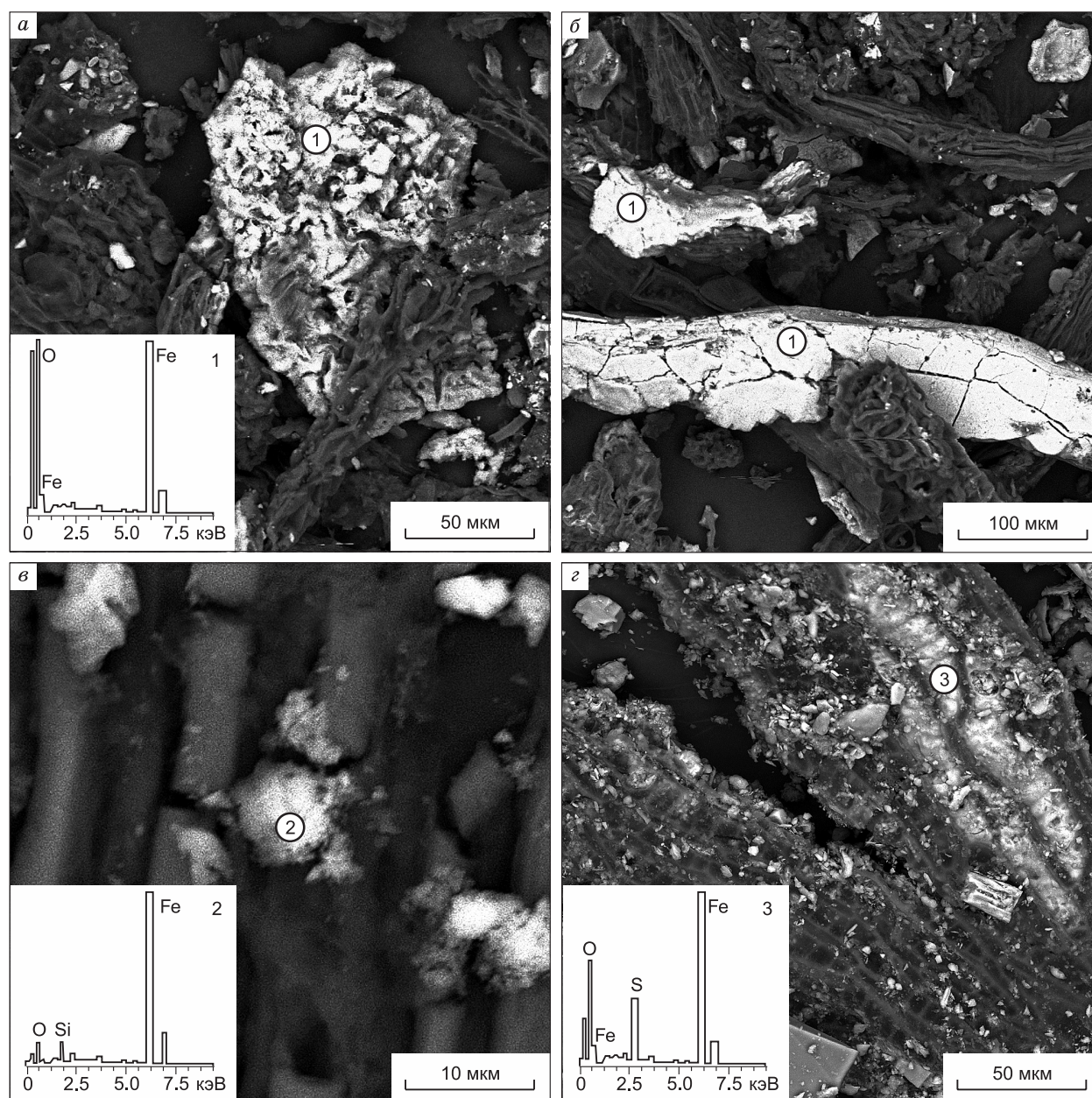


Рис. 6. Микрофотографии и энергодисперсионные спектры минералов Fe из разных интервалов керна торфяника Дулиха.

а, б — оксиды и гидроксиды Fe (1) на растительных остатках (10 и 40 см соответственно); *в* — самородное Fe (2) на растительных остатках (400 см); *з* — гидротроилит (?) $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3) в виде псевдоморфов по растительным остаткам сфагнома (520 см). Фото — электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU.

и температуре от 70 °C (оптимальная температура образования в лабораторных условиях 240 °C) в присутствии оксалата (иногда без него). Поэтому вполне вероятно образование данного минерала вследствие пожаров на торфянике Дулиха.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что верхний интервал торфяника (0—50 см) болота Дулиха содержит большое количество аутигенных частиц оксида железа в виде корок и псевдоморфов по растительным остаткам размерностью от 2 до 80 мкм (рис. 6, *а, б*). Помимо этого в этом же интервале нами были обнаружены наночастицы сульфидов железа с примесью Sb размером около 5 мкм. Мы предполагаем, что они также могут иметь аутигенную природу. В более глубоких горизонтах торфа установлено присутствие самородного Fe (см. рис. 6, *в*). Новообразованные наночастицы самородного Fe образуют хлопьевидные агрегаты размером до 15 мкм, имеющие неплотную структуру. Аморфная форма микрочастиц Fe и их ассоциация с растительными остатками торфа свиде-

Рис. 7. Распределение форм серы (мас. %) по разрезу торфяника Дулиха (кern бурения 2018 г.).

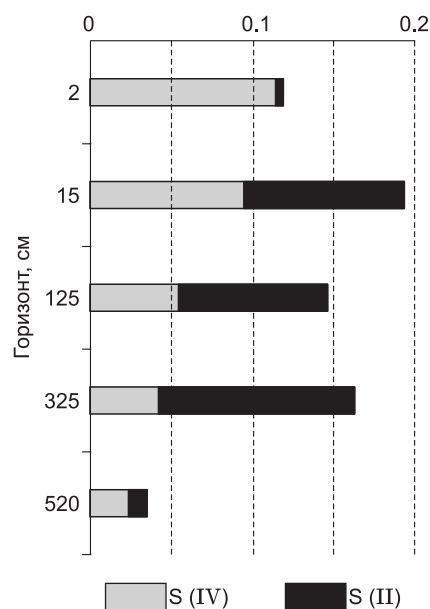
S (II) — восстановленные соединения серы (сульфидная S, H_2S и т.д.), S (IV) — сера в составе сульфатов.

тельствуют в пользу их аутигенного происхождения согласно [Рождествина, Сорокин, 2010]. В глубоких горизонтах торфяников, имеющих низкие значения водородного показателя (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh), подвижно большинство металлов, в том числе и Fe. В таких условиях (на фоне отсутствия активной сульфатредукции) вполне возможно формирование самородных форм железа.

Присутствие пирита в материале торфа не установлено по данным СЭМ, однако в нижнем горизонте торфяника (520 см) в большом количестве по растительным остаткам мхов обнаружены псевдоморфозы Fe следующего состава: S (до 3—5 мас. %) и O (до 15 мас. %) (см. рис. 6, з). Мы считаем, что псевдоморфозы Fe вполне могут быть гидротроилитом ($FeS \cdot nH_2O$). Можно предположить, что процесс формирования минералов железа в торфянике Дулиха близок к начальным стадиям диагенеза, а аутигенные оксиды, гидроксиды и сульфиды железа являются членами одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через изменение окислительно-восстановительных условий среды (Eh), значений pH в болотных водах и деятельности сульфатредуцирующих бактерий. О незавершенности процессов минералообразования в торфянике свидетельствуют такие факты, как гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов.

Формы серы. Данные по формам серы в болотных отложениях торфяника Дулиха представлены на рис. 7. В верхних, менее восстановленных интервалах торфяных отложений, преобладающей формой серы является S (IV) — сера в составе сульфатов. Однако даже в самых верхних интервалах торфа установлено присутствие небольшого количества восстановленных форм S (II), т. е. серы в составе сульфидов Fe, H_2S и др. С глубиной начинают доминировать восстановленные формы S (II). Таким образом, в торфянике Дулиха наблюдается рост восстановительных условий среды вниз по разрезу болотных отложений. В то же время аутигенные сульфидные минералы в твердой фазе торфяника не выявлены. Возможно, обнаруженная S (II) — это сера в составе сероводорода и органического вещества. Согласно [Лукашев и др., 1971], в торфах сера сульфатов, восстанавливаясь, связывается в структурах органического вещества в форме сульфидных групп (SH), поэтому даже на фоне довольно высоких (1—6 мг/л) содержаний в болотных водах растворенного железа образования аутигенных сульфидов Fe не происходит. Помимо этого большая часть растворенного железа в составе болотных вод образует комплексные соединения с органическим веществом [Шварцев и др., 2012]. По-видимому, это может делать его недоступным для дальнейшего включения в процессы бактериальной сульфатредукции. В таких условиях в болотных экосистемах, согласно [Labrenz et al., 2000], возможно образование сульфидов цинка (ZnS , сфалерит), что было установлено нами [Бобров и др., 2011] в разрезе верхового Выдринского болота (Южное Прибайкалье), расположенного в ~14 км от торфяника Дулиха.

Распределение химических элементов по глубине разреза торфяника Дулиха представлено на рис. 8. По характеру распределения кривых выделяется группа элементов, характеризующаяся хорошо выраженными максимумами содержаний в самых верхних интервалах торфяника: Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, As, Hg. Характер распределения Fe по профилю торфяной залежи определяется окислительно-восстановительными условиями среды. Увеличение содержаний Fe в верхних слоях торфа может быть отражением процессов формирования его оксидов и гидроксидов вследствие окисления восстановленных (растворенных) форм Fe (II), поступающих из нижележащих горизонтов, и выпадения их в твердую фазу осадка. Высокие значения в верхних интервалах торфа для ряда халькофильных элементов (Pb, Zn, Cd, Hg, As) связаны с антропогенной нагрузкой на экосистему болота Дулиха в XX—XXI вв. Эти элементы входят в группу воздушных мигрантов (так называемых «летучих»), характеризующих загрязненность современной атмосферы [Гавшин и др., 2003; Ходжер, 2005], и могут быть напрямую связаны с атмосферным аэрозолем, отражая время его поступления на земную поверхность. Стоит отметить довольно резкий рост содержаний As в интервале 50—70 см, что может быть следствием изменения ботанического состава торфа — преобладанием осок (*Carex*) и снижение сфагнового мха. Согласно [Василевич, 2017], осоки отличаются наибольшей избирательностью биогенного накопления As. Для Pb и Zn также характерно резкое увеличение их содержаний в высокозольных слоях торфа (380—390 см)



Для V характерны выдержанные содержания в интервале торфяника (0—220 см) на уровне 1—9 мг/кг и заметное увеличение его содержаний к нижним интервалам торфа (220—380 см) с 11 до 41 мг/кг, с дальнейшим резким увеличением в высокозольных слоях торфа и органоминеральных отложениях до 64—125 мг/кг. Довольно выдержанные значения V в интервале 0—220 см можно связать с малой подвижностью данного элемента в кислых водах гумидных ландшафтов согласно [Ефремова и др., 2003]. Увеличение содержание V по глубине разреза торфа, возможно, связано с ростом значений pH в сторону более щелочных условий среды (с 3.2 до 4.8 в торфе и 7.2 — в глине).

Стоит отметить заметное увеличение содержаний Ba и Be в интервале 315—375 см (представленных сильноразложившимся сфагновым торфом) от 107 до 247 и от 0.24 до 0.42 мг/кг соответственно. Также выявлено снижение содержаний Ba и Be в интервале 265—275 см (представленных торфом с преобладанием осок до 50 %) от 142 до 103 и от 0.18 до 0.07 мг/кг соответственно. Для Be отмечен еще один существенный рост его содержаний до 1.9 мг/кг в интервале 200—250 см. Такое распределение этих элементов по разрезу, возможно, отражает изменение вещественного состава торфа, на что косвенно указывает и распределение Br — довольно выдержанное с более высокими содержаниями (на уровне 17—22 мг/кг) в интервале 210—380 см. Такое распределение Br может свидетельствовать об изменении солевого состава болотных вод по глубине разреза. По-видимому, на этапе формирования низинного торфяника происходил рост минерализации болотных вод и содержаний Cl⁻, что приводило к накоплению Br в торфе. Самый верхний, слабо разложившийся интервал торфа (0—10 см) и самый нижний, высокозольный (380—390 см) характеризуются минимальными содержаниями Br на уровне 8—9 мг/кг.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БОЛОТНЫХ ВОД

Основной ионный состав. Химический состав болотных вод из разных горизонтов торфяника Дулиха представлен в табл. 2 и на рис. 9. Болотные воды по преобладающим ионам относятся к типично глеевым, практически не содержащим в своем составе гидрокарбонат-ионов, по щелочно-кислотным условиям они относятся к классу кислых (pH = 3.2—4.8), по величине общей минерализации (20—56 мг/л) — к семейству ультрапресных вод [Алекин, 1970; Перельман, 1982]. Наблюдается рост HCO₃⁻ с глубиной до 5.49—7.93 мг/л, при этом в верхних интервалах торфа присутствие данного аниона не установлено, что характерно для кислых болотных вод. По разрезу отмечены выдержанные концентрации SO₄²⁻ на уровне 1.8—2.9 мг/л, которые только в самом нижнем интервале падают до 0.5 мг/л вследствие процессов бактериальной сульфатредукции. Установлен существенный рост содержаний Cl⁻ в болотных водах с глубиной от 1.3 до 7.9 мг/л. Отмечен рост ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ по разрезу от 5.1 до 12.6 и от 0.9 до 2.5 мг/л соответственно. Рост содержаний Na⁺ и K⁺ выражен менее заметно и составляет 2.5—3.9 и 0.78—0.89 мг/л соответственно. При этом в болотных водах отмечается преобладание ионов Na⁺ над Mg²⁺. Выщелачивание минеральной составляющей торфяника приводит к увеличению в болотной воде нижних интервалов торфяника Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ и отчасти Na⁺. В распределении PO₄³⁻ в целом установлено увеличение содержаний с глубиной от 0.14 до 0.65 мг/л. В распределении NO₃⁻ и NH₄⁺ по разрезу отмечена тенденция к повышению концентраций с глубиной. Болотные воды торфяной залежи Дулиха содержат большое количество органических веществ (POY = 140—208 мг/л).

Таблица 2. Основные химические показатели (мг/л) болотных вод торфяника Дулиха из разных интервалов керна

Показатель	Интервал, см			
	0—10	150—175	400—425	475—500
Eh	+245	-80	-103	-147
pH	3.2	3.8	4.4	4.8
O ₂	4.76	—	0.51	0.73
POY	140	195	208	158
Alk	0	—	0.09	0.13
HCO ₃ ⁻	0	0.85	5.49	7.93
SO ₄ ²⁻	2.9	1.8	2.4	0.5
Cl ⁻	1.32	2.45	5.18	7.94
NO ₃ ⁻	0.70	4.16	13.10	13.98
NO ₂ ⁻	0.065	0.055	0.046	0.048
PO ₄ ³⁻	0.142	0.365	0.532	0.652
Ca ²⁺	5.1	6.7	6.9	12.6
Mg ²⁺	0.95	1.29	1.37	2.51
Na ⁺	2.50	2.32	2.94	3.98
K ⁺	0.78	0.63	0.69	0.89
NH ₄ ⁺	5.10	10.81	16.52	18.92
M	19.51	29.46	40.86	55.71

Примечание. POY — растворенный органический углерод, Alk — общая щелочность (HCO₃⁻ + CO₃²⁻), мг-экв/л, M — минерализация. Прочерк — нет данных. Eh — дано в мВ.

Рост содержаний Na⁺ и K⁺ выражен менее заметно и составляет 2.5—3.9 и 0.78—0.89 мг/л соответственно. При этом в болотных водах отмечается преобладание ионов Na⁺ над Mg²⁺. Выщелачивание минеральной составляющей торфяника приводит к увеличению в болотной воде нижних интервалов торфяника Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ и отчасти Na⁺. В распределении PO₄³⁻ в целом установлено увеличение содержаний с глубиной от 0.14 до 0.65 мг/л. В распределении NO₃⁻ и NH₄⁺ по разрезу отмечена тенденция к повышению концентраций с глубиной. Болотные воды торфяной залежи Дулиха содержат большое количество органических веществ (POY = 140—208 мг/л).

Трансформация химического состава болотных вод в диагенезе. Основным показателем изменения физико-химических свойств болотных отложений в диагенезе является снижение окислительно-восстановительного потенциала с глубиной (см. табл. 2), что определяет восстановительный тип диагенеза. Снижение показателя Eh до отрицательных значений является в первую очередь следствием деградации ОВ и бактериальным потребле-

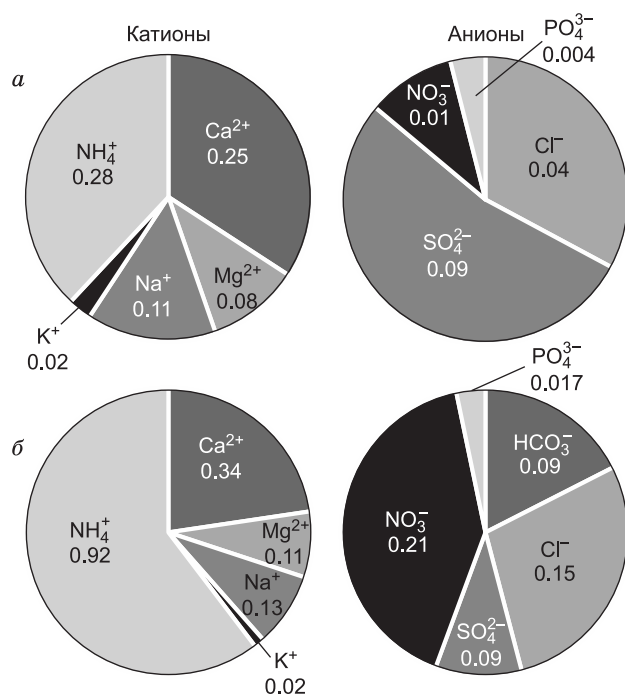


Рис. 9. Изменение основного ионного состава болотных вод с глубиной (мас. %-экв).

а — 0—10 см, б — 400—425 см.

нием кислорода. Диагенетические преобразования материала торфа приводят к существенной метаморфизации болотных вод с глубиной (см. рис. 9). Так, в составе болотных вод с глубиной увеличивается доля HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ и Ca^{2+} .

Отражением деструкции органического вещества в анаэробных условиях является увеличение содержания HCO_3^- по глубине разреза и, как следствие, метаморфизация болотных вод в диагенезе. Присутствие кислорода в верхних интервалах торфа и аэробная деструкция органического вещества повышает P_{CO_2} — это смещает карбонатное равновесие в сторону образования H_2CO_3 и определяет полное отсутствие иона HCO_3^- в составе слабоминерализованных болотных вод. Данный процесс создает кислые условия среды. Смена окислительных условий на восстановительные (приводящее к снижению P_{CO_2}) по глубине разреза на фоне роста Ca^{2+} смещает карбонат-

ное равновесие в сторону образования HCO_3^- , что определяет увеличение значений pH с глубиной. Минерализация микроорганизмами азотсодержащего органического вещества (образование NH_3) также повышает pH. Дальнейшая анаэробная деструкция органического вещества определяет рост содержания HCO_3^- в болотных водах.

Минерализация органического вещества торфа в диагенезе приводит к росту концентраций NH_4^+ и NO_3^- в болотных водах по глубине разреза. Этот процесс идет при непосредственном участии микроорганизмов. Одним из источников увеличения нитрат-иона в болотных водах верхних интервалов торфяной залежи может быть окисление аммиака при участии бактерий-нитрификаторов. Рост содержания NO_3^- вниз по разрезу торфа, возможно, является как следствием колебания уровня болотных вод, так и отражением процессов анаэробного окисления аммония при участии микроорганизмов (например, анаммокс-бактерий). Несмотря на анаэробное окисление аммония, активная минерализация органического вещества в анаэробных условиях обеспечивает рост концентраций NH_4^+ по глубине торфяника. Диссимиляционная нитрат-редукция до аммония может сохранять в болотных водах образующийся NH_4^+ на высоком уровне, преобладая над процессом денитрификации в условиях повышенного содержания $\text{C}_{\text{орг}}$.

Распределение ряда химических элементов (Al, Si, Fe, Mn, B, Sr, Ba, Hg, Pb, Cu, Zn, V, As) в болотных водах по глубине разреза торфяника Дулиха представлено на рис. 10. Характер распределения растворенных химических элементов по разрезу отражает происходящие процессы диагенетического преобразования торфа, приводящие к метаморфизации болотных вод. Эти процессы заключаются в выщелачивании ряда элементов в болотную воду из твердой фазы торфяника и/или повторное осаждение их из болотных вод. Для самого верхнего слоя торфа (0—10 см) отмечается рост в составе болотных вод содержания Fe, Pb, Hg, что является следствием растворения глинистых минералов, а также фильтрации болотных вод через массу оторфованных растений. В диагенезе при смене окислительно-восстановительных условий в процессе разложения органического вещества изменяются физико-химические свойства болотных вод, что влияет на распределение химических элементов, имеющих переменную валентность, — в первую очередь Fe и Mn. Таким образом, снижение значений Eh приводит к восстановлению окисленных форм Fe (III), Mn (IV) до подвижных Fe (II), Mn (II) и их дальнейшей миграции в болотную воду из твердой фазы торфяных отложений. Верхний интервал торфа (10—200 см) характеризуется накоплением растворенных Mn, Ba, P, Zn, Cu. Такое увеличение этих элементов возможно как вследствие деструкции органического вещества, так и в результате выщелачивания элементов из минеральной составляющей торфа. Максимальные концентрации Fe, Mn, Zn и Cu, установленные в верхних интервалах торфа, связаны с образованием комплексных соединений с органическим веществом гуминового типа, что определяет большую их вероятность накапливаться в болотных водах [Шварцев и др., 2012].

С глубиной в болотных водах отмечается закономерный рост содержания Al, Si и As. Органическое вещество играет большую роль в разрушении структур алюмосиликатных минералов и выносе алюминия согласно [Helmer et al., 1990]. В условиях повышенной кислотности торфяных залежей Al

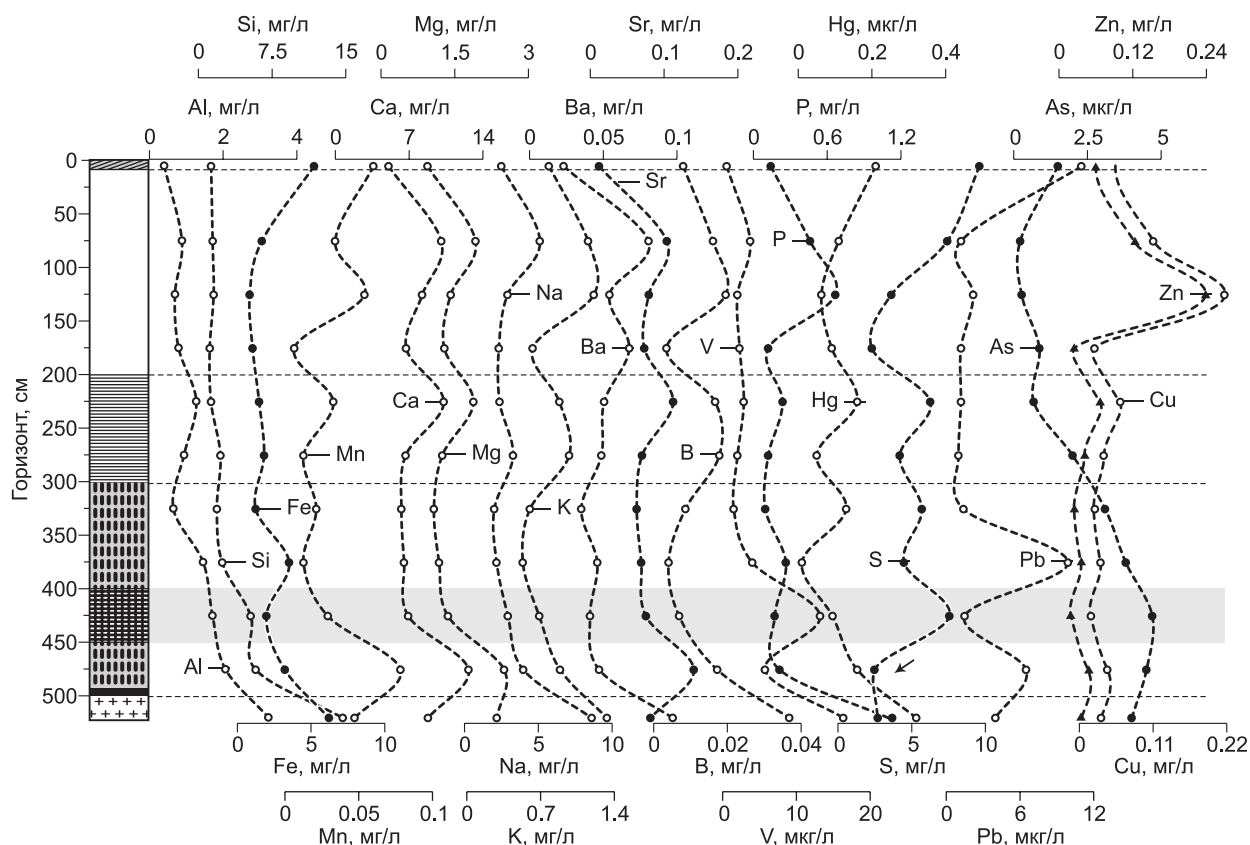


Рис. 10. Распределение химических элементов в болотных водах по разрезу торфяника Дулиха (кern бурения 2018 года).

Усл. обозн. см. на рис. 1.

становится подвижным и способен легко переходить в состав болотных вод из твердой фазы торфяников. При минерализации остатков растений и разрушении глинистых частиц на фоне роста значений pH (где Si становится подвижен) болотные воды глубоких интервалов торфяника обогащаются растворенным кремнием.

Смена ботанического состава и типа торфа оказывает влияние на распределение ряда растворенных химических элементов. Так, в интервале 200–300 см, представленного разложившимся торфом, отмечается рост концентраций B, K, частично Mn, Ca, Mg и Sr. Высокозольный интервал торфа (400–450 см) характеризуется ростом содержаний V (от 5.5 до 16 мкг/л), S (от 4.5 до 7.6 мг/л) и резким падением Pb (от 9.9 до 1.5 мкг/л). В интервале сильно разложившегося торфа (300–490 см) отмечается резкий рост концентраций As от 0.4 до 4.7 мкг/л. Отдельно выделяется самый нижний интервал торфа (450–500 см), для которого характерно значительное увеличение концентраций растворенных Ca, Mg, Sr, Mn, что может быть следствием растворения карбонатных минералов. Воды минеральных отложений, подстилающих торфяную залежь, характеризуются ростом концентраций элементов преимущественно терригенной компоненты — растворенных Al, Si, Na, K и Ba.

Стоит отметить, что в торфяниках характер изменения химического состава болотных вод по вертикальному профилю связан (помимо диагенетических преобразований) с интенсивностью водообмена. Поэтому, согласно [Савичев, 2015], на распределение растворенных химических элементов (особенно для верхних горизонтов) влияет характер колебаний уровня болотных вод, который, в свою очередь, определяется современным состоянием болота, условиями увлажнения и дренированности. Положение уровня болотных вод и амплитуда их изменения определяются положением границы доступа кислорода и обуславливают смену фильтрационных свойств, т. е. размещение биогеохимических барьеров.

Формы нахождения химических элементов в болотных водах. Результаты физико-химического моделирования компонентного состава болотных вод с использованием программного комплекса «Селектор-С» [Карпов, 1981; Чудненко, 2010] показали (табл. 3), что Ba, Ca, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Cd, Co присутствуют в виде простых ионов, Hg, B, Cu, V, Si, Sb, As существуют в виде оксидов и гид-

Таблица 3. Долевое распределение (%) химических форм элементов в болотных водах по разрезу торфяника Дулиха

Форма элемента	Болотная вода, интервал (см)					Форма элемента	Болотная вода, интервал (см)				
	0—10	10—50	150—200	400—450	450—500		0—10	10—50	150—200	400—450	450—500
Ca						Mn					
Ca ²⁺	97.87	98.60	97.82	98.20	96.95	Mn ²⁺	98.94	99.37	99.70	99.73	99.82
CaHCO ₃ ⁺	0.00	0.00	1.01	1.03	1.82	MnOH ⁺	0.13	0.13	0.00	0.06	0.11
CaCO ₃ ⁰	0.40	0.41	0.59	0.33	1.09	MnSO ₄ ⁰	0.93	0.50	0.30	0.21	0.07
CaSO ₄ ⁰	1.73	0.99	0.59	0.44	0.14	Cu					
Mg						Cu ²⁺	100.00	33.78	33.78	33.78	33.78
Mg ²⁺	96.45	96.74	97.53	97.56	96.52	CuHCO ₃ ⁺	0.00	66.22	66.22	66.22	66.22
MgHCO ₃ ⁺	1.15	1.15	1.35	1.38	2.43	Zn					
MgCO ₃ ⁰	0.22	0.27	0.00	0.24	0.78	Zn ²⁺	58.94	34.09	34.09	34.09	34.09
MgSO ₄ ⁰	2.17	1.85	1.12	0.82	0.27	ZnHCO ₃ ⁺	41.06	65.91	65.91	65.91	65.91
Na						Sr					
Na ⁺	99.91	99.93	99.93	99.85	99.76	Sr ²⁺	100.00	99.22	99.08	99.29	98.73
NaHSiO ₃ ⁰	0.00	0.00	0.03	0.12	0.24	SrHCO ₃ ⁺	0.00	0.78	0.92	0.71	1.27
K						Ba					
K ⁺	99.92	99.93	99.96	99.97	99.99	Ba ²⁺	99.98	99.59	99.52	99.63	99.34
KSO ₄ ⁰	0.08	0.07	0.04	0.03	0.01	BaHCO ₃ ⁺	0.02	0.41	0.48	0.37	0.66
C						As					
HCO ₃ ⁻	0.00	11.45	97.73	97.14	98.12	AsO ₄ ³⁻	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03
CO ₂ ⁰	28.52	23.66	1.89	2.21	1.38	HAsO ₄ ²⁻	99.98	99.98	99.98	100.00	99.97
CO ₃ ²⁻	0.00	0.00	0.38	0.65	0.50	Cd					
H ₂ CO ₃ ⁰	71.48	64.89	4.15	3.56	0.23	Cd ²⁺	100.00	100.00	99.01	98.22	97.33
N						CdCl ⁺	0.00	0.00	0.99	1.78	2.67
NO ₂ ⁻	0.54	1.31	1.31	0.78	0.78	Hg					
NO ₃ ⁻	99.46	98.69	98.69	99.22	99.22	HgO ⁰	50.85	51.95	51.94	51.67	51.77
P						Hg ²⁺	49.15	48.05	48.06	48.33	48.23
HPO ₄ ²⁻	0.00	0.00	84.70	0.00	89.60	Sb					
PO ₄ ³⁻	59.95	0.00	0.00	0.00	0.00	HSbO ₂ ⁰	53.89	52.89	52.94	56.70	59.07
H ₂ PO ₄ ⁻	40.05	100.00	15.30	100.00	10.40	Sb(OH) ₃ ⁰	46.11	47.11	47.06	43.30	40.93
Al						Co					
Al ³⁺	27.66	32.80	32.53	33.18	32.32	Co ²⁺	99.51	99.46	99.40	100.00	99.54
AlO ₂ ⁻	72.34	67.20	67.47	66.82	67.68	CoOH ⁺	0.49	0.54	0.60	0.00	0.46
Fe						V					
Fe ²⁺	59.95	87.07	95.20	88.62	93.33	HVO ₄ ²⁻	38.50	36.88	42.23	65.21	51.15
Fe(OH) ₃ ⁰	40.05	12.93	4.80	11.38	6.67	H ₂ VO ₄ ⁻	61.50	63.12	57.77	34.79	48.85
						B					
						B(OH) ₃ ⁰	94.62	97.62	97.08	98.02	96.26
						BO ₂ ⁻	5.38	2.38	2.92	1.98	3.74

роксидов, Pb, Zn в виде карбонатов. Результаты расчетов показали, что независимо от того, закрыта система или открыта по отношению к атмосфере, основными формами миграции Ca, Na, Mn, Mg, K, Sr, Ni, Co, Cd, Ba, а также хлора в болотных водах являются их простые катионные формы. Этим объясняется их равномерное распределение по исследованному профилю болотных отложений. Величины содержания остальных форм этих элементов на два, три, четыре порядка меньше. Для щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Sr) следующими по значимости являются карбонатные формы. Для таких элементов, как Cu, Zn, Pb, преобладающей химической формой являются гидрокарбонаты. Кремний, хром, мышьяк присутствуют в виде оксидов и гидроксидов, церий в виде соединения CeNO₃²⁺. Основными формами содержания S и Cl являются SO₄²⁻ и Cl⁻, однако часть серы также присутствует в форме растворенных соединений CaSO₄⁰ и MgSO₄⁰. Это показывает необходимость использования физико-химического моделирования для корректировки аналитических данных. Одной из главных форм углерода в составе болот-

ных вод является HCO_3^- , содержание которого не обнаруживает зависимости от степени взаимодействия с атмосферой. Следующим по содержанию углеродным соединением является растворенная углекислота. Верхний интервал торфа (0—50 см) характеризуется более низкими содержаниями гидрокарбонатных форм для всех элементов, чем нижележащие интервалы. Содержания алюминия и железа в модельных водах существенно отличаются от аналитических. Это связано с тем, что в болотных водах они существуют в метастабильном состоянии вследствие деструкции органического вещества. В модельных расчетах это оксиды, тогда как в условиях болотных вод возможно существование их соединений со сложными органическими кислотами, в том числе с азотсодержащими.

Результаты физико-химического моделирования позволяют сделать важный вывод — высокое содержание органического вещества приводит к существенному изменению состава болотных вод. Количество растворенных форм алюминия и железа возрастает; поскольку исследованные отложения бескарбонатные, то преобладающими формами существования элементов в растворе являются простые ионы, оксиды и гидроксиды, гидрокарбонаты имеют подчиненное значение.

ВЫВОДЫ

Распад органического вещества торфа начинается уже в верхних интервалах болотных отложений на самых ранних стадиях диагенеза. Характер форм пирогамм из разных интервалов торфяника показал, что в составе органического вещества отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, представленные низкотемпературными пиками, характерными для растений-торфообразователей (биопродуцентов). Но, в отличие от пирогамм озерных сапропелей, пирогаммы торфа не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, «зачатков» макромолекулярной структуры керогена, что указывает на меньшую степень деструкции органического вещества торфяника в диагенезе.

Высокая численность органотрофных, аммонифицирующих, нитрифицирующих, фосфатмобилизирующих микроорганизмов на фоне почти полного отсутствия сульфатредуцирующих бактерий указывает на то, что в торфянике процессы круговорота C, N и P проходят более активно, чем S. Присутствие в болотных отложениях большого количества слабо разложившегося органического вещества не благоприятствует развитию сульфатредукторов, которые требуют более глубокой предварительной деструкции органического вещества. Биогеохимические процессы охватывают всю толщу торфяной залежи, однако максимальной интенсивности достигают к нижним наиболее преобразованным горизонтам торфа, на что указывает высокая численность органотрофных микроорганизмов. Самые верхние интервалы торфа, имеющие максимальную численность железобактерий и марганецобактерий (Fe-Ox и Mn-Ox), являются благоприятной средой для микробного окисления восстановленных форм Fe (II) и Mn (II).

Высокие содержания в верхних интервалах торфяника халькофильных элементов (Pb, Zn, Cd, Hg, As) связаны с антропогенной нагрузкой на экосистему болота в XX—XXI вв. Высокие содержания Cu и Mn в верхнем интервале торфяника связаны с их биофильным характером накопления. Рост содержания Ca, Mg и Sr по разрезу торфяной залежи может косвенно указывать на изменение водного режима и обводненности болота на этапах его развития в голоцене. Для литофильных элементов группы алюминия (Al, K, Na, Si) характерно резкое увеличение содержания в нижних высокозольных интервалах торфяника. С глубиной в торфяном разрезе начинают доминировать восстановленные формы S (II) и изменяется характер форм нахождения железа — от оксидов Fe в верхних интервалах до самородного Fe и сульфидов в нижних. О незавершенности процессов минералообразования в торфянике свидетельствуют такие факты, как гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов Fe.

Все диагенетические процессы в торфянике идут в бескислородной, восстановительной обстановке и характеризуются ростом значений pH по глубине разреза. Рост с глубиной концентраций в болотных водах HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} приводит к их метаморфизации и является отражением деструкции органического вещества торфа в диагенезе. По глубине разреза торфяника в болотных водах отмечается существенный рост содержания Cl^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Значимое снижение SO_4^{2-} отмечено только в воде, пронизывающей минеральные отложения, и связано с процессами аутигенного минералообразования (формирования FeS_2).

Смена окислительно-восстановительных условий среды вследствие деструкции органического вещества способствует восстановлению окисленных форм Fe (III), Mn (IV) до подвижных Fe (II), Mn (II) и их дальнейшую миграцию в болотную воду. Образование комплексных соединений с органическим веществом определяет накопление в болотных водах верхних интервалов торфяника Fe, Mn, Zn и Cu. Процессы диагенеза также приводят к выщелачиванию ряда химических элементов (Ca, Mg, Sr, Pb, Ba) в болотную воду из твердой фазы торфа, а разрушение алюмосиликатных минералов — к накоплению в болотных водах с глубиной Al и Si. На распределение химических элементов помимо диагенетических преобразований в разрезе торфяника влияет и характер колебаний уровня болотных вод.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-05-00655 А, № 19-05-00403 А и № 18-35-00072 мол_а, и по госзаданию ИГМ СО РАН. Аналитические исследования проводились в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О.А.** Основы гидрохимии. Л., Гидрометеониздат, 1970, 444 с.
- Архипов В.С., Маслов С.Г.** Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири // Химия растительного сырья, 1998, № 4, с. 9—16.
- Архипов В.С., Прейс Ю.И., Бернатонис В.К., Маслов С.Г., Антропова Н.А.** Битуминозные торфы Томской области. Томск, STT, 2008, 240 с.
- Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Вершинин К.Е., Мийоши Н., Накамура Т., Абзаева А.А., Морита Й., Кавамура К., Шиномия Т., Крапивина С.М.** Летопись позднечетвертичной и голоценовой истории юго-восточного побережья оз. Байкал по материалам скважины «Дулиха» // Проблемы реконструкций климата и природной среды голоцена и плейстоцена Сибири. Вып. 2. Новосибирск, Изд-во ИАЭТ СО РАН, 2000, с. 36—47.
- Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Вершинин К.Е., Абзаева А.А., Летунова П.П., Орлова Л.А., Крапивина С.М.** Изменения природной среды и климата в котловине озера Байкал в позднеледниковье и голоцене // Доклады международного APN-START симпозиума по изучению глобальных изменений в Северо-Восточной Азии (Владивосток, 7—8 октября 2002 г.). Владивосток, Дальнаука, 2005, с. 5—24.
- Беляев Н.А.** Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря: Автореф. дис.... к. г.-м. н. М., 2015, 24 с.
- Бобров В.А., Богущ А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н.** Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // ДАН, 2011, т. 439, № 6, с. 784—788.
- Бобров В.А., Будашкина В.В., Мельгунов М.С., Леонова Г.А., Мальцев А.Е.** Природные и техногенные радиоизотопы и микроэлементы в разрезе торфяной залежи верхового болота Дулиха (Прибайкалье): ретроспективные оценки атмосферного поступления минерального вещества // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2019, № 2 (38), с. 93—102.
- Василевич Р.С.** Микроэлементный состав мерзлотных бугристых торфяников криолитозоны европейского северо-востока России // Западно-Сибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее: материалы Пятого Международного полевого симпозиума (Ханты-Мансийск, 19—29 июня 2017 г.). Томск, Издательский дом ТГУ, 2017, с. 131—133.
- Веретенникова Е.Э.** Содержание и распределение химических элементов в торфах южно-таежной подзоны Западной Сибири // География и природные ресурсы, 2013, № 2, с. 89—95.
- Ветров А.А., Семилетов И.П., Дударев О.В., Пересыпкин В.И., Чаркин А.Н.** Исследование состава и генезиса органического вещества донных осадков Восточно-Сибирского моря // Геохимия, 2008, № 2, с. 183—195.
- Волков И.И.** Геохимия серы в осадках океана. М., Наука, 1984, 272 с.
- Гавшин В.М., Сухоруков Ф.В., Будашкина В.В., Мельгунов М.С., Бобров В.А.** Свидетельства фракционирования химических элементов в атмосфере Западной Сибири по данным исследования верхового торфяника // Геохимия, 2003, № 12, с. 1337—1344.
- Геохимия** диагенеза осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль). М., Наука, 1980, 288 с.
- Гранина Л.З.** Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2008, 156 с.
- Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Куценогий К.П., Онучин А.А., Переседов В.Ф.** Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи // Почвоведение, 2003, № 5, с. 557—567.
- Иванов М.В., Каравайко Г.И.** Геологическая микробиология // Микробиология, 2004, т. 73, № 5, с. 581—597.
- Иметхенов А.Б.** Позднекайнозойские отложения побережья озера Байкал. Новосибирск, Наука, 1987, 151 с.
- Карпов И.К.** Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 246 с.
- Количественный** химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.96-97. М., 2004, 19 с.
- Количественный** химический анализ вод. 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.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., Недра, 1976, 250 с.

Леонова Г.А., Бобров В.А., Мальцев А.Е. Биогеохимия голоценового разреза торфяника болотного массива Дулиха (Южное Прибайкалье) // Западносибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее: материалы Пятого Международного полевого симпозиума (Ханты-Мансийск, 19—29 июня 2017 г.). Томск, Издательский дом ТГУ, 2017, с. 152—154.

Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А. Геохимия диагенеза органогенных осадков на примере малых озер юга Западной Сибири и Прибайкалья // Геохимия, 2018, № 4, с. 363—382.

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.

Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л., Хомич А.А., Генералова В.А. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск, Наука и техника, 1971, 284 с.

Ляхова И.Г., Косович И.Г. Болота Прибайкалья и их природоохранное значение. Уникальные объекты живой природы бассейна Байкала. Новосибирск, Наука, 1990, 224 с.

Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Шавекин А.С., Мирошниченко Л.В. Геохимические индикаторы раннего диагенеза на примере верхового болота Дулиха (Прибайкалье) // Литология осадочных комплексов Евразии и шельфовых областей. Материалы IX Всероссийского литологического совещания (с международным участием), Казань, 30 сентября—3 октября 2019 г. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 2019, с. 279—280.

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

Мац В.Д., Уфимцев Г.Ф., Мандельбаум М.М., Алакшин А.М., Поспеев А.В., Шимараев М.Н., Хлыстов О.М. Кайнозой Байкальской рифтовой впадины: строение и геологическая история. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001, 252 с.

Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Конышев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (6), с. 751—762.

Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Бобров В.А., Каширцев В.А., Кривоногов С.К. Трансформация органического вещества в голоценовых осадках озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза // Геохимия, 2015, № 10, с. 925—944.

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.

Намсараев Б.Б., Хахинов В.В., Турунхаев А.В. Болотные экосистемы перешейка полуострова Святой Нос // География и природные ресурсы, 2009, № 4, с. 66—71.

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

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

Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Ч. I. СПб., СПбГТИ (ТУ), 2010, 156 с.

Рождествина В.И., Сорокин А.П. Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Еркевецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология, 2010, т. 29, № 6, с. 26—38.

Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л., Гидрометеиздат, 1983, 239 с.

Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации // Химия твердого топлива, 2010, № 5, с. 21—25.

Савичев О.Г. Геохимические показатели болотных вод в таежной зоне Западной Сибири // Изв. РАН. Серия географическая, 2015, № 4, с. 47—57.

Савичев О.Г., Шмаков А.В. Вертикальная зональность и внутригодовые изменения химического состава вод Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь) // Изв. Томск. политех. ун-та, 2012, т. 320, № 1, с. 156—161.

Савичев О.Г., Наливайко Н.Г., Рудмин М.А., Мазуров А.К. Микробиологические условия распределения химических элементов по глубине торфяной залежи в экосистемах восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь) // Изв. Томск. политех. ун-та, 2019, т. 330, № 9, с. 184—194.

Сергеева М.А., Инишева Л.И. Биохимические процессы в олиготрофных торфяных залежах Васьоганского болота // Вестник ТГПУ, 2008, № 4, с. 57—63.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М., Мир, 1981, 501 с.

Унифицированные методы анализа силикатных горных пород. ГОСТ 23581.13-79, Госстандарт России, 01.01.1979.

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.

Ходжер Т.В. Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис.... д. г. н. М., 2005, 44 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2010, 287 с.

Шварцев С.Л., Серебренникова О.В., Здвизжков М.А., Савичев О.Г., Наймушина О.С. Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области) // Геохимия, 2012, № 4, с. 403—417.

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.

Fischer W.R., Schwertmann U. The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide // Clays Clay Miner., 1975, v. 23, p. 33—37.

Gentsch N., Mikutta R., Alves R.J.E., Barta J., Čapek P., Gittel A., Hugelius G., Kuhry P., Lashchinskiy P., Palmtag J., Richter A., Šantrůčková A., Schnecker J., Shibistova O., Urich T., Wild B., Guggenberger G. Storage and transformation of organic matter fractions in cryoturbated permafrost soils across the Siberian Arctic // Biogeosciences, 2015, v. 12, p. 4525—4542.

Goldstein G.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.

Helmer E.H., Urban N.R., Eisenreich S.J. Aluminum geochemistry in peatland waters // Biogeochemistry, 1990, v. 9 (3), p. 247—276.

Krивonogov S.K. The problem of interpretation of the sediments of low terraces of the Ob River (Western Siberia) // Bulletin of the Commission on Investigation of the Quaternary Period, 2009, № 69, p. 106—116.

Krивonogov S.K., Takahara H. Late Pleistocene and Holocene environmental changes recorded in the terrestrial sediments and landforms of Eastern Siberia and Northern Mongolia // Proceedings of the International Symposium of the Kanazawa University: 21st Century COE Program, v. 1. Kanazawa, Kanazawa University, 2003, p. 30—36.

Krивonogov S.K., Takahara H., Kuzmin Ya.V., Lyobov A., Orlova A.J., Jull T., Nakamura T., Miyoshi N., Kawamuro K., Bezrukova E.V. Radiocarbon chronology of the Late Pleistocene-Holocene paleogeographic events in lake Baikal Region (Siberia) // Radiocarbon, 2004, v. 46 (2), p. 745—754.

Labrenz M., Druschel G.K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S.A., Kemner K.M., Logan G.A., Summons R.E., Stasio G., Bond P.L., Lai B., Kelly S.D., Banfield J.F. Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria // Science, 2000, v. 290, p. 1744—1747.

Leonova G.A., Maltsev A.E., Melenevsky V.N., Krивonogov S.K., Kondratyeva L.M., Bobrov V.A., Suslova M.Y. 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.

Mats V.D. The structure and development of the Baikal Rift Depression. Irkutsk, BICER, 1992, 70 p.

Tissot B.P., Welte D.H. Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration. Springer-Verlag, 1978, 538 p.

Trudinger P.A., Lambert I.B., Skyring G.W. Biogenic sulfide ores: a feasibility study // Econ. Geol., 1972, v. 67 (8), p. 1114—1127.

*Поступила в редакцию 4 декабря 2020 г.,
принята в печать 17 февраля 2021 г.*