

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТОВ И ТРАВЕРТИНОВ ТЕРМАЛЬНОГО ИСТОЧНИКА ХОЙТО-ГОЛ (*Восточные Саяны*)

А.В. Татаринов, Л.И. Яловик, Е.С. Кашкак\*, Э.В. Данилова\*\*,  
Е.А. Хромова, В.В. Хахинов\*, **Б.Б. Намсараев\*\***

Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а, Россия

\* Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия

\*\* Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия

Исследованы минералого-геохимические особенности биокосной Хойто-Гольской системы (пресные термальные воды—микроорганизмы—травертины) Байкальской рифтовой зоны, аспекты взаимодействия между ее компонентами. Показано, что поведение, распределение и накопление микроэлементов главным образом определяются геохимическими барьерами геологического и биологического происхождения в проточной водной среде обитания бактерий источника Хойто-Гол. Установлены особенности образования биоминералов различными функциональными группами бактериального сообщества.

*Микроэлементы, бактерии, маты, геохимические барьеры, процессы концентрирования, травертины.*

## MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF BACTERIAL MATS AND TRAVERTINES OF THE KHOITO-GOL THERMAL SPRING (*East Sayan*)

A.V. Tatarinov, L.I. Yalovik, E.S. Kashkak, E.V. Danilova, Khromova E.A.,  
V.V. Khakhinov, and **B.B. Namsaraev**

The mineralogical and geochemical features of the Khoito-Gol ecosystem (fresh thermal waters—microorganisms—travertines) of the Baikal Rift Zone and the aspects of the interaction among its components were studied. The research has shown that the behavior, distribution, and accumulation of trace elements are determined mostly by the geochemical barriers of geologic and biologic genesis in the flowing-water habitat of bacteria of the Khoito-Gol spring. Formation of biominerals by different functional groups of its bacterial community is considered.

*Trace elements, bacteria, mats, geochemical barriers, concentration processes, travertines*

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема исследования природных процессов минералообразования и геохимического концентрирования химических элементов, связанных с деятельностью микроорганизмов, широко обсуждается в мировой литературе по геологической микробиологии, бактериальной палеонтологии, биогеохимии, биоминералогии. Интерес к ней, с одной стороны, определяется необходимостью решения актуальных вопросов экологии (очистка от токсичных элементов сточных вод, промышленных и бытовых отходов), медицины, биотехнологии [Pümpel, Paknikar, 2001; Konhauser, 2007; Gadd, 2009; Gadd, Raven, 2010]. С другой стороны, результаты изучения этой проблемы используются в развитии таких фундаментальных направлений наук о Земле, как эволюция геосферно-биосферной системы, реконструирование биогеохимических циклов прошлого [Юшкин, 2002; Заварзин, 2002, 2003, 2011], биокосные системы и взаимодействия [Перельман, 1977; Яхонтова и др., 1994; Грудев, Яхонтова, 1996].

Предлагаемая статья освещает результаты минералого-геохимического изучения Хойто-Гольской биокосной системы (термальные воды—микроорганизмы—травертины) Байкальской рифтовой зоны (рис. 1). Цели проведенных исследований — выявление особенностей взаимодействия между упомянутыми компонентами этой системы в части поведения, распределения и накопления ряда химических элементов, в том числе из группы переходных металлов, представленных Cr, V, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Mo, Sn, а также оценка роли различных функциональных групп бактерий в процессах минералообразования.

В настоящее время помимо наиболее важных для жизни элементов C, H, N, O, S, P и Cl выделяют группу, объединяющую ионы металлов — Na, K, Ca, Mg и переходные металлы как легкие (Mn, Fe, Cr, V, Co, Ni, Cu, Zn), так и тяжелые (Mo, W) [Маракушев и др., 2003; Маракушев, Маракушев, 2004]. На

**Рис. 1. Схема размещения термальных источников с травертинами в Байкальской рифтовой зоне (использованы данные [Борисенко и др., 1976; Плюснин и др., 2000]).**

1—9 — термальные источники с травертинами: 1 — Хойто-Гол, 2 — Холон-Угун, 3 — Ара-Шутхулай, 4 — Шумакский, 5 — Жемчуг, 6 — Аршан, 7 — Горячинский, 8 — Гусихинский, 9 — Гаринский.



основе анализа и обобщения данных по микробному взаимодействию с химическими элементами создана биохимическая периодическая таблица [Toeniskoetter et al., 2014, 2016], в которой, кроме упомянутых переходных металлов, к биофильным отнесены лантаноиды и другие элементы менделеевской таблицы. Биокосным системам термальных источников с бактериальными сообществами и травертинами Байкальской рифтовой зоны свойственна значительная часть элементов биохимической периодической таблицы [Плюснин и др., 2000; Татаринов и др., 2011; Лазарева и др., 2012], активно участвующих в минералообразовании и петрогенезисе травертинов, гейзеритов Байкальской рифтовой зоны [Замана, Пиннекер, 1999; Плюснин и др., 2000, 2011; Татаринов и др., 2005, 2006, 2010, 2011; Намсарав и др., 2006; Сороковикова, 2008; Лазарева и др., 2010].

Установлено также, что бактериальная биомасса производит геохимическую аккумуляцию благородных металлов в широком диапазоне температур (до 55 °С) независимо от pH, качественного макро- и микрокомпонентного состава термальных вод источников [Татаринов и др., 2011].

Кроме этого, были выявлены некоторые особенности в формах биогенного концентрирования: Pt и Pd — металлоорганические соединения (кластеры), Au и Ag — металлоорганические соединения (85—90 %) и самородные металлы (10—15 %) [Татаринов и др., 2011].

Однако геохимическое поведение большей части микроэлементов (Sr, Ba, B, Cr, V, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Mo, Sn, Be), их минеральные формы в трехкомпонентной биокосной системе (вода—микроорганизм—травертин) остались неисследованными.

В статье на примере изучения Хойто-Гольской биокосной системы приводятся новые данные, которые в определенной степени способствуют решению этих вопросов для таких систем Байкальского региона.

Установлено также, что бактериальная биомасса производит геохимическую аккумуляцию благородных металлов в широком диапазоне температур (до 55 °С) независимо от pH, качественного макро- и микрокомпонентного состава термальных вод источников [Татаринов и др., 2011].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение физико-химических параметров и химического макрокомпонентного состава проб воды из различных мест ее выходов проводили общепринятыми методами. Непосредственно в местах отбора проб измеряли температуру, pH, окислительно-восстановительный потенциал (Eh), минерализацию, содержания кислорода и сульфидов. Температуру определяли сенсорным электротермометром Prima, а величины pH при помощи портативного pH-метра (pHep2, Португалия). Для замеров значений Eh использовали измеритель редокс-потенциала ORP (Португалия). Минерализацию воды (M) измеряли при помощи тестер-кондуктометра TDS-4 (Сингапур), а концентрацию сульфидов — колориметрическим методом. Анализ проводился следующим образом. К 1 мл пробы добавляли 4 мл раствора ацетата Cd, отбирали для определения 100 мкл полученного раствора. Доводили дистиллированной водой до 5 мл. В раствор вносили 1 мл N, N'-диметил-пара-фенилендиамина и 50 мкл железо-аммонийных квасцов, затем перемешивали. Через 10 мин доводили общий объем до 10 мл дистиллированной водой. Измеряли на фотоколориметре оптическую плотность при длине волны 670 нм в кюветках с толщиной 1 см по отношению к дистиллированной воде, с добавлением реактивов. Содержания сульфидов определяли по калибровочному графику. Содержания растворенного в воде кислорода определяли на анализаторе МАРК 302Э, а гидрокарбонатов, уголекислоты с помощью титрования.

Пробы воды для анализа на микроэлементы фильтровали через мембранный фильтр и консервировали концентрированной азотной кислотой марки ОСЧ. Определение их содержаний проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, ICP-MS и атомной абсорбцией в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск).

На выходах источника Хойто-Гол, на их разливах-ручьях образуются одно-, двух- и трехслойные бактериальные маты, сложенные различными функциональными группами и видами микроорганизмов [Татаринов и др., 2010; Бархутова и др., 2011]. Для изучения элементного состава матов были отобраны пробы из пурпурного слоя, представленного видами, близкими к *Rhodospseudomonas palustris*, *Rhodobacter capsulatus*, *Thiocapsa* sp., *Chlorobium* sp., и зеленого, состоящего главным образом из цианобак-

терий родов *Oscillatoria* и *Phormidium*. Пробы высушивали при комнатной температуре, затем их подвергали анализу методом РФА-СИ в ИГХ СО РАН на определение содержаний тех же микроэлементов, что и в пробах воды. В высушенном веществе биомата также определялись концентрации  $C_{орг}$  по методу И.В. Тюрина в модификации Б.А. Никитина [Никитин, 1972; Аринушкина, 1980]. Минерализованные фрагменты биопленок из упомянутых выше слоев мата, а также серных бактерий *Thiothrix* sp. и их морфоструктурные особенности выявляли и изучали на электронном микроскопе HITACHI TM-1000, а элементный состав минералов определяли на электронном сканирующем микроскопе LEO-1430 VP.

При этом суммарный элементный состав минеральных зерен в высушенном веществе бактериальной массы, полученный при анализе энергоспектров, пересчитывался по стехиометрическим соотношениям элементов на минералы. Для диагностики минералов также дополнительно применялся рентгенофазовый анализ (дифрактометр В-8 Advance,  $CuK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор).

Отбирали и исследовали перечисленными выше методами пробы из травертинов двух разновидностей: 1) сильнопористых рыхлых, характеризующихся большим количеством бактериальных пленок; 2) более массивных и плотных гейзерит-травертиновых пород с меньшим содержанием последних.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Воды термального источника

По данным [Татаринов и др., 2010], водная система источника Хойто-Гол, представленная дренажными ручьями азотно-углекислых натриево-гидрокарбонатных вод, характеризуется следующими показателями:  $T = 29\text{--}36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7.0\text{--}9.1$ ,  $Eh = 32\text{--}194$ . Нами они дополнены характеристиками проб воды, отобранных из мест ее выходов (изливов) на поверхность (рис. 2). Температура воды на изливах невысока и варьирует в узком диапазоне ( $32.5\text{--}33.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при незначительных колебаниях  $\text{pH}$  ( $7.3\text{--}7.8$ ) и  $Eh$  (от  $-32$  до  $+32$  мВ). По сравнению с характеристиками вод, полученными ранее [Татаринов и др., 2011], приведенные в табл. 1 и 2 данные указывают на уменьшение ее минерализации  $M$  (в 1.5 раза), содержаний  $\text{Ca}^{2+}$  (примерно в 2 раза),  $\text{SiO}_2$  (в 2.7—6.3 раза),  $\text{SO}_4^{2-}$  (в 1.2—1.5 раза) и особенно  $\text{K}^+$  (в 11 раз) при некотором увеличении  $\text{Mg}^+$  и  $\text{Cl}^-$ .

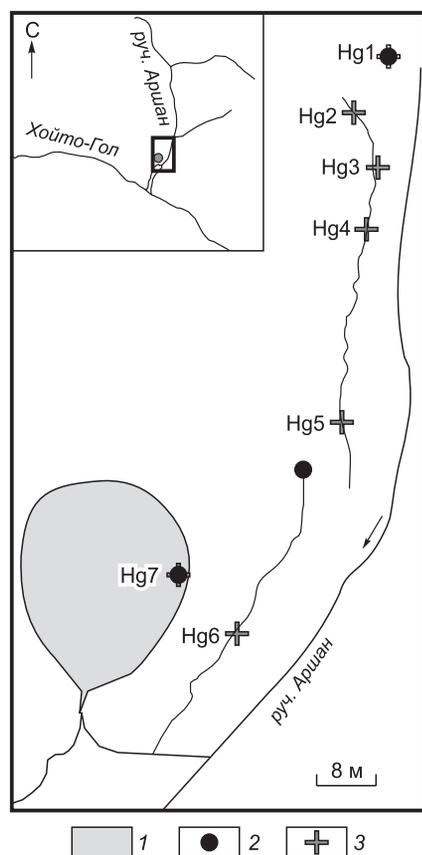
Микроэлементы по уровням их содержаний в исходной воде грифонов источника (см. анализы в табл. 2) можно объединить в три группы. Первая группа включает элементы с самыми высокими концентрациями ( $\text{мг/л}^3$ ) — Fe (412—674), Li (505—531), Sr (393—397), В (227—254), Rb (215), Al (до 276).

Во вторую группу микроэлементов с повышенным уровнем содержаний ( $\text{мг/л}^3$ ) отнесены Ва (54.7—60.3), Zn (до 105), Mn (26.2—34.3), W (29—31). Остальные микроэлементы образуют третью группу, состоящую в основном из переходных металлов, средние концентрации которых не достигают  $10\text{ мг/л}^3$  (Ti, Cr, V, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Mo, Sn, Be, Ag и др.).

### Минеральный состав сухих биопленок бактериальных матов

Наиболее распространены двухслойные маты, нижние слои которых представлены зоной аноксигенного фотосинтеза с пурпурными бактериями, а верхние — оксигенного фотосинтеза с преобладающим развитием зеленых скоплений цианобактерий. Известны также своеобразные маты в форме «косм», представленные серобактериями из подгруппы сероокисляющих нефотосинтезирующих бактерий [Татаринов и др., 2010].

По окраске сухие пленки *серного мата* подразделяются на светло-желтые и желтовато-зеленые. Светло-желтая биопленка неравномерно на 1—50 % ее площади насыщена частицами минералов в основном размерами от  $10 \times 10$  до  $35 \times 25$  мкм. По текстуре она



**Рис. 2.** Схема точек наблюдения и пробоотбора на источнике Хойто-Гол.

1 — озеро, 2 — действующий грифон, 3 — пункты отбора гидрогеохимических проб (Hg1—Hg7), образцов бактериальных матов (Hg1 — серный, Hg4 — пурпурный и зеленый), пористого травертина (Hg5) и гейзерит-травертиновой породы (Hg6).

Таблица 1. Характеристика физико-химических параметров и особенностей химизма вод термального источника Хойто-Гол

Точка отбора проб	T, °C	pH	Eh, мВ	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	M
				мг/дм <sup>3</sup>		
Hg1	33.6	7.5	8	0.8	He опр.	578
Hg2	33.5	7.3	-28	0.4	6.69	592
Hg3	33.4	7.5	16	1.2	He опр.	535
Hg4	32.9	7.6	-32	0.4	7.03	586
Hg5	32.7	7.8	-2	0.4	0.52	482
Hg6	32.6	7.6	32	1.6	He опр.	525
Hg7	32.5	7.7	28	1.4	»	529

Примечание. Не опр. — не определялись.

напоминает обычные вкрапленные руды. Редкие зерна достигают 150×120 и 250×170 мкм. Большая часть частиц ромбовидной, таблитчатой, столбчатой и сложной форм сложена агрегатами известь-кальцитового состава. Подложкой для них являются в различной степени окремненные участки биопленки, представленные аморфным, частично раскристаллизованным SiO<sub>2</sub>. Минеральная ассоциация светло-желтой биопленки характеризуется отличительным набором второстепенных и аксессуарных минералов (табл. 3, рис. 3, А), включающим самородные (Ni, Al, Si, S), оксиды (известь, корунд, вюстит, эсколаит и др.), сульфиды (пирротин, пирит), хлориды (сильвин, галит) и фториды (флюорит). Структурно-текстурное своеобразие минерализованной желтовато-зеленой биопленки серных бактерий определяется мозаикой плотноупакованных частиц размером от 10 до 150×120 мкм в основном кальцита и Mg-кальцита, занимающей более 90 % площади поверхности биопленки. Размеры микропор большей частью 2.5×2.5 мкм, некоторые из них удлиненные (2.5×13 мкм). Образованию карбонатных минералов, как и в случае со светло-желтой биопленкой, предшествует окремнение бактериального субстрата. Из других карбонатных микроминералов отмечен родохрозит. Аксессуарные самородные минералы здесь представлены интерметаллидами хрома, меди и железа, частично нормативными S и Si (см. табл. 3, 4, рис. 3, Б, В).

Минерализовано примерно 25—30 % поверхности биопленки *пурпурного слоя цианобактериального мата*. Частицы кальцита размером в основном от 50×50 до 120×80 мкм часто имеют ромбовидную форму, нередко с криволинейными очертаниями. Они обладают черепично-пластинчатым внутренним строением (рис. 4, А). При этом среди микропластинок кальцита встречаются индивиды кварца (см. рис. 4, Б). Иногда волокнистая микроструктура в местах отсутствия больших количеств минеральных скоплений на биопленке подчеркивается более ранними нитевидными образованиями аморфного SiO<sub>2</sub>. Среди частиц минералов встречаются отдельные микроагрегаты (до 12×10 мкм), состоящие из извести и кальцита. Ассоциация аксессуарных минералов в пурпурных биопленках отличается от биопленок серного мата присутствием фосфатов (монацит, виглокит), сфалерита и ковеллина, необычного по составу Zn-Se интерметаллического соединения (см. рис. 3, Г). Минеральные выделения на *зеленой биопленке цианобактериального мата* образуют сравнительно редкую (2—3 %) вкрапленность агрегатов кристаллических карбонатов (преимущественно Mg-кальцита и доломита) на подложке аморфного SiO<sub>2</sub> (см. рис. 4, В, Г). Размеры таких агрегатов достигают 60×60 мкм, слегка удлиненных — до 70×45 мкм. Сла-

Таблица 2. Химический состав вод грифоновых выходов источника Хойто-Гол

Параметр	Hg1	Hg7
Na <sup>+</sup> , мг/л	143.0	149.0
K <sup>+</sup>	16.0	16.3
Ca <sup>+</sup>	11.6	12.4
Mg <sup>2+</sup>	4.6	4.6
NH <sup>4+</sup>	0.08	0.15
SiO <sub>2</sub>	9.21	21.5
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	518.0	435.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25.9	21.8
Cl <sup>-</sup>	24.2	23.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.044	0.085
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.005	0.006
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.002	0.003
Al, мкг/л	3.02	4.56
Ba	54.7	54.8
Sr	393	395
B	254	245
Fe	409	412
Mn	29.2	34.3
Ti	5.11	5.03
Cr	2.67	3.36
V	2.92	3.01
Ni	0.73	0.91
Zn	11.9	1.72
Cu	2.56	2.50
W	31.0	31.0
Mo	1.14	1.02
Li	531	516
Be	0.94	0.81
Ag	0.26	0.52
Au	0.14	0.03
U	1.54	1.30
As	9.26	8.81

Таблица 3. Минеральные ассоциации высушенных бактериальных пленок и травертинов источника Хойто-Гол по данным электронной микроскопии

Объект исследований	Микроминералы	Нормативные наноминералы, рассчитанные по стехиометрическим соотношениям химических элементов
1	Сплав Fe-Cr-Ni, самородный Ni, пирротин, пирит, сильвин, флюорит, эсколаит, вюстит, корунд с самородным Al, известь, гиббсит, кальцит	Сера, Si, пирит, галит, рутил, тенорит, манганозит, периклаз, гематит, гетит, магнезит, калицинит, нахколит, тенардит, эпсомит, ангидрит, гипс, мусковит, аморфная фаза SiO <sub>2</sub> , кварц
2	Сплавы Cr-Cu и Cr-Cu-Fe, пирит, кальцит, Mg-кальцит, родохрозит	Гематит, куприт, известь, сидерит, магнезит, калицинит, эпсомит, смольнокит, мелантерит, гипс, аморфная фаза SiO <sub>2</sub> , кварц
3	Сплав Zn-Ce, сфалерит, ковеллин, кальцит, монацит, известь, кварц, аморфная фаза SiO <sub>2</sub>	Гетит, гиббсит, манганит, магнезит, сидерит, Mg-кальцит, нахколит, калицинит, малахит, тенардит, мирабилит, гипс, витлокит, гидроксилпатит
4	Сплавы Cu-Cr и Cu-Zn, доломит, Mg-кальцит, монацит	Сильвин, галит, гиббсит, гетит, кальцит, калицинит, нахколит, мирабилит, мелантерит, арканит, кизерит, гипс, бутит, аморфная фаза SiO <sub>2</sub>
5	Кальцит, аморфная фаза SiO <sub>2</sub>	Гиббсит, нахколит, калицинит, гипс
6	Сплавы Zn-Ce, Zn-Sn, Cu-Sn, касситерит, кальцит, калкинсит, барит, кварц	Сильвин, гидрофиллит, галит, нахколит, тенардит, эпсомит, цинкозит, гипс
7	Сплав Ni-Cr, пирит, вюстит, кальцит, аморфная фаза SiO <sub>2</sub> , кварц	Рутил, гематит, периклаз, вюстит, известь, корунд, гиббсит, сидерит, доломит, калицинит, витерит, магнезит, ангидрит, гипс

Примечание. 1 — светло-желтая пленка из сообщества серных бактерий; 2 — желтовато-зеленая пленка из сообщества серных бактерий; 3 — биопленка из пурпурного слоя из цианобактериального мата; 4 — биопленка из темно-зеленого слоя цианобактериального мата; 5 — фрагменты водорослей из пленок серного мата пурпурного слоя цианобактериального мата и травертинов; 6 — образец пористого травертина; 7 — образец кремнисто-карбонатного состава с бактериально-растительными остатками из массивной гейзерит-травертиновой породы.

гающие их сросшие индивиды ромбовидной и квадратной форм не превышают 4 мкм. Встречаются также палочковидные образования шириной 1.5—2.0 мкм и длиной до 3.5 мкм. Из аксессуарных самородных металлов в зеленой биопленке установлены: сплав Cu-Zn (см. табл. 3, 4; рис. 5), неизвестный в других биопленках, а также медно-хромовый интерметаллид. Они локализованы на границе карбонатной корки с кремнеземистой подложкой. С биопленкой пурпурного слоя мата ее объединяет присутствие монацита (см. табл. 3).

Следует отметить, что иногда встречающиеся в бактериальных биопленках микровключения диатомовых водорослей минерализованы весьма слабо (см. табл. 3). Преобладают в них обычно аморфный кремнезем и поздний кальцит. В составе нормативных минералов отмечены карбонаты K и Na, гиббсит и гипс (см. табл. 3). Рудные минералы в водорослях не обнаружены.

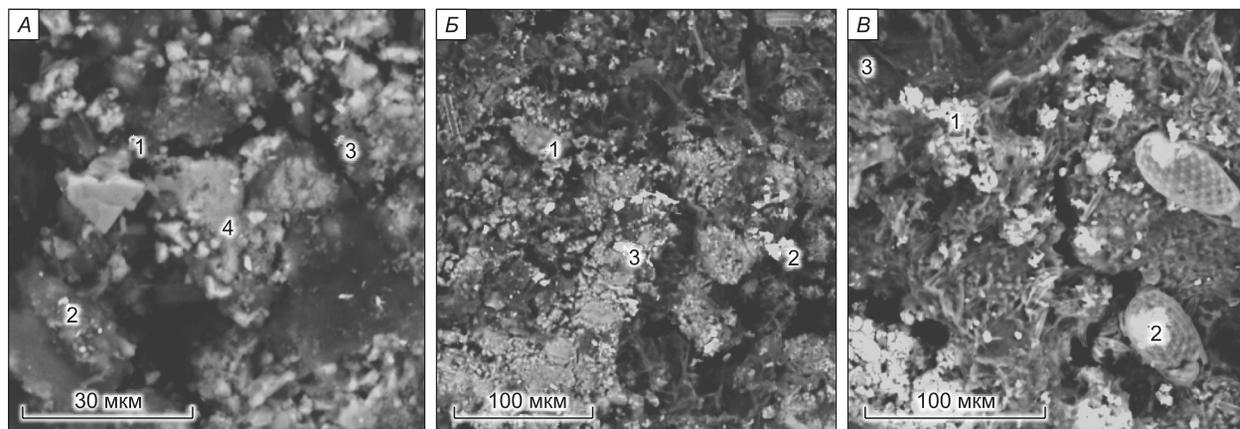
Таблица 4. Состав минералов самородных металлов и их соединений (мас. %) из высохших биопленок бактериальных матов и травертинов источника Хойто-Гол

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	2.94	1.93	1.71	5.19	—	0.63	—	1.78	0.84	0.74	15.83
Al	—	0.71	—	—	—	—	—	—	—	—	0.51
Ca	—	11.77	5.14	4.95	7.93	3.99	3.97	3.35	5.47	5.13	3.05
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0.63	7.1	4.66	5.86	—	—	—	0.89	—	—	0.54
Cr	11.23	8.2	17.59	15.41	—	—	—	18.71	—	—	11.47
Ni	43.24	31.91	—	—	—	—	—	—	—	—	42.65
Cu	—	—	62.51	55.17	—	—	54.65	68.33	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	5.71	—	—
Zn	—	—	—	—	50.38	48.62	33.72	—	77.25	54.93	—
Ce	—	—	—	—	29.89	37.05	—	—	—	28.38	—
S	0.57	0.91	—	0.52	0.78	0.51	0.95	0.53	—	1.18	—
Cl	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
O	10.75	24.25	5.94	12.72	11.02	9.10	8.91	7.77	10.73	9.64	25.95
Сумма	69.35	86.69	97.55	99.81	100.00	100.00	102.70	101.36	100.00	100.00	100.00

Примечание. 1, 2 — желтая биопленка из серного мата (рис. 4, А); 3, 4 — желтовато-зеленая пленка из серного мата (см. рис. 4, Б, В); 5, 6 — пленка из пурпурного слоя цианобактериального мата (см. рис. 4, Г); 7, 8 — пленка из зеленого слоя цианобактериального мата (рис. 5, А); 9, 10 — образец пористого травертина (см. рис. 5, Б); 11 — образец кремнисто-карбонатного состава с бактериально-растительными остатками из массивной гейзерит-травертиновой породы (см. рис. 5, В). Прочерк — не обнаружено.

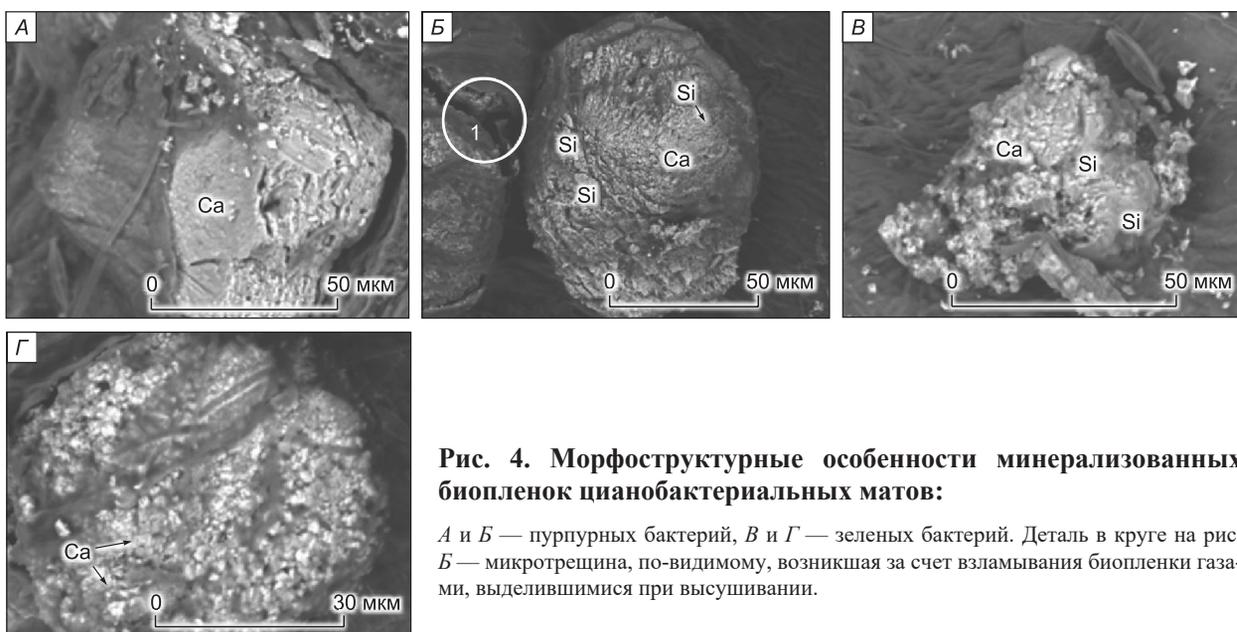
## Минеральный состав травертинов и гейзерит-травертиновых пород

Изученный срез образца *пористого травертина* представлен скоплениями микроагрегатов размерами от 50×20 до 500×50 мкм, преимущественно сложенных кальцитом, нередко имеющих квадратную и ромбическую формы. Размеры сросшихся ромбовидных частиц, образующих микроагрегаты, обычно составляют 2.5×1.5 мкм. В этом срезе также вскрыт фрагмент минерализованных (аморфный SiO<sub>2</sub>) нитчатых бактерий, являющихся подложкой, на которой кристаллизуются поздние кальцит и дру-



**Рис. 3. Самородные элементы, интерметаллиды и другие минералы в минерализованных био пленках бактерий.**

*A* — светло-желтая серных бактерий; *B, B* — желтовато-зеленая серных бактерий; *Г* — пурпурных бактерий. Цифры — виды минералов в точках анализа (в скобках — содержания в процентах) — *A*: 1 — самородный Ni (43.2), эсколаит (16.4), кварц (6.3), пирит (1.2); 2 — кальцит (22.6), кварц (7.4), мелантерит (6.9), гиббсит (2.2), сильвин (1.0), рутил (0.7), калицинит (0.3), сера (0.2); 3 — сплав Fe-Cr-Ni (47.2), кальцит (26.6), гипс (4.9), кварц (4.4), гиббсит (2.1); 4 — известь (32.4), кальцит (22.9), кварц (1.0); *B*: 1 — кальцит (86.5), гипс (1.8), кварц (1.2); 2 — сплав Cr-Cu (80.0), известь (7.2), гематит (6.7), кварц (3.7); 3 — сплав Cr-Cu (78.3), известь (8.2), куприт (6.9), кварц (5.0), гематит (1.6); *B*: 1 — сплав Cu-Cr-Fe (74.2), кальцит (12.1), кварц (10.9), смольнокит (2.8); 2 — кальцит (6.8), кварц (1.7), гипс (0.9); 3 — кварц (11.1), кальцит (11.0), гипс (4.4); *Г*: 1 — мирабилит (3.1), кварц (1.3), нахколит (1.2), калицинит (0.7); 2 — интерметаллид Zn-Ce (78.0), кальцит (19.6), сфалерит (2.4); 3 — интерметаллид Zn-Ce (84.6), кальцит (10.0), кварц (2.9); 4 — монацит (49.4), гидроксил-апатит (10.9), кварц (4.9).



**Рис. 4. Морфоструктурные особенности минерализованных био пленок цианобактериальных матов:**

*A* и *B* — пурпурных бактерий, *B* и *Г* — зеленых бактерий. Деталь в круге на рис. *B* — микротрещина, по-видимому, возникшая за счет взламывания био пленки газами, выделившимися при высушивании.

гие минералы (см. табл. 3). Среди последних обнаружены сплавы цинка с Ce и Sn, Cu с Sn (см. табл. 4), микрофазы касситерита и барита, что является отличительным минеральным признаком разновидности пористых травертинов.

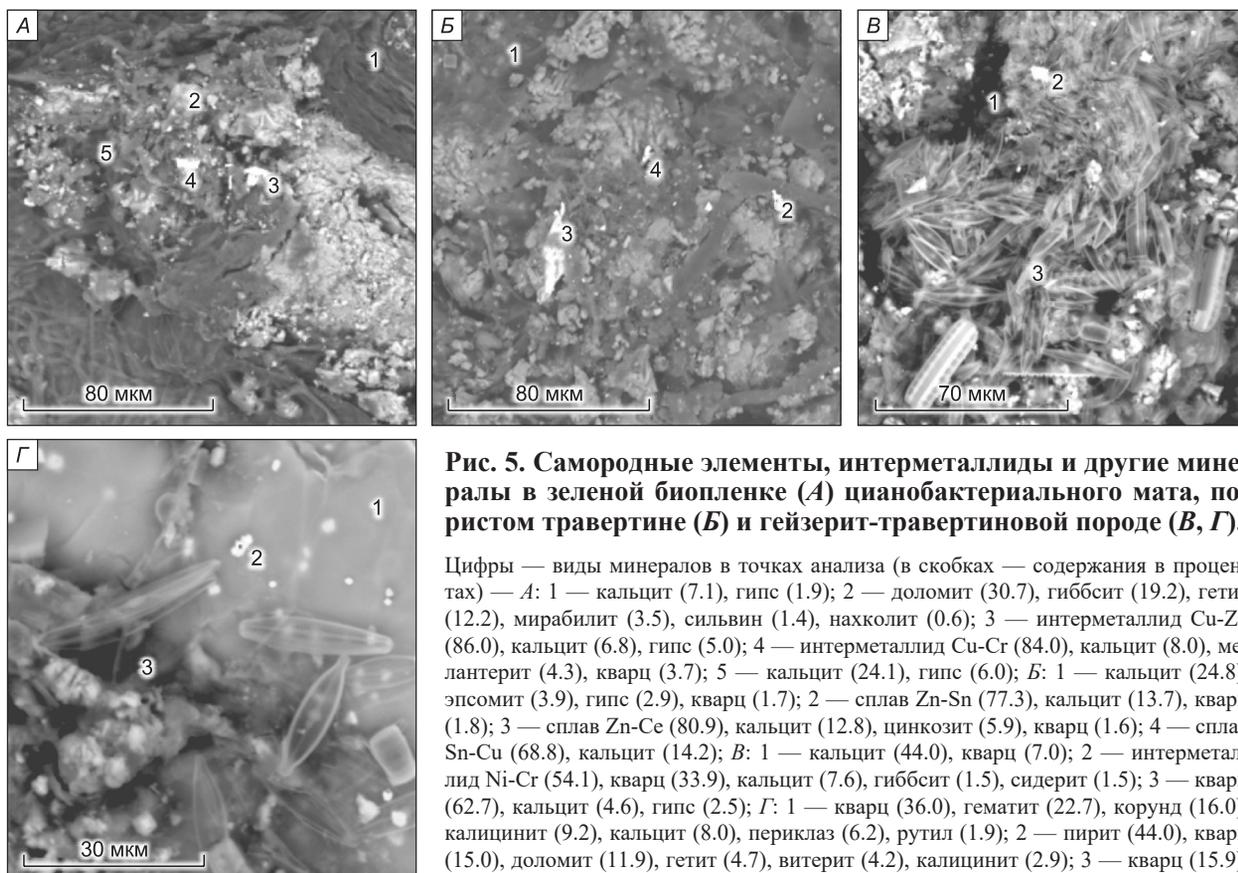
Исследованный образец кремнисто-карбонатного состава из массивной *гейзерит-травертиновой породы* содержит fossilized аморфным, частично раскристаллизованным  $\text{SiO}_2$  колонии бактерий и водоросли. Он обладает сравнительно равномерной зернистой структурой, с преобладающими размерами частиц карбонатов и других минералов  $\leq 50$  мкм. Лишь единичные зерна достигают размеров  $120 \times 50$  мкм. Гейзерит-травертиновым породам свойственна ассоциация акцессорных рудных минералов: сплав Ni-Cr, пирит, вюстит, гематит, рутил (см. табл. 3, 4).

### Микроэлементы в сухом веществе цианобактериального мата

Относительно средних содержаний микроэлементов в живом веществе пурпурный и зеленый слои бактериального мата, за исключением C, V и Cr, характеризуются повышенными их концентрациями (табл. 5). При этом самые высокие значения коэффициентов концентраций ( $K_k$ ) свойственны группе элементов (Sr, B, Co, Ni, Pb), преимущественно состоящей из переходных металлов. Более низким уровнем значений  $K_k$  (2.9—4.5) обладают Cu, Mo, Zn, Ba. Обращают на себя внимание повышенные значения Be в бактериальной органике — элемента, в экологии относящегося к группе наиболее опасных токсикантов [Перельман, Касимов, 1999].

При сравнении содержаний микроэлементов, обнаруженных в сухом веществе цианобактериального мата, со справочными биогеохимическими данными выяснилось, что в основном уровни их концентраций ниже минимальных значений, опубликованных для сухих бактериальных субстратов [Войткевич и др., 1990]. Бактериальный мат источника Хойто-Гол обладает весьма низкими значениями содержаний таких переходных металлов, как Cu, Ni, Mo, Pb и Ag, а также Ba. В то же время содержания Co в 3.0—6.5, а B, V и Sn в 4—25 раз превышают максимальные, установленные для сухого вещества бактерий [Войткевич и др., 1990].

По значениям содержаний Ba, Cr, V, Pb, Zn, Cu, Mo, Sn биомассы сообществ пурпурных бактерий и зеленых цианобактерий отличаются незначительно (рис. 6, см. табл. 5). В цианобактериальном слое мата больше накапливается Sr, B, Ni и Co, но значительно меньше содержится Be и Ag, чем в веществе пурпурных бактерий (см. табл. 5). Максимальная концентрация характерна для Sn, Be и Co (табл. 6).



**Рис. 5. Самородные элементы, интерметаллиды и другие минералы в зеленой биопленке (А) цианобактериального мата, пористом травертине (Б) и гейзерит-травертиновой породе (В, Г).**

Цифры — виды минералов в точках анализа (в скобках — содержания в процентах) — А: 1 — кальцит (7.1), гипс (1.9); 2 — доломит (30.7), гиббсит (19.2), гетит (12.2), мирабилит (3.5), сильвин (1.4), нахколит (0.6); 3 — интерметаллид Cu-Zn (86.0), кальцит (6.8), гипс (5.0); 4 — интерметаллид Cu-Cr (84.0), кальцит (8.0), мелантерит (4.3), кварц (3.7); 5 — кальцит (24.1), гипс (6.0); Б: 1 — кальцит (24.8), эпсомит (3.9), гипс (2.9), кварц (1.7); 2 — сплав Zn-Sn (77.3), кальцит (13.7), кварц (1.8); 3 — сплав Zn-Ce (80.9), кальцит (12.8), цинкозит (5.9), кварц (1.6); 4 — сплав Sn-Cu (68.8), кальцит (14.2); В: 1 — кальцит (44.0), кварц (7.0); 2 — интерметаллид Ni-Cr (54.1), кварц (33.9), кальцит (7.6), гиббсит (1.5), сидерит (1.5); 3 — кварц (62.7), кальцит (4.6), гипс (2.5); Г: 1 — кварц (36.0), гематит (22.7), корунд (16.0), калицинит (9.2), кальцит (8.0), периклаз (6.2), рутил (1.9); 2 — пирит (44.0), кварц (15.0), доломит (11.9), гетит (4.7), витерит (4.2), калицинит (2.9); 3 — кварц (15.9), известь (6.8), гематит (4.5), калицинит (1.9), корунд (1.8), магнетит (1.0).

Таблица 5. Содержания  $C_{орг}$  (%), микроэлементов (г/г) в бактериальном мате (сухое вещество) и травертинах источника Хойто-Гол

Элемент	Пурпурный слой мата	Темно-зеленый слой мата	Пористый травертин с биопленками цианобактерий	Гейзерит-травертиновая порода с биопленками цианобактерий
$C_{орг}$	18.0 (1.0)	7.2 (0.40)	4.0	2.3
Sr	455 (22.8)	750 (37.5)	400	680
Ba	51 (1.7)	45 (1.5)	250	170
B	58 (5.8)	110 (11.0)	2.5	4.4
Cr	0.78 (0.09)	0.79 (0.09)	2.3	4.1
V	4.0 (0.44)	3.6 (0.40)	3.1	5.1
Ni	3.0 (6.0)	5.1 (10.2)	3.3	7.3
Co	6.3 (31.5)	13 (65.0)	0.41	0.76
Pb	2.0 (4.0)	2.2 (4.4)	2.2	3.2
Zn	12 (2.4)	9.9 (2.0)	16	19
Cu	5.7 (2.9)	4.4 (2.2)	7.8	33
Mo	0.24 (2.4)	0.19 (1.9)	0.07	0.14
Sn	4.8 (9.6)	4.9 (9.8)	1.6	1.6
Be	11	4.0	14	18
Ag	0.02	0.01	0.11	0.06
Преобладающие роды и виды микроорганизмов [Татаринов и др., 2010]	Пурпурные бактерии, близкие к <i>Rhodopseudomonas palustris</i> , <i>Rhodobacter capsulatus</i> , <i>Thiocapsa</i> sp., <i>Chlorobium</i> sp.	Цианобактерии <i>Oscillatoria</i> , <i>Phormidium</i> , <i>Anabaena</i>	<i>Phormidium</i> , <i>Synechococcus</i>	<i>Phormidium</i>

П р и м е ч а н и е. В скобках — значения коэффициента концентрации ( $K_k$ ), вычисленные по отношению к средним содержаниям элементов в живом веществе [Войткевич и др., 1990].

Повышенный уровень содержаний свойственен Ni, Cu, V и Sr. Значения коэффициента накопления микроорганизмами остальных микроэлементов меньше 1 (относительно воды). Такие элементы, как Ag, Cr и Mo, практически не накапливаются в микроорганизмах (см. табл. 6). Пурпурный слой мата по сравнению с зеленым обладает большим содержанием  $C_{орг}$  (табл. 7). Минимальные же значения  $C_{орг}$  характе-

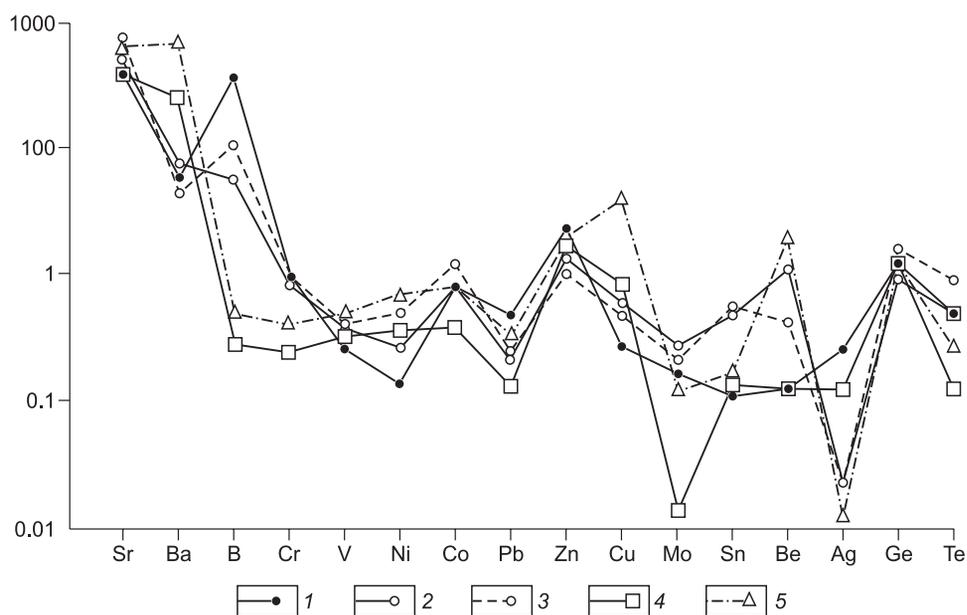


Рис. 6. График распределения логарифмов значений содержаний микроэлементов в водах, бактериальных матах и травертинах источника Хойто-Гол.

1 — вода, 2 — пурпурный слой мата, 3 — зеленый слой мата, 4 — пористый травертин, 5 — массивная гейзерит-травертиновая порода.

Таблица 6. Коэффициенты концентрации ( $K_k$ ) микроэлементов в бактериальном мате и травертинах относительно воды источника Хойто-Гол

Элемент	Пурпурный слой мата	Темно-зеленый слой мата	Пористый травертин	Массивная плотная гейзерит-травертиновая порода
Sr	1.2	1.9	1.0	1.7
Ba	0.90	0.80	4.4	3.0
B	0.24	0.45	0.01	0.02
Cr	0.08	0.08	0.24	0.43
V	1.7	1.6	1.4	2.2
Ni	2.2	3.8	2.5	5.5
Co	8.4	17	0.55	1.0
Pb	0.46	0.50	0.50	0.73
Zn	0.30	0.25	0.41	0.48
Cu	2.0	1.7	3.1	13
Mo	0.15	0.12	0.04	0.09
Sn	44	45	15	15
Be	9.6	3.5	12	16
Ag	0.07	0.04	0.41	0.22

Таблица 7. Рассчитанные содержания элементов-примесей (г/т), связанных с органическим углеродом ( $C_{орг}$ ) двухслойного бактериального мата (сухое вещество), и травертинов источника Хойто-Гол

Элемент	Пурпурный слой мата	Темно-зеленый слой мата	Пористый травертин	Массивная гейзерит-травертиновая порода
Sr	14.6	3.91	0.653	0.713
Ba	1.64	0.235	0.410	0.179
B	1.86	0.573	0.004	0.005
Cr	0.025	0.013	0.004	0.004
V	0.129	0.052	0.005	0.006
Ni	0.097	0.027	0.005	0.008
Co	0.203	0.068	0.0007	0.0008
Pb	0.065	0.012	0.004	0.003
Zn	0.385	0.051	0.026	0.020
Cu	0.183	0.023	0.013	0.035
Mo	0.007	0.0007	0.0001	0.0002
Sn	0.154	0.025	0.002	0.002
Be	0.353	0.021	0.023	0.019
Ag	0.007	0.00007	0.0002	0.00006
$C_{орг}$ %	18	7.2	4.0	3.2

ризируют травертины. Анализ содержания элементов-примесей, связанных с  $C_{орг}$  (см. табл. 6), показывает следующее: при превышении значений содержания  $C_{орг}$  пурпурного слоя по отношению к темно-зеленому в 2.5 раза отношения концентраций элементов-примесей ( $K_k$ ) образуют широкий диапазон значений. Они максимальны для Ag (100), Be (16.8) и Mo (10), Cu (8), Zn (7.5), Ba (7) и повышены ( $\geq 2.5$ ) для Sn (6.2), Pb (5.4), Sr (3.7), Ni (3.6), B (3.2), Co (3.0), V (2.5). Значение  $K_k$  менее 2.5 характеризует Cr (1.9).

Из приведенных данных следует, что сообщество пурпурных бактерий по сравнению с цианобактериями в большей степени поглощает Be, Cu, Ag, Ba, V.

### Микроэлементы в травертинах и гейзерит-травертиновых породах

Отложения травертинов образуют крупный покров  $300 \times 10$  м и ряд изолированных мелких выходов. Их формирование происходило и происходит в настоящее время с активным участием цианобактерий в водной среде, характеризующейся высокими значениями pH (8.3—9.1). В травертинах, как отмечалось выше, встречаются редкие слои и «корки» гейзеритов, содержащих бактериальные биопленки. Геохимическое своеобразие (см. табл. 5) хойто-гольских травертинов во многом определяется тем, что

они формировались из пресных, по [Перельман, Касимов, 1999], с минерализацией менее 1 г/дм<sup>3</sup> [Татаринов и др., 2010] (см. табл. 1), сравнительно низкотемпературных (до 36 °С) азотно-углекислых вод. В этой связи они отличаются содержаниями многих элементов-примесей от известных травертинов Байкальской рифтовой зоны [Татаринов и др., 2005, 2006, 2011] — продуктов гидротерм минеральных источников Аршана (углекислые воды) и Гаргинского (щелочные азотные термальные воды). По сравнению с последними травертины источника Хойто-Гол содержат меньшие количества Ва, Sr, Zn, Cr, Со, Ni. Исключение составляет медь, концентрация которой выше, чем в аршанских и гаргинских травертинах. Близкими к хойто-гольским содержаниями микроэлементов обладают травертины некоторых углекислых минеральных источников Большого Кавказа [Лаврушин и др., 2006]. «Пресноводные» травертины, образованные с участием микроорганизмов, известны в Западной Сибири [Шварцев и др., 2007].

Бактериальные пленки из пористого травертина источника Хойто-Гол в большей степени аккумулируют Ag ( $K_k = 2.86$ ), Ва ( $K_k = 1.74$ ) и Be ( $K_k = 1.1$ ), чем зеленый слой окисленных цианобактерий (см. табл. 7). Cu ( $K_k = 0.57$ ) и Zn ( $K_k = 0.51$ ) накапливаются в биомассе тех и других примерно в одинаковой степени. Остальные микроэлементы (Sr, В, Cr, V, Ni, Со, Pb, Мо, Sn) имеют значения  $K_k < 0.56$ . Из этого можно сделать вывод, что накопление последних в биомассе микроорганизмов сильно замедляется в ходе начальной стадии массового образования травертинового кальцита.

Плотные травертины с гейзеритами по сравнению с биомассой зеленого цианобактериального слоя из двухслойного мата сильно обогащены (в 3.8—7.5 раза) Cu, Ag, Cr, Be, Ва и в меньшей степени ( $K_k = 1.4—1.9$ ) Zn, Pb, V, Ni. Минимальные значения  $K_k (< 1)$  свойственны Sr, Sn, Мо, Со и В (см. табл. 4). Таким образом, процесс образования травертинов, сопровождающийся фоссилизацией бактериальных матов, привел к большему извлечению из воды подавляющей части микроэлементов. Значение отношения содержания  $C_{орг}$  в этой разновидности травертина (см. табл. 7) к таковому в цианобактериальном слое мата ( $K_k = 0.44$ ) косвенно характеризует степень участия бактерий в его формировании. Значения  $K_k$ , в 1.7—3.4 раза превышающие эту величину, характеризуют Cu, Be, Ag, Ва. Все остальные микроэлементы обладают  $K_k < 0.44$ . При этом часть из них (Sr, Ni, Pb, Zn, Мо, Cr) имеют величины  $K_k = 0.18—0.39$ , а другие (В, V, Со, Sn) — 0.009—0.080.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Геохимические барьеры

Поведение, распределение, условия концентрирования и рассеивания микроэлементов в трехкомпонентной Хойто-Гольской системе главным образом определяются геохимическими барьерами геологического и биологического происхождения, характером взаимодействия между ними. В группу геологических барьеров, рассмотренных ранее [Татаринов и др., 2010], объединяют гидродеформационный (гидросейсмогенный), а также генетически с ним связанные термодинамический ( $T$ , °С) и физико-химический (рН, Eh). Эти барьеры изменяют макро- и микроэлементный состав, температуру, щелочность и окислительно-восстановительный потенциал подземных вод, поступающих на дневную поверхность из грифонов. Тем самым они определяют условия проточной водной среды обитания бактериальных сообществ и травертинообразования и, в конечном счете, разнообразие, функциональное и количественное соотношение микроорганизмов, их способность к аккумуляции химических элементов и участию в минералообразовании. Для проточных частей водной системы источника Хойто-Гол главная роль в процессах распределения, концентрирования и рассеяния микроэлементов между водной фазой, биомассой микроорганизмов и травертиновыми отложениями принадлежит геохимическим барьерам биологического происхождения. Наиболее значимыми из них являются сорбционный, щелочной и окислительно-восстановительный, свойственные «бактериальным фильтрам» [Оборин и др., 2004]. Наличие контрастных по содержаниям ассоциаций микроэлементов, типичных для Хойто-Гольской биокосной системы, указывает на совмещение здесь, как и в других природных системах [Перельман, Касимов, 1999], различных геохимических барьеров, на интегральный характер их функционирования. Весьма сложной представляется интерпретация геохимических данных с точки зрения воздействия щелочного и окислительного барьеров на поведение микроэлементов. С одной стороны, проточная водная среда обитания микроорганизмов при удалении от грифонов Хойто-Гольского источника по значениям рН и Eh разделяется на три отрезка, ограниченных геохимическими барьерами: 0—5 м (рН = 7.5—7.7, Eh = 4—33 мВ); 5—40 м (рН = 8.2—8.3, Eh = 41—66 мВ); 60—80 м (рН = 8.0—9.1, Eh = 154—194 мВ), созданными скоплениями микроорганизмов [Татаринов и др., 2010]. С другой стороны, бактериальные маты и пленки меньших размеров формируют дискретные локальные щелочные и окислительные геохимические барьеры на всем протяжении водных потоков грифонных вод. Так, по данным [Бактериальная палеонтология, 2002], на расстоянии 10 мм от бактериальной пленки величины рН меняются от 9.6 до 7.0, а Eh — от +200 до –200 мВ. Клетки планктонных бактерий окружены оболочками водных молекул, толщина которых может достигать несколько сотен нанометров. Считается, что эти оболочки дей-

ствуют как диффузионные барьеры вокруг клеток [Douglas, 2005], концентрируя микробные метаболические продукты и ограничивая концентрации водных компонентов из среды обитания. Весьма своеобразен сорбционно-щелочной барьер, состоящий из фрагментов растительности с наросшими биопленками и глинистым материалом, которые осаждают сульфаты в донных отложениях проточных ручьев источника Хойто-Гол.

Важнейший фактор минералообразования — испарительный геохимический барьер [Перельман, Касимов, 1999]. Высушивание бактериальных биопленок, вызывающее переход значительного количества макро- и микроэлементов в минеральную форму (см. рис. 3—5), приводит к образованию на этом барьере органоминеральных «затравок» для травертинов и гейзерит-травертиновых пород. Появление последних необходимо для последующей массовой кристаллизации кальцита, других минералов.

### Геохимические особенности Хойтогорьской биокосной системы

Характерными геохимическими чертами Хойто-Гольской системы являются: 1) в балансе микроэлементов высокий процент содержания элементов литофильной группы (95.5 %) при низких — халькофильной (4.2 %) и сидерофильной (0.3 %); 2) весьма низкие значения концентраций части элементов группы железа (Ni, Cr, Co) и повышенные — Al, Be, V, As.

Микроэлементы по убывающим значениям уровней интенсивного накопления их бактериальными матами из вод Хойто-Гольского источника образуют ряд (в скобках — значения коэффициентов биологического концентрирования для пурпурных и зеленых слоев матов): Sn (44; 45), Co (8.4; 17), Be (9.6; 3.5), Ni (2.2; 3.8), Cu (2.2; 1.7), V (1.7; 1.6), Sr (1.2; 1.9). При этом Be и Cu в большей степени поглощаются и захватываются пурпурными бактериями, а Co, Ni, Sr — цианобактериями. Вся эта группа микроэлементов с  $K_k > 1$  поглощается, сорбируется биомассой на щелочных и окислительных геохимических барьерах. Половина же элементов, перечисленных в табл. 6, слабо извлекается микроорганизмами из воды ( $K_k < 1$ ): Ba, V, Cr, Pb, Zn, Mo. Причем в эту группу попадают микроэлементы, характеризующиеся как высокими (674—215 мкг/дм<sup>3</sup>) — В и средними (105—10 мкг/дм<sup>3</sup>) — Be, Cr, Zn, так и низкими (< 10 мкг/дм<sup>3</sup>) — Pb, Mo и Ag уровнями содержания в воде.

По сравнению с бактериальной биомассой травертины, отлагающиеся в условиях наиболее высокой щелочности водной среды, в максимальной степени концентрируют тот же ряд микроэлементов, кроме кобальта, но дополненный Ba и V и с другой их комбинацией в ряду убывающих величин  $K_k$  (в скобках): Be (16), Sn (15), Cu (13), Ni (5.5), Ba (3), V (3), Sr (1.7). Из этого сравнения следует, что травертины в большей степени, чем бактериальная биомасса, обогащены Be, Ni, V и особенно Cu при сильном обеднении Sn. Те и другие примерно одинаково накапливают Sr.

### Роль различных функциональных групп бактериального сообщества Хойто-Гольской системы в процессах минералообразования и геохимического поведения микроэлементов

Трофическая система бактериального сообщества источника Хойто-Гол состоит из различных функциональных групп микроорганизмов, связанных друг с другом и действующих совместно [Татаринов и др., 2010]. Здесь четко реализуется закономерность, свойственная формированию сообществ микроорганизмов, которая заключается в кооперации, а не конкуренции их видов [Заварзин, 2011]. Это относится не только к созданию различными функциональными группами бактерий, доминирующими их видами, «комфортных» друг для друга физико-химических условий водной среды обитания, как это было показано ранее [Татаринов и др., 2010], но и к «разделению труда», что приводит к селективному характеру процессов биоаккумуляции химических элементов и биоминералообразования.

В основании трофической системы бактериального сообщества источника Хойто-Гол находятся *бактерии-деструкторы органического вещества* — сапрофиты и целлюлолитики, численность которых весьма высока [Татаринов и др., 2010]. Средние численности их (данные по семи пробам, кл/мл): вода —  $5 \times 10^2$ , бактериальные маты —  $2 \times 10^5$ , илы —  $4 \times 10^5$ . Максимальные значения численности ( $10^6$  кл/мл) бактерий-деструкторов установлены в матах, сформированных в водной среде с параметрами: pH = 8.3, Eh = 66 мВ. Среди этой группы, включающей сапрофиты, целлюлолитики, сульфат- и железоредукторы, наиболее многочисленны сапрофиты ( $\geq 90$  %), разлагающие и окисляющие большую часть остатков водной и наземной растительности. Они создают благоприятную среду жизнедеятельности (гидролиз полимеров, образование органических кислот и низкомолекулярных органических веществ, перекиси водорода, газов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др.) для других физиологических групп. По нашему мнению, рассматриваемая группа бактерий извлекает значительную часть микроэлементов, в том числе Ni, Cr, Cu, лантаноиды из обогащенной ими фитомассы, и переводит в формы, доступные для поглощения бактериями других групп. В свою очередь известно, что растения способны к мобилизации и накоплению в больших количествах микроэлементов из минерального субстрата горных пород.

В специальной работе [Татаринов и др., 2007], посвященной изучению роли бактерий-деструкторов, разлагающих древесину, показано, что значительную часть наиболее важных и необходимых для жизни извлекаемых ими элементов (С, О, Р, Cl, S, Ca, Mg, Fe, Si, Ag, Au) в процессе высушивания они переводят в минеральные формы (гидрокарбонаты, водные хлориды, сульфиды, сульфаты, фосфаты и др.). При этом Ag связывается в сульфидной (акантит) и хлоридной (кераргирит) минеральных фазах, а Si — в аморфную фазу. Au выделяется в самородном виде.

Необычной по составу является биогеохимическая ассоциация Ni, Cr, Cu, S и Al в биопленках *серобактерий*, представленная минеральными выделениями в самородной форме и интерметаллидами. Отметим, что Ni совместно с другими самородными металлами (Sn, Cu, Fe, Cr) и интерметаллидами (Cu-Zn, Ni-Fe, Fe-Cr-Ti) встречен в незрелом органическом веществе фитопланктона, заключенном в солях (сильвин, галит) Верхнекамского месторождения [Сметанников, 2012]. В ассоциации с ними также присутствует практически весь набор групп биоминералов (оксиды, сульфиды, сульфаты, карбонаты), свойственный биопленкам серных бактерий (см. табл. 3), содержащих сильвин и галит. Известно, что Ni и Cr в высоких концентрациях, как и другие элементы переходной группы — катализаторы биохимических реакций, способны поглощать не только растения, но и бактерии [Cervantes et al., 2001; Федонкин, 2004]. В процессе высушивания бактериальных биопленок, т. е. постепенного умерщвления микроорганизмов, последние, чтобы выжить, вероятно, в первую очередь освобождаются от элементов-катализаторов, подобных Ni и Cr, ионы которых входят в состав ферментов.

Процесс высушивания биопленок *пурпурных бактерий* приводит к селективному обособлению в интерметаллическую минеральную фазу Zn и Ce. Часть Zn также осаждается в виде сфалерита, а лантаноиды связываются в монаците и, возможно, в гидроксилapatите, т. е. наблюдается парагенезис редких земель с фосфором. Выделению этих минералов предшествует осаждение Si в силикатной (кварц), а Ca, Mg, K, частично Na в карбонатной минеральных фазах.

В ходе получения мортмассы при высушивании *зеленые цианобактерии* по отношению к Cr, Zn, Cu ведут себя как серные и пурпурные бактерии, выделяя эти элементы в минеральные фазы интерметаллидов. Лантаноиды же концентрируются в монаците.

Биопленки различных функциональных групп бактериального сообщества источника Хойто-Гол выступают в роли затравок при хемогенном образовании травертинов и гейзерит-травертиновых пород. Параллельно с кристаллизацией последних бактерии осаждают Zn и Ce, Ni и Cr в форме интерметаллидов. С другой стороны, часть Zn они связывают в интерметаллид с Sn и сульфат (цинкозит), а редкие земли в карбонатную фазу (калкинсит).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многие особенности биокосной системы термальные воды—микроорганизмы—травертины Байкальской рифтовой зоны изучены на Гаргинском и Аршанском источниках [Замана, 2000; Татаринов и др., 2005, 2006; Лазарева и др., 2010, 2012; Замана и др., 2011; Плюснин и др., 2008, 2011, 2013]. Соответственно можно выделить два типа такой системы (гаргинский и аршанский), различающихся химизмом и физико-химическими параметрами термальных вод, определяющих геохимическую обстановку жизнедеятельности бактериальных сообществ и процессы минералообразования. Гаргинская система представлена высокотемпературными (73—75 °С) пресными и очень слабоминерализованными (0.50—1.03 г/дм<sup>3</sup>), слабощелочными (рН 7.7—8.4), азотными, натриево-сульфатными водами, а Аршанская — низко- и умеренно температурными (7—44 °С) солоновато-солеными (2.0—4.5 г/дм<sup>3</sup>), кислыми (рН 6.1—6.6), сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевыми.

Авторами предлагается для Байкальского региона выделить еще один — третий — хойто-гольский тип биокосной системы термальные воды—микроорганизмы—травертины. Его специфика определяется параметрами вод одноименного источника: пресные умеренно температурные (26—36 °С), нейтрально-щелочные (рН 7.0—9.1), азотно-углекислые, кальциево-натриево-гидрокарбонатные.

Результаты проведенных минералого-геохимических исследований биокосной системы Хойто-Гольского источника позволяют отнести ее к классу сложных самоорганизующихся природных эколого-геологических систем. Установлено, что в процессах миграции, рассеивания и концентрирования необходимых для жизни ионов Na, K, Ca, Mg и переходных металлов (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, W, Mo) ведущая роль принадлежит бактериальному сообществу. Прежде всего, отметим определяющее значение совокупности различных функциональных групп микроорганизмов в создании фрактальной дискретной системы биогеохимических барьеров. Во-вторых, весьма велика роль бактерий в образовании минеральных фаз различных химических элементов. Следуя классификации биоминералов [Лапо, 1985], можно утверждать, что с микроорганизмами Хойто-Гольской системы связана кристаллизация: 1) ортобиогенных минералов, локализованных во внутренних и наружных частях живых клеток; 2) метабиогенных — продуктов перекристаллизации, псевдоморфного замещения ортобиогенных минералов, образования живых и мертвых биопленок, отдельных фрагментов слоистых матов.

Важнейший фактор минералообразования — испарительный геохимический барьер. Высушивание бактериальных биопленок, вызывающее переход значительного количества макро- и микроэлементов в минеральную форму, приводит к образованию на этом барьере органоминеральных «затравок» для травертинов и гейзерит-травертиновых пород.

Установлено, что биомасса различных функциональных групп бактериального сообщества при высушивании «освобождается» от отдельных металлов-катализаторов (Ni, Cr, Fe, Cu, Zn, Se), переводя их в минеральную форму самородных элементов и интерметаллидов. Однако механизм этого пока неясен и требует специальных исследований. С точки зрения разработки биотехнологий извлечения рудных элементов данное явление заслуживает большого внимания.

Работа выполнена в рамках программы МОН РФ № 1990 и при поддержке РФФИ (гранты 15-44-04302, 15-04-01275-а).

## ЛИТЕРАТУРА

- Аринушкина Е.В.** Руководство по химическому анализу почв. М., Наука, 1980, 478 с.
- Бактериальная палеонтология** / Ред. А.Ю. Розанов. М., ПИН РАН, 2002, 188 с.
- Бархутова Д.Д., Цыренова Д.Д., Брянская А.В., Данилова Э.В., Зайцева С.В., Намсараев З.Б.** Микробные сообщества термальных источников // Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2011, с. 102—160.
- Борисенко И.М., Очиров Ю.Ч., Сусленкова Р.М.** Состав травертинов из отложений некоторых минеральных источников Забайкалья // Гидрогеохимия подземных вод Забайкалья. Улан-Удэ, Изд-во БФ СО АН СССР, 1976, с. 36—50. (Тр. ГИ БФ СО АН СССР, вып. 7).
- Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.** Справочник по геохимии. М., Недра, 1990, 480 с.
- Грудев А.П., Яхонтова Л.К.** О взаимодействии информации при биокосных взаимодействиях с участием минералов // ДАН, 1996, т. 348, № 3, с. 357—359.
- Заварзин Г.А.** Микробный геохимический цикл кальцита // Микробиология, 2002, т. 71, № 1, с. 5—22.
- Заварзин Г.А.** Становление биогеохимических циклов // Палеонтологический журнал, 2003, № 6, с. 16—24.
- Заварзин Г.А.** Какосфера. Философия и публицистика. М., Ruthenica, 2011, 460 с.
- Замана Л.В.** Кальциевые минеральные равновесия азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геохимия, 2000, № 11, с. 1159—1164.
- Замана Л.В., Пиннекер Е.В.** Особенности формирования карбонатной системы азотных термальных вод Забайкалья // ДАН, 1999, т. 366, № 6, с. 803—805.
- Замана Л.В., Хахинов В.В., Данилова Э.В., Бархутова Д.Д.** Гидрохимия и типы минеральных источников // Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2011, с. 41—101.
- Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н., Кивкадзе О.Е.** Травертины Северного Кавказа // Литология и полезные ископаемые, 2006, № 2, с. 154—182.
- Лазарева Е.В., Брянская А.В., Жмодик С.М., Смирнов С.З., Пестунова О.П., Бархутова Д.Д., Полякова Е.В.** Минералообразование в цианобактериальных матах щелочных гидротерм Баргузинской впадины Байкальской рифтовой зоны // ДАН, 2010, т. 430, № 5, с. 675—680.
- Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Петрова И.В., Колмогоров Ю.П., Федорин М.А., Брянская А.В., Таран О.П.** Исследования распределения элементов между цианобактериальным сообществом и карбонатной постройкой термального источника методом РФА СИ // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, № 5, с. 77—85.
- Лапо А.В.** Живое вещество в минералообразовании // Зап. ВМО, 1985, вып. 114, № 1, с. 26—29.
- Маракушев А.А., Маракушев С.А.** Металлогеническая и биогеохимическая систематика переходных металлов // ДАН, 2004, т. 396, № 4, с. 530—534.
- Маракушев А.А., Гаврилов Н.М., Маракушев С.А.** Периодичность изменения термодинамических, физических и биогеохимических свойств элементов // ДАН, 2003, т. 393, № 2, с. 241—247.
- Намсараев З.Б., Горленко В.М., Намсараев Б.Б., Бархутова Д.Д.** Микробные сообщества щелочных гидротерм. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2006, 111 с.
- Никитин Б.А.** Методы определения содержания гумуса в почве // Агрехимия, 1972, № 3, с. 123—126.
- Оборин А.А., Рубинштейн Л.М., Хмурчик В.Т., Чурилова Н.С.** Концепция организованности подземной биосферы. Екатеринбург, УрО РАН, 2004, 148 с.
- Перельман А.И.** Биокосные системы Земли. М., Наука, 1977, 160 с.
- Перельман А.И., Касимов Н.С.** Геохимия ландшафта. М., Изд-во «Астрей-2000», 1999, 768 с.

**Плюснин А.М., Суздальницкий А.П., Адушинов А.А., Миронов А.Г.** Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (4), с. 564—570.

**Плюснин А.М., Чернявский М.К., Посохов В.Ф.** Условия формирования гидротерм Баргузинского Прибайкалья по данным микроэлементного и изотопного состава // Геохимия, 2008, № 10, с. 1063—1072.

**Плюснин А.М., Дамбаев В.Б., Зякун А.М.** Изотопные вариации Н, С, О воды, грунтов и микробных матов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2011, с. 271—289.

**Плюснин А.М., Замана Л.В., Шварцев С.Л., Токаренко О.Г., Чернявский М.К.** Гидрогеохимические особенности состава азотных терм Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 647—664.

**Сметанников А.Ф.** Минералогия солей и благородных металлов Верхнекамского месторождения: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. Сыктывкар, ИГ УрО РАН, 2012, 40 с.

**Сороковикова Е.Г.** Цианобактерии термальных источников Байкальской рифтовой зоны и их роль в осаждении кремнезема как модельных объектов для исследования микрофоссилий: Автореф. дис. ... к.б.н. М., ПИН РАН, 2008, 17 с.

**Татаринов А.В., Яловик Л.И., Намсараев З.Б., Плюснин А.М., Константинова К.К., Жмодик С.М.** Роль бактериальных матов в петрогенезисе и образовании рудных минералов травертинов азотных гидротерм Байкальской рифтовой зоны // ДАН, 2005, т. 403, № 5, с. 678—681.

**Татаринов А.В., Яловик Л.И., Данилова Э.В., Намсараев З.Б.** Участие микроорганизмов в образовании травертинов и сапропелитового керогена в отложениях термальных углекислых вод Байкальской рифтовой зоны // ДАН, 2006, т. 411, № 4, с. 1435—1438.

**Татаринов А.В., Яловик Л.И., Данилова Э.В., Прокопчук С.И., Жмодик С.М., Бархутова Д.Д.** Роль микроорганизмов в гипергенном преобразовании полиметаллических руд и формировании биогеохимических аномалий благородных металлов на месторождениях Забайкалья // ДАН, 2007, т. 414, № 5, с. 651—655.

**Татаринов А.В., Данилова Э.В., Яловик Л.И., Бархутова Д.Д., Намсараев З.Б., Брянская А.В., Плюснин А.М.** Бактериальные сообщества термального источника Хойто-Гол (Восточные Саяны) и эколого-геологические условия их формирования // Геохимия, 2010, № 2, с. 164—173.

**Татаринов А.В., Яловик Л.И., Данилова Э.В.** Бактериальное минералообразование и геохимическое концентрирование элементов // Геохимическая деятельность микроорганизмов гидротерм Байкальской рифтовой зоны. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2011, с. 221—270.

**Федонкин М.А.** Изменение доступности металлов и эвкариотизация биосферы в докембрии // Современные проблемы геологии. М., Наука, 2004, с. 426—447. (Тр. ГИН РАН, вып. 565).

**Шварцев С.Л., Лепокурова О.Е., Копылова Ю.Г.** Геохимические механизмы образования травертинов из пресных вод на юге Западной Сибири // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (8), с. 852—861.

**Юшкин Н.П.** Биоминеральные взаимодействия: 42-е чтение им. В.И. Вернадского, 12 марта 2002 г. М., Наука, 2002, 60 с.

**Яхонтова Л.К., Грудев А.П., Зуев В.В.** Проблемы изучения системы минеральный субстрат—микроорганизм // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 1994, № 5, с. 80—92.

**Cervantes C., Campos-Garcia J., Devars S., Gutiérrez-Corona F., Loza-Tavera H., Torres-Guzmán J.C., Moreno-Sánchez R.** Interactions of chromium with microorganisms and plants // FEMS Microbiol. Rev., 2001, v. 25, № 3, p. 335—347.

**Douglas S.** Mineralogical footprint of microbial life // Amer. J. Sci., 2005, v. 305, p. 503—525.

**Gadd G.M.** Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment // J. Chem. Technol. Biotechnol., 2009, v. 84, p. 13—28.

**Gadd G.M., Raven J.A.** Geomicrobiology of eukaryotic microorganism // Geomicrobiol. J., 2010, v. 27, p. 491—519.

**Konhauser K.** Introduction to geomicrobiology. Oxford, Blackwell Science, 2007, 425 p.

**Pümpel T., Paknikar K.M.** Bioremediation technologies for metal-containing wastewaters using metabolically active microorganism // Adv. Appl. Microbiol., 2001, v. 48, p. 135—169.

**Toeniskoetter S., Dommer J., Dodge T.** The biochemical Periodic Table. Minnesota, Univ. Minnesota, 2004, 2 p.

**Toeniskoetter S., Dommer D., Dodge T.** The biochemical Periodic Table, 2016, <http://reawag-bbd.ethz.ch/periodic/index.html>.