

УДК 550:47:550(72+73):552.578.3

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА ДУХОВОЕ НА СТАДИИ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА, ВОСТОЧНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ

Г.А. Леонова¹, А.Е. Мальцев¹, С.К. Кривоногов^{1,2}, **В.А. Бобров¹**, В.Н. Меленевский³,
В.А. Бычинский⁴, А.А. Богуш¹, Л.М. Кондратьева⁵, Л.В. Мирошниченко¹

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

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

⁴Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

⁵Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хабаровск, ул. Дикопольцева, 56, Россия

Изучен 6-метровый керн голоценовых отложений оз. Духовое. По вещественному составу керн неоднороден и имеет четкую слоистость. Озерные отложения представлены верхними 293 см. Проведены послойные микробиологические исследования отложений. Высокая общая численность гетеротрофных бактерий выявлена в верхнем (0–15 см) и более глубоком (110–150 см) интервалах сапропеля. Сульфатредуцирующие бактерии обнаружены только в цистах хризифитовых водорослей (Chrysophyceae). Отношение $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ показывает степень «карбонатности» донных осадков. В сапропеле озера оно невысокое (0.2), что указывает на геохимическую специфику (бескарбонатный сапропель). Концентрации Na, Mg, Al, Si, Al, Ca, Fe, Mn, Zr и Cr в сапропеле находятся в пределах средних концентраций для земной коры, глинистых сланцев и океанических пелагических глин, а U и Mo превышают таковые. Фитопланктон обогащен фосфором (биогенный элемент) и халькофильными элементами (Zn, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Cu), характеризующими загрязненность современной атмосферы Прибайкалья. В результате диагенетических процессов происходит трансформация поровых вод — рост минерализации по сравнению с озерной водой, увеличение концентраций биогенных компонентов (HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}) и уменьшение SO_4^{2-} . В органоминеральных отложениях ниже горизонта 200 см обнаружены скопления фрамбоидов пирита, а в сапропеле — фосфаты железа, представленные вивианитом.

Органическое вещество, биопродукты, сапропель, минеральное вещество, диагенез, микроорганизмы, трансформация поровых вод, аутигенные минералы

BIOGEOCHEMICAL FEATURES OF THE FORMATION OF THE HOLOCENE SEDIMENTS IN LAKE DUKHOVOE AT THE STAGE OF EARLY DIAGENESIS IN EASTERN BAIKALIA

G.A. Leonova, A.E. Mal'tsev, S.K. Krivonogov, **V.A. Bobrov**, V.N. Melenevskii,
V.A. Bychinskii, A.A. Bogush, L.M. Kondrat'eva, L.V. Miroshnichenko

A 6-meter core of the Holocene sediments in Lake Dukhovoe is studied. The material composition of the core is heterogeneous and has clear bedding. Lacustrine sediments are represented by the upper 293 cm. Each bed of the sediments is subjected to microbiological analysis. A high total number of heterotrophic bacteria is revealed in the upper (0–15 cm) and deeper (110–150 cm) sapropel intervals. Sulfate-reducing bacteria are identified only in Chrysophyceae cysts. The $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio shows the degree of “carbonate content” of bottom sediments. It is low in the sapropel of the lake (0.2), which indicates the geochemical specificity (carbonate-free sapropel). The Na, Mg, Al, Si, Al, Ca, Fe, Mn, Zr, and Cr concentrations in sapropel are within the average concentrations for the Earth's crust, shale, and oceanic pelagic clays, while U and Mo exceed them. Phytoplankton is enriched in phosphorus (biogenic element) and chalcophile elements (Zn, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, and Cu), which characterize the pollution of the modern atmosphere of the Baikal region. Diagenetic processes result in the transformation of the pore waters, namely an increase in mineralization as compared to lake water, an increase in the concentrations of biogenic components (HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , and PO_4^{3-}) and a decrease in SO_4^{2-} . Pyrite framboid accumulations are revealed in organomineral sediments below the horizon of 200 cm, and iron phosphates represented by vivianite are identified in sapropel.

Organic matter, bioproducts, sapropel, mineral matter, diagenesis, microorganisms, pore water transformation, authigenic minerals

© Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Кривоногов С.К., **Бобров В.А.**, Меленевский В.Н., Бычинский В.А., Богуш А.А., Кондратьева Л.М., Мирошниченко Л.В., 2023

✉ e-mail: leonova@igm.nsc.ru

ВВЕДЕНИЕ

Недостаточная изученность формирования органогенных донных отложений (сапропели) в континентальных озерах на стадии раннего диагенеза ставит эту проблему в ряд чрезвычайно актуальных как в теоретическом, так и практическом аспектах [Леонова, Бобров, 2012; Леонова и др., 2014а, 2015; Меленевский и др., 2015; Мальцев и др., 2019а]. Сапропель — вещество преимущественно биологического происхождения. Исходным сапропелеобразующим материалом служат остатки водных организмов — планктона, бентоса, водорослей, макрофитов (*автохтонное* органическое вещество), а также поступающие с водосбора гумусовые вещества, пыльца, споры и остатки наземных растений (*аллохтонное* органическое вещество) и неорганические минеральные примеси (глина, песок). Преобразование их в сапропель происходит под воздействием биохимических, микробиологических, механических и физико-химических процессов. Благоприятные места для образования сапропеля — стоячие или застаивающиеся водоемы: озера, пруды, старицы медленно текущих рек [Потонье, 1920].

По содержанию органической и неорганической компонент сапропели относятся к органической и органоминеральной группам донных отложений. Сапропели противопоставляют высокозольным озерным отложениям (глины, пески, мергели), принимая в качестве условной границы для этого разграничения 15 % содержания органического вещества (ОВ). Выделяют две группы сапропелей: собственно сапропели, содержащие больше чем 50 % ОВ, и обедненные ОВ сапропели с 15—50 % последнего. При наступлении бореального, а в истории других озер суббореального климата, часто переходной была именно эта граница содержания ОВ [Кордэ, 1960].

Сапропели являются характерными отложениями озер умеренного пояса и тесно связаны с природной зональностью, определяющей развитие той или иной биогенной продукции [Штин, 2005; Топачевский, 2011; Курзо и др., 2012; и др.]. Органическое вещество в сапропелях на протяжении того или иного исторического отрезка времени накапливается с разной интенсивностью в результате различного проявления экзо- и эндогенных факторов. Однако практически для каждого озера характерна общая тенденция — увеличение органической компоненты в вертикальном разрезе отложений к верхним современным слоям. Главной причиной этого является изменение трофности озер, которые могут пройти все стадии развития: от олиготрофной (с низким), через мезотрофную (с умеренным) и эвтрофную (с большим) содержанием питательных (биогенных) веществ в воде [Жуховицкая и др., 1998].

Современные озера находятся на различных трофических стадиях своей эволюции, что связано с условиями их развития, морфометрией озерных котловин и водосборных бассейнов, характером проточности и в целом с динамическим равновесием озерной геосистемы. Сдвиги в равновесии геосистемы вызываются главным образом общеклиматическими изменениями. Они приводят к изменению местных процессов денудации и сноса минеральных веществ в водоемы, изменяют внутриводоемные процессы продуцирования органического вещества, что находит отражение в скорости накопления донных отложений и соотношении в них органической и минеральной составляющих. Комплексные исследования длинных колонок донных отложений с ненарушенной стратификацией (керны бурения) и анализ изменения содержания органического вещества по их глубине показывают, что неоднородные климатические условия на протяжении послеледникового времени обуславливают варьирование состава и свойств формирующегося сапропеля. В определенных климатических условиях проточные озера, являясь открытыми динамическими системами, аккумулируют на дне значительное количество продуктов денудации, обогащенных минеральными веществами, поступающими с большой площади водосбора. По мере снижения проточности озер по климатическим причинам или в результате заиления возникают специфические биогеохимические барьеры в виде заросших литоральных зон и заторфованных берегов озер, что резко снижает привнос кластогенного материала с прилегающего водосбора и создает условия для более интенсивного накопления органического вещества в донных отложениях [Жуховицкая и др., 1998; Мальцев и др., 2019а].

Сапропели современных озер Восточного Прибайкалья формировались в течение голоцена в условиях послеледникового потепления. Озера с сапропелевым типом осадконакопления встречаются в данном регионе не часто, поскольку гористый рельеф Восточного Прибайкалья обуславливает преимущественное минеральное осадконакопление в озерах. Условия для накопления сапропелевых отложений существуют, в частности, в озерах конечно-моренных возвышенностей, образованных плейстоценовыми ледниками. Крупные морены со многими озерами расположены на юго-восточном побережье Байкала [Кривоногов, 2010].

Большое количество работ посвящено палеореконструкциям ландшафтов и климата в позднем плейстоцене и голоцене по результатам спорово-пыльцевого и диатомового анализов вертикальных осадочных разрезов малых озер Прибайкалья и Забайкалья [Безрукова и др., 2008, 2011; Tarasov et al., 2009, 2018; Shichi et al., 2009; Складов и др., 2010; Fedotov et al., 2012; Kostrova et al., 2012; Müller et al., 2014; Крайнов и др., 2017; Bezrukova et al., 2017; и др.]. Обобщающих работ по биогеохимии полных разрезов сапропелевых отложений малых озер Восточного Прибайкалья очень мало, за исключением

отдельных публикаций [Бобров и др., 2012, 2019; Леонова и др., 2012, 2014а,б, 2015, 2018, 2019; Bogush et al., 2013, 2022; Мальцев и др., 2014, 2019а,б; Меленевский и др., 2015]. Это и явилось причиной к написанию данной статьи, поскольку биогеохимические исследования ненарушенных кернов бурения донных отложений дают возможность выделять однородные интервалы и границы изменения условий седиментации за весь период голоцена, ассоциации химических элементов и основные закономерности их дифференциации в осадочной толще на стадии раннего диагенеза.

ОПИСАНИЕ РАЙОНА И ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Вся территория восточного побережья Байкала имеет мелкоблоковое строение, в пределах которого выделяются участки с разной интенсивностью неотектонических движений. В междуречье Баргузина и Турки преобладают разломы северо-восточной ориентировки, ограничивающие узкие протяженные блоки. Разломы были заложены в палеозое. В кайнозое тектонические движения возобновились, и возникла серия мелких депрессий, ориентированных, как и впадина Байкала, в северо-восточном направлении, в том числе Шанталыкская впадина, в пределах которой расположено оз. Духовое на южном берегу Баргузинского залива [Булаев и др., 2012]. В геологическом строении побережья Баргузинского залива принимают участие различные интрузивные образования — верхнепротерозойские—нижнепалеозойские гранитоиды, палеозойские гранитоиды, сиениты, диориты, образовавшиеся в результате кристаллизации магмы, внедрившейся в толщи земной коры и мантии [Байкал..., 1993; Мац и др., 2001; Будаев и др., 2012].

Озеро Духовое (координаты: 53° 18' с.ш., 108° 53' в.д.) находится в 18 км к югу от устья р. Баргузин и в 2 км от Байкала у с. Максимиха на высоте 514 м над ур. м. и 58 м над уровнем Байкала (рис. 1). Длина озера составляет 4.4 км, ширина — 2.3 км, глубина не более 2.8 м, площадь акватории — 6.16 км², водосбор — 87.5 км². В озеро впадает несколько ручьев и ключей, главным образом на восточном и южном берегах. Из озера вытекает небольшая р. Духовая (2.5 км), которая впадает в Байкал [Шерхаева..., 2020].

Озеро расположено на седловине (вероятно, опущенный наклонный тектонический блок) между западным склоном хр. Голондинский и приподнятым блоком, формирующим берег оз. Байкал. Озеро образовалось в результате формирования шлейфа склоновых отложений (курумника) на южном краю седловины, вероятно, в позднеледниковую эпоху. Курумник выступает плотиной, через которую из озера вытекает р. Духовая. Озеро прижато к западному краю образованной котловины, мелководное (не глубже 2.8 м по нашим измерениям), треугольной формы, южный и частично юго-восточный участки котловины представляют собой топкое болото с небольшими озерками [Скабичевский, 1942; Думитрашка, 1949].



Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Духовое (Восточное Прибайкалье).

Климат территории водосбора континентальный, среднее количество осадков 380 мм, из них 279 мм приходится на теплое время. Средние температуры января: –19 °С, июля: +18 °С. Озеро Духовое питается в основном атмосферными осадками, частично водами ручьев и ключей. На водосборе озера распространены преимущественно светлохвойные таежные леса, которые вплотную подходят к озеру на крутом западном берегу. Почвенный покров водосборного бассейна оз. Духовое представлен дерновыми лесными почвами и подзолами [Байкал..., 1993].

Экологические условия, характеризующие современное состояние оз. Духовое (мелководность, отсутствие стратификации воды по кислороду и температуре), благоприятны для массового развития микроскопических по размерам группировок фитопланктона и цианобактерий. Исследован современный озерный биоценоз, в котором определены доминирующие виды продуцентов органического вещества по их доле вклада (% от общей численности) (табл. 1). В пробах планктона, отобранных в июле 2008 г., представлены зеленые (Chlorophyta — 16 видов), диатомовые (Bacillariophyta — 8 видов) водоросли и цианобактерии (Cyanoprokaryota — 9 видов). В общей численности преобладают диатомовые водоросли *Synedra berolinensis* Lemm. (24 %), *Aulacoseira granulata* (Ehr.) Simonsen (18 %), *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Brebisson (17 %) и цианобактерии — *Planktolyngbya limnetica* (Lemm.) Kom.-Legn. et Cronberg (12 %), *P. contorta* (Lemm.) An. et Kom. (4.5 %) [Леорова и др., 2012].

Основная масса ОВ, поступающего в донные осадки оз. Духовое, имеет автохтонное планктонное происхождение [Леорова и др., 2019], поскольку ОВ планктонного детрита, осаждающегося на дно, в незначительной степени подвергается окислению и деструкции. Это обусловлено малыми глубинами оз. Духовое, не превышающими 2.8 м. Близкие по значениям концентрации $C_{орг}$ в фитопланктоне (21 %) и верхнем 2-сантиметровом слое донных отложений (22 %) косвенно свидетельствует о том, что почти все ОВ фитопланктона «наследуются» донным осадком, согласно модели «прямого унаследования» [Юдович, Кетрис, 1990].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бурение донных отложений оз. Духовое проведено совместно с ИГХ СО РАН в июле 2008 г. с помощью компактной разборной буровой установки, состоящей из надувного понтона водоизмещением около 5 т, вышки с грузоподъемными механизмами, бура с набором штанг общей длиной 30 м и модифицированного пробоотборника Ливингстона. Применяемая вибрационная технология бурения позволяет вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы [Krivonogov et al., 2012a,b]. В центральной части оз. Духовое была пробурена скважина и поднят керн длиной 6.0 м и диаметром 7.5 см. Керн непрерывный и имеет ненарушенную структуру, что позволяет изучать особенности формирования вскрытой толщи стратифицированных осадков. На берегу керн выдавливали из пробоотборника, предварительно описывали и фотографировали, упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы целиком и в таком виде транспортировали.

Пробы озерной воды отбирали с борта лодки в поверхностном (0.5 м) и придонном горизонтах батометром. Сразу после отбора в пробах воды проводили измерение водородного показателя (pH), окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и температуры при помощи pH-анализатора «Анион 4151», определяли растворенный кислород йодометрическим методом [Методика..., 1997]. Воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) отбирали в пластиковые 1.5-литровые бутылки и не консервировали. Воду на микроэлементы отбирали в полиэтиленовые контейнеры и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты марки о.с.ч. (особо чистая) из расчета 4 мл кислоты на 1 л раствора [Руководство..., 1983].

Таблица 1. Относительный вклад доминирующих видов организмов в общую численность планктонной пробы оз. Духовое (июль 2008 г.)

Фитопланктон	Долевое участие (%) в пробе
Отдел (Bacillariophyta)	65.7
<i>Synedra berolinensis</i> Lemm.	23.5
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehr.) Simonsen	17.5
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Brebisson	16.5
<i>Scenedesmus acuminatus</i> var. <i>elongatus</i> G.M.Smith	3.05
<i>Scenedesmus denticulatus</i> var. <i>disciformis</i> Hortob.	3.90
<i>Synedra acus</i> Kützing	1.25
Отдел (Chlorophyta)	10.8
<i>Pediastrum boryanum</i> (Turp.) Menegh.	6.5
<i>Pediastrum duplex</i> Meyen	1.48
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i> Wood	2.80
Отдел (Cyanoprokaryota)	17.8
<i>Planktolyngbya limnetica</i> (Lemm.) Kom.-Legn. et Cronb.	11.7
<i>Planktolyngbya contorta</i> (Lemm.) An. et Kom.	4.53
<i>Merismopedia hyalina</i> (Ehrenberg) Kützing	1.64

Примечание. Видовой состав планктона и доленое участие в пробах определен к.б.н. Е.Г. Сорокиковой (ЛИН СО РАН).

Биологические объекты отбирали с целью выявления основных продуцентов ОВ (виды-сапропеллообразователи). Планктон собирали малой планктонной сетью с фильтрующим конусом из капронового сита с размером ячеек № 77, что позволило получить пробы микроскопических организмов фитопланктона и цианобактерий. Планктонная сеть заглублялась на некотором удалении от берегов на оптимальную глубину, гарантирующую от взмучивания донного осадка и захвата планктонной сетью более крупных частиц терригенной взвеси абразивного характера [Руководство..., 1983]. Фитопланктон и цианобактерии помещали в 1.5-литровые пластмассовые бутылки в виде суспензии и в таком виде транспортировали.

В лабораторных условиях керны донных отложений вынимали из пластиковых труб и препарировали на фрагменты (2, 5 и 10 см), затем пробы высушивали до воздушно-сухого состояния и истирали в агатовых ступках.

Фитопланктон и цианобактерии сгущали отстойным методом, затем сливали верхнюю часть воды из бутылок (декантировали). Часть декантированного осадка фиксировали формалином для определения в нем долевого соотношения доминирующих видов фитопланктона и цианобактерий (определение видов и процентного содержания их численности в пробе выполнено к.б.н. Е.Г. Сорокиной, ЛИН СО РАН). Оставшуюся часть декантированного осадка высушивали до воздушно-сухого состояния, гомогенизировали (истирали в агатовой ступке). Образцы биообъектов, сапропеля и органо-минеральных осадков подвергали сухому озолению в кварцевых чашах в муфельной печи путем ступенчатого нагревания до 450 °С в течение 2—4 ч согласно методике [Карякин, Грибовская, 1979], для химического анализа. При подготовке проб для определения в них ртути процедура озоления исключалась.

Поровые воды отжимали из 10-сантиметровых слоев сильнообводненного керна сапропеля по стандартной методике [Шишкина, 1972] в прессформе диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса малого образца «КЗФ 4602». Сразу же после отжима поровых вод в них измеряли pH и Eh на pH-анализаторе «Анион 4151» и сразу анализировали. Коэффициенты водной миграции (K_x) элементов рассчитаны по [Перельман, 1982]:

$$K_x = m_x \cdot 100 / a \cdot n_x,$$

где m_x — содержание элемента x в воде (мг/л); n_x — содержание элемента x в породе (в донном осадке) (мас. %), a — минерализация (мг/л).

Увеличение K_x показывает возрастание интенсивности выноса элемента из зоны выветривания. Для оценки интенсивности водной миграции используются четыре градации коэффициента водной миграции [Перельман, 1982]: 1) очень сильная (K_x изменяется от $n \cdot 10$ до $n \cdot 100$); 2) сильная ($n - n \cdot 10$); 3) средняя ($0.1n - n$); 4) слабая и очень слабая ($K_x < 0.01n$).

Анализ основного ионного состава озерной воды проведен в лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «Верхнеобьегионводхоз» по стандартным методикам [Методика..., 2004, 2005; Массовая концентрация..., 2006]. Анионы HCO_3^- и Cl^- определяли титриметрическим методом, SO_4^{2-} — турбидиметрическим, PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ — фотометрическим.

Анализ основного анионного состава (Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-}) поровых вод определен методом капиллярного электрофореза (прибор «Капель 103-Р») в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН. Этот метод позволяет определять анионы из небольшого объема воды (15—30 мл). Гидрокарбонат-ион (HCO_3^-) определен титриметрическим методом. Элементный состав озерных и поровых вод (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu, Ni) определен методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с пламенной и электротермической атомизацией в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (ЦКП МИИ СО РАН). Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС) использован для определения в озерной и поровой воде концентраций Si, Al, B, Ba, Ca, Mg, Sr, P, Na, K, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti в ЦКП МИИ СО РАН (необходимый объем воды для анализа 5—10 мл). Замеры проводили на приборе ICP-OES spectrometer IRIS Advantage американской фирмы Thermo Jarrell, в аналитической программе которого предусмотрено измерение и учет фона, введение поправок на систематическую погрешность, обусловленную спектральными наложениями.

Элементный анализ твердых образцов (донные отложения, биообъекты) определен методами ААС и ИСП АЭС. Масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) использован для определения концентраций редкоземельных и высокозарядных (Zr, Nb) элементов в пробах донных отложений и биологических образцах. Использование высокочувствительного масс-спектрометра ELEMENT в сочетании с ультразвуковым распылителем U-5000AT+ (для введения растворов) позволяет снизить инструментальные пределы обнаружения редкоземельных и высокозарядных элементов и анализировать растворы с высокой степенью разбавления без потери данных [Николаева и др., 2008]. Анализы проведены в ЦКП МИИ СО РАН.

Элементный анализ органического вещества (C, H, N, S) в пробах сапропеля и биообъектов выполнен на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН по методике [Фадеева и др., 2008]. Кислород определен расчетным путем.

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в пробах сапропеля и биообъектов определен по методу Тюрина [Аринушкина, 1970] в ИПА СО РАН.

Формы нахождения серы ($S_{\text{общ.}}$ — общая, $S_{\text{сульфат}}$ — сульфатная (VI) и $S_{\text{сульфид}}$ — сульфидная (II)) определены в ИК СО РАН.

Микробиологические исследования по определению численности и послойного распределения различных физиологических групп аэробных и анаэробных микроорганизмов по глубине керна донных отложений проведены в ИВЭП ДВО РАН. Характеристика микробных сообществ (обнаружение и учет микробов) изучалась культурально-зависимым методом, включая посев суспензии донных отложений (1 г/100 мл воды) на селективные агаризованные среды с использованием метода предельного разбавления [Кондратьева и др., 2011]. Количество колоний выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ/г).

Пиролитический метод в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) применяли для исследования трансформации органического вещества на ранних стадиях диагенеза по глубине керна донных отложений. Пиролиз проводили в ИНГТ СО РАН на анализаторе SR Analyzer Humble Instruments. Суть метода заключается в ступенчатом нагреве исследуемой пробы в токе гелия по температурной программе (на первой ступени при изотерме $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 мин), далее со скоростью $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$). Поток газа из реактора поступает на пламенно-ионизационный датчик, который регистрирует в нем только углеводородную составляющую [Меленевский и др., 2011, 2015].

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава образцов сапропеля и биологических объектов с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в ЦКП МИИ СО РАН. Использовали различные режимы детектирования: режим вторичных электронов, позволяющий получить данные о морфологии рельефа; режим отраженных электронов или режим фазового контраста, который дает возможность увидеть картину распределения электронной плотности в исследуемой пробе; режим характеристического рентгеновского излучения, позволяющий провести рентгеноспектральный микроанализ и собрать данные по элементному составу образца [Goldstein, 1981]. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (Oxford Instrument X-Max 80 EDS-system) применена для микроанализа твердых фаз, наблюдаемых с помощью СЭМ.

Рентгенофлуоресцентным анализом определены основные порообразующие оксиды по общепринятой методике [Унифицированные методы..., 1979] в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа в ЦКП МИИ СО РАН.

Минеральный состав донных отложений исследован методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4, излучение CuK_α в ЦКП МИИ СО РАН. Для идентификации кристаллических фаз сапропеля использовалась база данных Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Радиоуглеродное датирование отложений выполнено в ЦКП МИИ СО РАН сцинтилляционным методом. Остаточную углеродную активность измеряли на жидкостном сцинтилляционном счетчике QUANTULUS-1220. Возраст был рассчитан на основе периода полураспада ^{14}C в 5570 лет. Не применяли поправки на фракционирование радиоуглерода (^{14}C), так как в образцах измеряли общий органический углерод растительного происхождения. Дальнейшие калибровки были выполнены с помощью CALIB 7.1 на <http://calib.org> [Reimer et al., 2013].

Определение степени концентрирования донными отложениями химических элементов проводили с помощью коэффициентов обогащения (Enrichment Factor — EF), которые рассчитывали согласно подходу [Shotyk et al., 1996] путем нормирования всех элементов в отложениях на опорный элемент Sc, характеризующийся низкой растворимостью в пресных водах континентальных водоемов [Геохимия..., 19806]. Для выявления геохимической специфики исследуемых объектов в качестве образца сравнения использовали выдержанные по химическому составу глинистые сланцы из сводки [Li, 1991]. Коэффициенты EF для донных отложений оз. Духовое рассчитывали по формуле [Shotyk et al., 1996]:

$$EF = (x_i/x_{\text{Sc}})_{\text{обр.}} / (x_i/x_{\text{Sc}})_{\text{глин. сланец}}$$

где x_i обр. — содержание i -го химического элемента в объекте исследования; x_{Sc} — содержание скандия в объекте исследования; $x_{i \text{ глин. сланец}}$ — содержание химического элемента в глинистом сланце; $x_{\text{Sc глин. сланец}}$ — содержание скандия в глинистом сланце.

Оценку биогенного вклада микроэлементов в ОВ сапропеля в составе планктонного детрита проводили в соответствии с моделью «прямого унаследования», т. е. простой «проекции» микроэлементного состава планктона в донный осадок. Подобные расчеты в отношении древнечерноморских сапропелевых илов были сделаны И.И. Волковым и Л.С. Фоминой [1971], а в отношении модельных черных

сланцев с заданными содержаниями ОВ (1, 3 и 10 %) — Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис [1990]. Модель прямого унаследования органическим веществом сапропеля исходного микроэлементного состава планктона наиболее подходит для малых озер с небольшими глубинами. Предполагается, что химический элемент, поглощенный планктоном при жизни, не теряется, не выщелачивается при отмирании планктона, и при этом в осаждающемся на дно планктонном детрите сохраняется соотношение зольности (т. е. минеральной компоненты) и органического вещества.

Для конкретного химического элемента вклад биогенной доли ($Me_{\text{био}}$) определяли согласно методическому подходу [Леонова, Бобров, 2012] по выражению:

$$Me_{\text{био}} = 100 \% \times (C_{i \text{ планкт.}} \times (100 \% - Z_{\text{сапр.}}) / (C_{i \text{ сапр.}} \times (100 \% - Z_{\text{планкт.}})),$$

где $Me_{\text{био}}$ — долевое (%) участие i -го химического элемента в образце; $C_{i \text{ планкт.}}$ — содержание i -го химического элемента в планктоне; $C_{i \text{ сапр.}}$ — содержание i -го химического элемента в сапропеле; $Z_{\text{планкт.}}$ — зольность (%) планктона; $Z_{\text{сапр.}}$ — зольность (%) сапропеля.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ ОЗЕРА ДУХОВОЕ

Геоморфологические, ландшафтно-геохимические и климатические особенности территорий расположения озер определяют химический состав и минерализацию озерных вод. Внутриводоемные процессы — взаимодействие абиотических (вода и донные отложения) и биотических (бактерии, растения, животные) компонентов, количество растворенных элементов и газов — также оказывают влияние на формирование физических и химических свойств воды [Вернадский, 1923; Алекин, 1953; Перельман, 1975]. В пределах территории Восточного Прибайкалья в малых прибрежных байкальских озерах поверхностные воды относятся преимущественно к гидрокарбонатным, в которых содержание $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ и, как правило, pH составляет 7.5—6.9, но не меньше 6.5 [Покатилов, 2000; Перязева и др., 2016]. Преобладание Ca^{2+} над Mg^{2+} в маломинерализованных водах прибайкальских озер, по-видимому, объясняется преобладанием Са над Mg также и в осадочных, и подстилающих породах, согласно [Алекин, 1954; Перельман, 1975].

Дополнительным фактором формирования гидрокарбонатно-кальциевого состава вод этих озер могут быть процессы разложения ОВ растительных остатков в почвах [Перельман, 1982].

Согласно классификации по составу главных ионов [Алекин, 1953], воды оз. Духовое относятся к гидрокарбонатному классу — группе кальция, по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ($Eh = +307$ мВ, растворенный O_2 — 14.1 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к классу нейтральных ($pH = 7.1$), по величине минерализации (121.7 мг/л) — к семейству ультрапресных вод (табл. 2). Питание озера осуществляется преимущественно атмосферными и частично поверхностными (ручьи, ключи) водами.

Одним из показателей интенсивной деятельности микроорганизмов в водоеме является значение БПК₅ (биохимическое потребление кислорода) — показатель, характеризующий содержание биохимически подвижных (легкоокисляемых) органических веществ по количеству израсходованного на их окисление кислорода в течение 5 сут, численно он выражается концентрацией кислорода в мг/л. ХПК (химическое потребление кислорода) —

Таблица 2. Основные гидрохимические показатели поверхностных вод оз. Духовое

Показатель	Значение
Температура, °C	23.5
Прозрачность, см	40
pH	7.1
Eh, мВ	+307
ОЖ, мг-экв/л	0.75
$C_{\text{орг}}$, мг/л	22.9
O_2	14.1
БПК ₅ , мг O_2 /л	4.3
ХПК	61.2
HCO_3^- , мг/л	58.6
SO_4^{2-}	31.5
Cl^-	8.1
NO_3^-	0.64
NO_2^-	0.020
PO_4^{3-}	0.090
Ca^{2+}	9.0
Mg^{2+}	3.6
Na^+	7.4
K^+	0.9
NH_4^+	1.89
М	121.7

Примечание. Методы анализов см. в тексте. Аналитики Т.М. Булычева, Г.Н. Кривопалова (ФГУ «Верхнеобьрегионводхоз»). ОЖ — общая жесткость воды; М — минерализация; БПК₅ — биохимическое потребление кислорода; ХПК — химическое потребление кислорода.

показатель, характеризующий суммарное содержание в воде трудноокисляемых органических веществ по количеству израсходованного на окисление химически связанного кислорода. Показатели БПК₅ и ХПК косвенно указывают на присутствие в озерной воде легкоокисляемого (автохтонного) и трудноокисляемого (аллохтонного) органического вещества соответственно.

В воде оз. Духовое значение БПК₅ составляет 4.3 мгО₂/л (табл. 2). Значение ХПК (61.2 мгО₂/л) почти в 2 раза меньше среднего значения ХПК для озер юга Западной Сибири (114.4 мгО₂/л), согласно [Мальцев и др., 2019а], что свидетельствуют о более низком поступлении аллохтонного ОВ в прибайкальское оз. Духовое по сравнению с западно-сибирскими озерами.

Химические элементы являются важными компонентами гидрогеохимического своеобразия озерных систем. В районе водосбора оз. Духовое дерновые лесные почвы и подзолы, имеющие фульватный тип гумуса, богатые простыми органическими соединениями, слабо удерживают микроэлементы, которые выщелачиваются и достаточно легко выносятся с поверхностными водами, согласно [Ильин, Сысо, 2001]. Концентрации химических элементов в воде оз. Духовое представлены в табл. 3.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Строение разреза. По вещественному составу 600-сантиметровый керн донных отложений оз. Духовое неоднороден и имеет четкую слоистость (рис. 2). Озерные отложения залегают в интервале 0—293 см. Выделяются следующие слои: планктоногенный сапропель — темно-коричневого цвета (0—180 см), переходный слой светло-коричневого цвета (180—205 см), плотный серо-сизый ил (205—293 см). Озерные отложения подстилаются темно-серыми рыхлыми глинами с примесью несортированного материала (293—500 см), под ними залегают опесчаненные глины (500—600 см).

Распределение зольности по разрезу сапропеля (0—180 см) довольно однородно и в среднем составляет 27.5 %. В целом отмечается уменьшение зольности с глубиной. Верхний интервал сапропеля (0—15 см) характеризуется самыми высокими значениями зольности (32.2 %), что связано с интенсивным терригенным сносом. Глубже по разрезу сапропеля значения зольности снижаются с 29.4 до 24.3 %. В самом нижнем интервале сапропеля (170—180 см), на границе с переходным участком,

Таблица 3. Химический состав поверхностных вод оз. Духовое

Элемент	Концентрация, мкг/л
Na	6950
Mg	2120
Al	50
Si	4200
K	835
Ca	7200
Ti	2.7
V	2
Cr	5
Mn	54
Fe	294
Co	0.2
Ni	0.8
Cu	2
Zn	3
As	0.6
Rb	0.27
Sr	80
Y	0.01
Mo	0.14
Pd	0.1
Ag	0.003
Cd	0.03
Sn	0.01
Sb	0.09
Ba	16
La	0.009
Ce	0.012
Pr	0.002
Nd	0.006
Sm	0.001
Eu	0.0001
Gd	0.001
Tb	0.0003
Dy	0.001
Ho	0.0003
Er	0.002
Tm	0.0004
Yb	0.003
Lu	0.020
Hg	0.04
Pb	1.8
U	0.22

Примечание. Pb, Cd, As определяли методом ААС (аналитик В.Н. Ильина); Hg — методом «холодного пара» (аналитик Ж.О. Бадмаева); Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Al, Fe, Mn, Ti, Cr, Zn, Cu, Sb — ИСП АЭС (аналитик Л.Б. Трофимова); редкоземельные элементы (РЗЭ) — инструментальным нейтронно-активационным анализом (ИНАА) (аналитик В.А. Бобров) и ИСПМС (аналитики И.В. Николаева, С.В. Палесский).

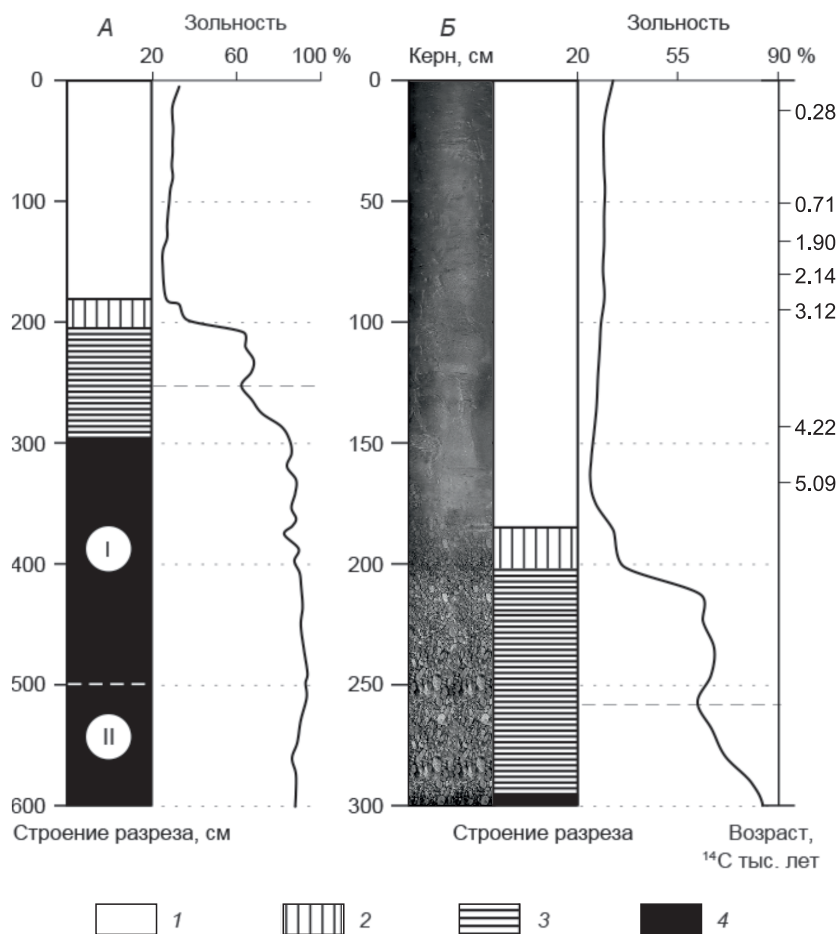
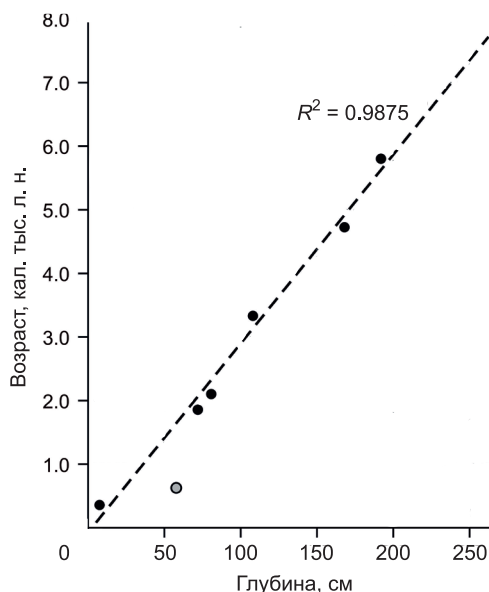


Рис. 2. Строение разреза, возраст и вертикальные профили распределения зольности в голоценовых отложениях оз. Духовое (А), фрагмент разреза (0—300 см) (Б).

I — планктоногенный сапропель; 2 — сапропель, смешанный с илом; 3 — озерный ил; 4 — подстилающие глины: *I* — темно-серые, *II* — опесчаненные. Штриховой линией показано резкое изменение зольности в озерных илах.

зольность немного возрастает до 26.0 %. В переходном участке (180—205 см) отмечается возрастание зольности до 36.3 %. Слой плотного серо-сизого илистого материала (205—293 см) — озерные илы, характеризуется резким ростом зольности, в среднем до 67.5 %. Подстилающие отложения — рыхлые глины (293—500 см) и опесчаненные глины (500—600 см) им свойственны более высокие значения зольности (83.3 и 93.0 % соответственно).



Возраст и скорости осадконакопления. Большинство сапропелевых месторождений, имеющих практическое значение, образовались в голоцене на протяжении последних 10 тыс. лет, согласно [Кордэ, 1960; Бракш, 1971; Кривоногов и др., 2013; и др.]. Радиоуглеродные даты получены для богатой органическим веществом верхней части сапропелевых отложений оз. Духовое из интервала 0—120 см (табл. 4). Образцы из нижней части керна содержали небольшое количество органического вещества, не соответствующее требованиям метода радиоуглеродного датирования. Согласно графику воз-

Рис 3. Линейный тренд калиброванных радиоуглеродных дат, по [Reimer et al., 2013], в модели возраст—глубина.

Таблица 4. Результаты радиоуглеродного датирования осадков оз. Духовое и их калиброванный возраст

Лабораторный номер SOAN	Интервал отбора проб, см	^{14}C возраст, лет	Интервал калиброванных возрастов, л. н.	Медианное значение наиболее вероятного возраста, кал. л. н.
8298	7—11	280 ± 40	282—465	370
8299	57—62	710 ± 35	638—704	668
8301	71—76	1905 ± 45	1725—1944	1849
8300	80—85	2140 ± 45	1998—2306	2130
8302	108—112	3120 ± 45	3219—3413	3334
8303	167—172	4220 ± 50	4608—4863	4739
8304	190—195	5090 ± 65	5661—5941	5821

Примечание. AMS радиоуглеродное датирование выполнено А.В. Петрожицким и Е.В. Пархомчук, ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН. Калибровка выполнена в программе Calib ^{14}C версия 7.10 <http://calib.org/calib/calib.html>.

Таблица 5. Возраст и скорость осадконакопления в стратифицированном разрезе донных отложений оз. Духовое

Глубина, см	^{14}C возраст, лет	Мощность слоя, см	Возраст слоя, лет	Скорость, мм/год
6—10	280 ± 40	10	280	0.30
50—54	710 ± 35	44	430	0.10
62—66	1905 ± 45	12	1195	0.10
70—74	2140 ± 45	8	235	0.34
94—98	3120 ± 45	24	980	0.24
146—150	4220 ± 50	52	1100	0.47
166—170	5090 ± 65	20	870	0.23

Примечание. Радиоуглеродное датирование выполнено к.г.-м.н. Л.А Орловой (ИГМ СО РАН).

раст—глубина (рис. 3), калиброванные даты по [Reimer et al., 2013] хорошо аппроксимируют линейный тренд, за исключением даты с глубины 57—62 см, отмеченной серым кружком, которая по неизвестной причине значительно моложе и должна быть исключена из набора как ошибка.

Линия тренда показывает возраст 5661 кал. л. н. для границы между органическим и органоминеральными слоями отложений на глубине 187 см и 7700 кал. л. н. для границы между органоминеральным и минеральным слоями на глубине 260 см, на глубине 325 см возраст отложений оценивается около 10 000 кал. л. н. Возрастные даты для оз. Духовое совпадают с литературными данными о накоплении сапропелей в современных озерах в голоцене [Хазина, 2006; Безрукова и др., 2008; Krivonogov et al., 2012a, b]. По нашему предположению, граница озерных отложений находится на отметке 293 см (см. рис. 2, А) в керне отложений, на что указывают значительные изменения в вещественном составе отложений. Интервал 325—260 см (см. рис. 2, А) можно рассматривать как базальный слой, представляющий ранний этап развития озера, лишенный биогенной седиментации. Вышеупомянутые интервалы отложений 260—180 и 180—0 см содержат в себе сохранившиеся створки диатомовых водорослей и увеличивающееся к верхней части керна содержание бесструктурного органического вещества, демонстрируя тем самым дальнейшие обогащенные биотой этапы истории развития озера.

Датирование озерных отложений радиоуглеродным методом показывает, что оз. Духовое сформировалось в раннем голоцене, а накопление сапропеля началось в среднем голоцене 5661 кал. л. н. и на ранних этапах своего формирования имело высокие скорости осадконакопления (табл. 5).

ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Распределение органического вещества и основных биогенных элементов в разрезе отложений. Распределение ОВ и органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) по разрезу сапропелевой толщи является важным геохимическим показателем и зависит, прежде всего, от количества биомассы, образующейся непосредственно в водоеме (автохтонный источник), а также от соотношения таких осадкообразующих процессов, как поступление аллохтонного ОВ и терригенного обломочного материала, бактериальной деструкции ОВ в водной массе и донном осадке [Березовский и др., 2011].

Таблица 6. Средний элементный состав органического вещества (ОВ) сапропеля оз. Духовое (%)

Горизонт, см	C	H	N	S	C/N	Зольность	ОВ
Планктоногенный сапропель							
5	34.85	5.10	3.32	0.71	10.50	32.2	67.8
20	37.07	5.23	3.41	1.11	10.87	29.2	70.8
86	37.58	5.14	3.25	0.69	11.56	29.2	70.8
130	39.91	5.44	3.17	1.07	12.59	26.5	73.5
160	41.58	5.6	3.17	0.86	13.12	24.3	75.7
180	41.06	5.59	3.03	1.26	13.55	26.0	74
Переходный слой							
185	25.35	3.94	1.99	1.33	12.74	32.2	67.8
208	16.39	2.72	1.21	0.52	13.55	62.6	37.4
Озерные илы							
231	10.72	1.93	0.94	0.54	11.40	67.5	32.5
241	10.16	1.74	0.93	0.71	10.92	66.4	33.6
264	10.28	2.12	1.09	0.85	9.43	66.7	33.3
286	5.38	1.23	0.7	0.64	7.69	80.7	19.3
Темно-серые рыхлые глины							
341	2.89	1.04	0.41	0	7.05	87.2	12.8
368	3.55	1.02	0.47	0.58	7.55	85.9	14.1
375	4.95	1.14	0.43	0.56	11.51	82.0	18
397	4.22	0.98	0.4	0.49	10.55	86.8	13.2
435	3.55	1.00	0.38	0.29	9.34	90.7	9.3
470	1.58	0.78	0.33	0	4.79	91.3	8.7
490	1.21	0.59	0.25	0.47	4.84	93.0	7.0
Опесчаненные глины							
500	1.41	0.64	0.39	0	3.62	92.0	7.4
520	2.34	0.88	0.37	0	6.32	89.8	10.2
540	3.22	1.09	0.54	0	5.96	88.2	11.8
560	3.22	1.14	0.45	0	7.16	85.7	14.3
573	2.61	0.99	0.43	0	6.07	87.5	12.5
600	3.09	1.04	0.54	0	5.72	87.2	12.8

Верхний интервал разреза оз. Духовое (0—180 см) по вещественному составу и генезису органического вещества представлен планктоногенным сапропелем, в формировании которого основную роль играло автохтонное ОВ (фитопланктон и цианобактерии). Распределение ОВ в разрезе сапропеля однородно, содержание его составляет в среднем около 72.1 %. В переходном слое от сапропеля к органоминеральным отложениям (180—205 см) содержание ОВ снижается до 37.4 %, в озерных илах (205—293 см) оно продолжает постепенно снижаться до 19.3 %, в глинах (293—600 см) падает в среднем до 12.2 %, варьируя в пределах 18.0—7.0 % (табл. 6).

Концентрации углерода в разрезе сапропеля изменяются от 34.5 до 41.58 % с тенденцией незначительного роста с глубиной (см. табл. 6, рис. 4). В переходном слое (180—205 см) снижаются с 25.3 до 16.4 %. Глубже по разрезу в органоминеральных озерных илах (205—293 см) концентрации углерода продолжают уменьшаться с 4.95 до 1.21 %. В подстилающих темных, рыхлых и опесчаненных глинах (341—600 см) содержание незначительно превышает 1 %.

Концентрации водорода в интервале сапропеля варьируют незначительно (5.10—5.76 %), в переходном слое снижаются с 3.94 до 2.72 %, в озерных илах уменьшаются до 1.23, в глинах близки к 1 %.

Концентрации азота в разрезе сапропеля составляют около 3 % в переходном слое снижаются до 1.21 %, в органоминеральных озерных илах падают до 0.7 %, в подстилающих глинах — менее 1 %.

Концентрации серы в разрезе сапропеля также близки по значениям и варьируют в пределах 0.69—1.26 %, в интервале разреза, включающего переходный слой, озерные илы, темно-серые рыхлые глины, концентрации серы менее 1 %, в опесчаненных глинах ниже предела обнаружения аналитического метода (см. табл. 6).

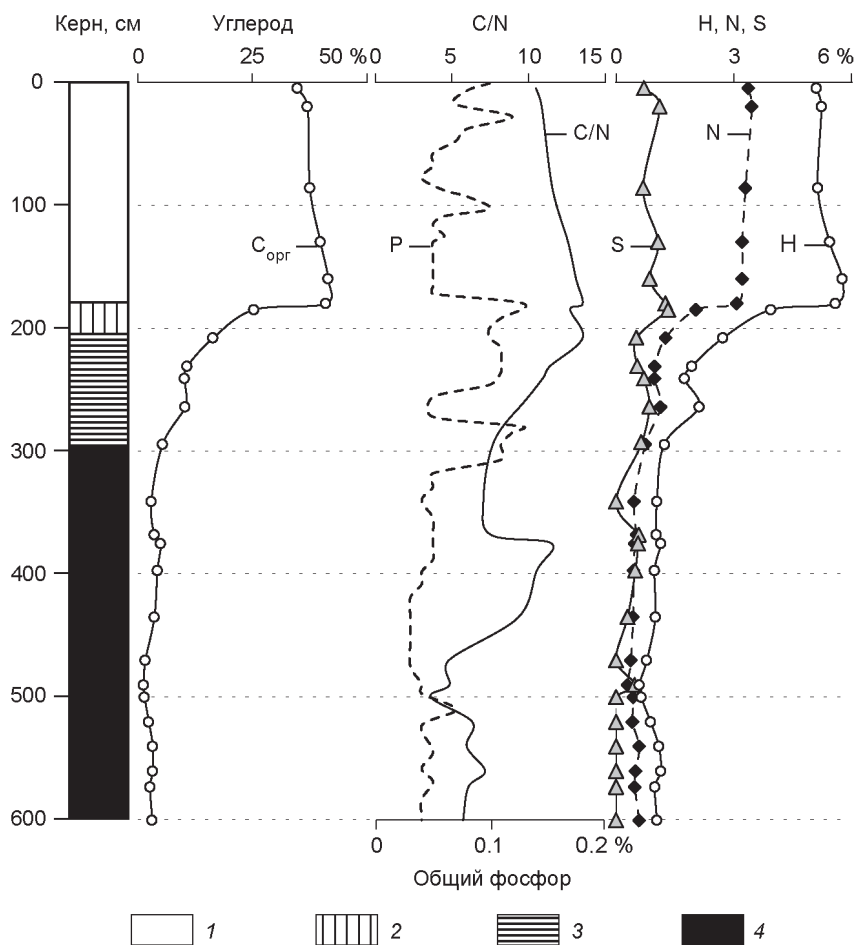


Рис. 4. Вертикальные профили распределения органического углерода ($C_{\text{орг}}$), H, N, S, P и C/N в голоценовых осадках оз. Духовое.

1 — планктоногенный сапропель, 2 — переходный слой, 3 — органоминеральный осадок, 4 — подстилающие глины.

Отношение органического углерода к органическому азоту (C/N) является широко используемым органогеохимическим маркером источников поступления и генезиса современного и захороненного органического вещества. Отношение C/N косвенно (из-за неопределенности степени диагенетической трансформации ОВ [Геохимия..., 1980а]) подтверждает генетическую связь органического вещества донных осадков с исходным органическим материалом либо автохтонным (планктон и погруженная растительность), либо аллохтонным (наземная и полупогруженная растительность) [Виноградов, 2001; Ветров и др., 2008; Романкевич и др., 2009; Меленевский и др., 2011, 2015; Гашкина и др., 2012; Беляев, 2015; Леонова и др., 2019; Leonova et al., 2019]. Известно, что в биопродуктах C/N отношение изменяется в широких пределах. Так, наземная растительность бедна азотом и имеет высокое значение C/N: от 12—15, по данным [Ветров и др., 2008], до 20—40 [Скопинцев, 1950]. Для ОВ морского планктона характерны значения C/N, равные 6—7 [Ветров и др., 2008], для диатомового планктона это отношение составляет 5.5—7.0 [Харвей, 1948], для байкальского фитопланктона (*Melosira baicalensis*) близко к 10 [Вотинцев, 1967; Выхристюк, 1980]. Наименьшее значение C/N (4.0—4.5), согласно [Виноградов, 2001], свойственно зоопланктону, по данным [Вебер и др., 1956], оно еще меньше — 2.8—3.4. В этой связи распределение значений C/N по глубине разрезов донных отложений может служить косвенным показателем вклада автохтонного (внутриводоемного) или аллохтонного (принесенного с суши) материала в состав ОВ донных отложений.

Значения C/N в верхнем интервале разреза оз. Духовое (0—50 см) близки к 10 (см. табл. 6) и укладываются в интервал значений для диатомового фитопланктона, согласно [Вотинцев, 1967; Выхристюк, 1980]. Глубже по разрезу сапропеля C/N отношения увеличиваются до 13.5. Из литературных источников известно, что значения C/N от 12 до 16 установлены в донных отложениях прибрежных районов оз. Байкал. По всей видимости, в составе ОВ этих районов большая роль принадлежит аллохтонным орга-

ническим остаткам в виде растительного детрита, поступающим с водами притоков и со склоновым стоком [Выхристюк, 1980]. В малых озерах влияние фактора привноса аллохтонных органических остатков на состав органического вещества отложений сказывается на всей площади дна озера. В этой связи, значения C/N в верхних интервалах разрезов отложений малых озер, в том числе и оз. Духовое, может быть выше 10, согласно [Koyama, 1954; Wieckowski, 1969]. В разрезе озерных илов оз. Духовое значения C/N плавно снижаются до 7.69, а в подстилающих темно-серых глинах продолжают снижаться до 4.8, незначительно увеличиваясь в интервале опесчаненных глин, варьируя в пределах 3.62—7.16.

Трансформация органического вещества в раннем диагенезе. Изменение концентраций биогенных элементов по глубине разреза сапропеля оз. Духовое можно рассматривать как следствие микробной трансформации (деструкции) органического вещества. В качестве органогеохимического маркера разрушения лабильных компонентов ОВ нами использовано C/N отношение, которое в оз. Духовое увеличивается от 10 в неконсолидированном осадке (придонной органоминеральной взвеси) до 13 в интервале сапропеля (86—180 см). Это предположение не противоречит общеизвестному факту, что, в первую очередь, на стадии раннего диагенеза органическое вещество теряет лабильные легкогидролизуемые компоненты, такие, например, как органический азот ($N_{орг}$), согласно данным [Выхристюк, 1980; Меленевский и др., 2011, 2015; Леонова и др., 2018; Мальцев и др., 2019a; Leonova et al., 2019].

Процессы трансформации ОВ в раннем диагенезе изучены методом пиролиза в варианте Рок-Эвал по методике [Меленевский и др., 2011, 2015]. В диагенезе происходит преобразование биополимеров (белков, жиров, углеводов, лигнина) органического вещества в геополимер — кероген, который представляет собой ассоциацию разнородных детритовых и тонкодисперсных органических остатков, преобразованных микроорганизмами большей частью в анаэробных условиях. Белки, углеводы, нуклеиновые кислоты под влиянием микроорганизмов подвергаются ферментативному гидролизу и распадаются на растворимые мономеры аминокислот и полисахаридов. В дальнейшем эти продукты метаболизма в результате поликонденсации превращаются в гуминовые (ГК), фульвовые (ФК) кислоты и нерастворимое в органических кислотах органическое вещество — протокероген (гумин). При увеличении глубины захоронения содержание ГК и ФК уменьшается, а гуминов, наоборот, возрастает.

Анализ пирограмм озерных осадков (хроматографические спектры продуктов пиролиза) дает представление об изменении состава органического вещества в диагенезе. Пирограммы имеют характерные пики: S_1 — низкотемпературный пик ($<250^\circ\text{C}$), представляющий лабильные компоненты белково-углеводных веществ биопродуцентов (фитопланктона); промежуточный пик $*S_2$ в диапазоне температур $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$; высокотемпературный пик S_2 ($400\text{--}650^\circ\text{C}$), представляющий углеводородные продукты пиролиза керогена (стойкие биополимеры — лигнин, целлюлоза).

По данным пиролиза установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропеля оз. Духовое (0—5 см) органическое вещество подвержено глубоким процессам трансформации и существенно отличается по составу от биопродуцентов (организмов-сапропелеобразователей) — фитопланктона (рис. 5). Сравнительный анализ пирограмм биопродуцентов и сапропеля оз. Духовое показывает, что в составе сапропеля отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества (низкотемпературный S_1 и промежуточный $*S_2$ пики), характерные для биопродуцентов, а присутствует высокотемпературный пик (пик S_2), отвечающий за наличие керогена — сильно преобразованного в анаэробных условиях органического вещества (см. рис. 5). Это свидетельствует о том, что распад попадающего в донные отложения органического вещества начинается уже в верхних интервалах разреза на границе вода—осадок на самых ранних стадиях диагенеза. Трансформация ОВ сапропеля происходит при непосредственном участии микроорганизмов.

Минерализация ОВ отмершего фитопланктона непосредственно в водной толще в аэробных условиях может быть пренебрежительно малой

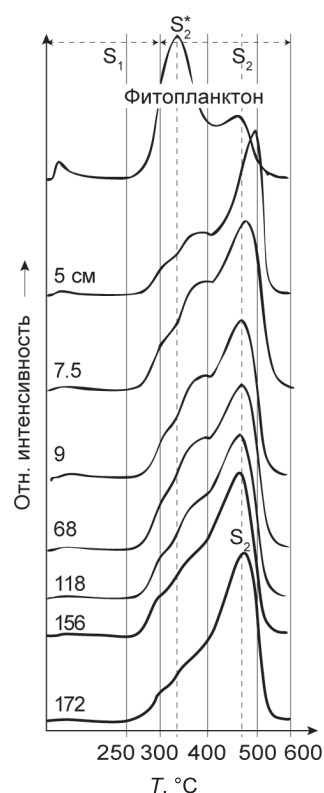


Рис. 5. Пирограммы продуцентов и сапропеля оз. Духовое.

Отн. интенсивность — скорость (интенсивность) выделения вещества за единицу времени при данной температуре.

Условные пики: S_1 — низкотемпературный пик для продуцентов ОВ в диапазоне температур $<250^\circ\text{C}$; промежуточный пик $*S_2$ в диапазоне температур $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$; высокотемпературный пик S_2 — углеводородные продукты пиролиза керогена, $300\text{--}650^\circ\text{C}$. (аналитик: к. ф.-м. н. В.Н. Меленевский, ИНГГ СО РАН).

Рис. 6. Послойное распределение физиологических групп бактерий в интервале (0—180 см) сапропеля оз. Духовое.

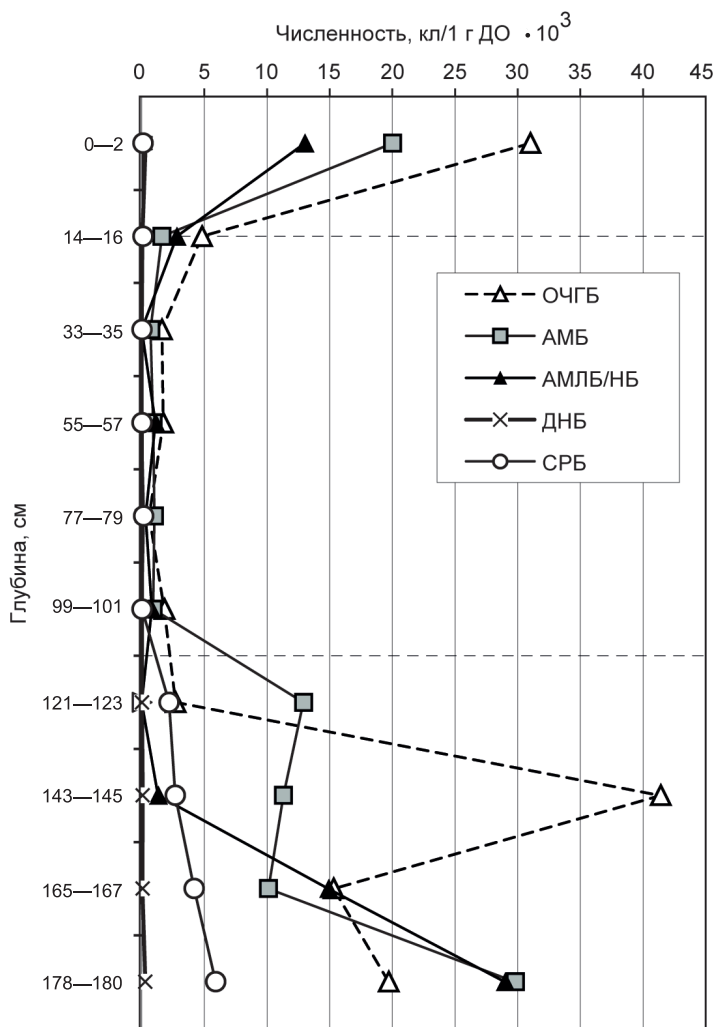
ОЧГБ — общая численность гетеротрофных бактерий; АМБ — аммонифицирующие бактерии; АМЛБ/НБ — аминолитические/нитрифицирующие бактерии; ДНБ — денитрифицирующие бактерии; СРБ — сульфатредуцирующие бактерии. Микробиологические исследования выполнены д.б.н. Л.М. Кондратьевой, ИВЭП ДВО РАН.

ввиду небольших глубин оз. Духовое (0.5—2.8 м). Вследствие этого, в отличие от глубоководных озер, морей и океанов с глубинами в десятки и сотни метров, для отмершего органического вещества фитопланктона оз. Духовое стадия окисления (минерализации) при прохождении им водного столба невелика из-за малых глубин озера. Это приводит к большей сохранности осаждающегося на дно озера органического вещества.

Распределение микроорганизмов по глубине разреза сапропеля. Важнейшая функция микроорганизмов донных отложений — их участие в деструкции ОВ осадочного материала в процессе раннего диагенеза, где одним из ключевых является круговорот углерода, с которым тесно сопряжены циклы азота, серы, фосфора и других химических элементов [Кузнецов, 1952; Намсараев, Земская, 2000; Леин и др., 2010; и др.]. Богатые легкогидролизуемыми веществами (белками, липидами, углеводами) остатки планктона [Виноградов, 2001] и водных растений [Потехин и др., 2010], попадая в донный осадок, в первую очередь, подвергаются деструкции (разложению) микроорганизмами.

Послойные исследования сапропеля оз. Духовое (интервал 0—180 см) показали [Кондратьева и др., 2011], что высокая общая численность гетеротрофных бактерий (ОЧГБ), использующих в качестве источников энергии и углерода широкий спектр органических соединений, отмечена в верхнем интервале разреза (0—15 см) и более глубоком интервале (110—150 см). В этих интервалах сапропеля под действием гетеротрофных бактерий происходит деструкция лабильных компонентов ОВ. В верхнем интервале (0—15 см) также установлена относительно высокая численность аммонифицирующих бактерий (АМБ) и аминолитических/нитрифицирующих бактерий (АМЛБ/НБ), но практически отсутствуют сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) (рис. 6). Выявлен специфический слой (30—90 см) в разрезе сапропеля, где численность большинства физиологических групп бактерий была самой низкой. Здесь сформировались условия для развития в основном микроскопических грибов и актиномицетов.

Установлен биогеохимический барьер в интервале сапропеля (90—120 см), в котором отмечены изменения pH от 6.2—7.1 до 6.1 и Eh (от +311...+270 до +313), а также снижение в поровых водах концентрации SO_4^{2-} с 270 до 170 мг/л [Мальцев и др., 2014, 2019a]. С горизонта 90 см начинает увеличиваться численность бактерий, участвующих в циклах азота и серы (аммонифицирующие, нитрифицирующие, денитрифицирующие и сульфатредуцирующие). Увеличение численности сульфатредуцирующих бактерий с глубиной и их максимум в нижнем интервале (164—180 см) может свидетельствовать о росте степени деструкции ОВ по глубине разреза сапропеля, так как СРБ способны использовать только низкомолекулярное ОВ, прошедшее предварительную деградацию сложных органических молекул, согласно [Trudinger et al., 1972]. В поровых водах интервала сапропеля (113—133 см) зарегистрировано уменьшение концентрации железа в 2.6 раза, что связано с образованием сероводорода и сульфидов железа (пирита). Рентгеновская дифрактометрия показала увеличение количества пирита с глубиной, что под-



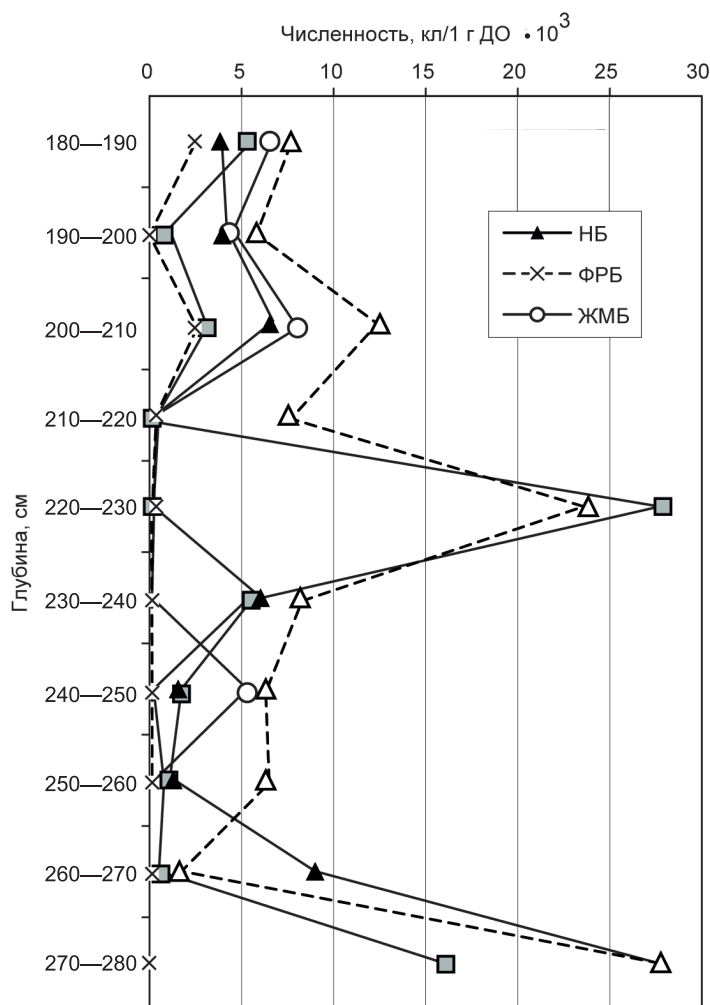


Рис. 7. Послойное распределение физиологических групп бактерий в донных отложениях оз. Духовое (интервал 180—280 см).

НБ — нитрифицирующие бактерии; ФРБ — фенол-резистентные бактерии; ЖМБ — железомарганцевые бактерии. Остальные усл. обозн. см. на рис. 6.

тверждается валовым распределением серы по разрезу и ее формой нахождения: сульфидная форма составляет 85—86 % на глубине 180 см [Мальцев и др., 2014, 2019a].

Распределение физиологических групп бактерий в интервале 0—180 см разреза отложений показано на рис. 6, а в интервале 180—280 см — на рис. 7. Максимальная численность основных групп бактерий — гетеротрофных (ОЧГБ), аммонифицирующих (АМБ) и нитрифицирующих (НБ) установлена на глубине 270—280 см. Это в целом подтверждает наличие органического вещества в глубоких слоях донных отложений и протекание там анаэробных процессов микробиологической деструкции ОВ. Высокая численность гетеротрофов (ОЧГБ и АМБ) выявлена также в слое отложений 220—230 см. Фенолрезистентные бактерии (ФРБ) обнаружены только в слоях 180—190 и 200—210 см. Распределение железомарганцевых бактерий (ЖМБ), характеризующих восстановительные условия, неоднородно. Их макси-

мальная численность установлена в слоях 200—210 и 240—250 см, в других же слоях она значительно ниже [Кондратьева и др., 2011].

Таким образом, распределение по разрезу донных отложений оз. Духовое аммонифицирующих, нитрифицирующих и денитрифицирующих бактерий, участвующих в цикле азота, позволяет выявить стадии деструкции ОВ. На первом этапе деструкции азотсодержащих органических веществ, относящихся к легко метаболизируемым соединениям, участвуют облигатные аэробы — аммонифицирующие бактерии (АМБ), основными продуктами жизнедеятельности которых являются ионы аммония и углекислого газа, по [Елинов, 1989]. Самая высокая численность АМБ установлена в верхних интервалах разреза сапропеля оз. Духовое.

На втором этапе на смену АМБ приходят нитрифицирующие бактерии (НБ), которые осуществляют поэтапную нитрификацию. Этот процесс представляет собой окисление аммиака до нитритов и нитратов [Шлегель, 1987]. Данная группа микроорганизмов также относится к облигатным аэробам. В распределении группы НБ в сапропеле оз. Духовое наблюдается схожая картина с распределением АМБ — уменьшение численности по глубине разреза. Это свидетельствует о завершающих этапах трансформации азотсодержащих органических веществ и об использовании в качестве источника азота его восстановленной формы в виде аммонийного азота.

Для завершения деградации органических веществ используется имеющаяся в наличии окисленная форма азота (продукты нитрификации: NO_3^- и NO_2^-) — происходит процесс денитрификации. Денитрифицирующие бактерии (ДНБ) обладают способностью восстанавливать нитрат через нитрит до газообразной закиси азота N_2O и N_2 , согласно [Шлегель, 1987]. Денитрифицирующие бактерии как факультативные анаэробы активно развиваются при отсутствии кислорода воздуха в восстановительной среде, используя O_2 нитратов как акцептор электрона [Водяницкий, Минеев, 2015]. Отмечается рост численности ДНБ вниз по разрезу донных отложений.

За счет энергии микробиологических, а также химических процессов деструкции и минерализации органического вещества происходят основные изменения минеральной компоненты донных отло-

Таблица 7.

Средний химический состав зольной части сапропеля оз. Духовое

Осадок/глубина, см	П.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	CaO/Fe ₂ O ₃
ПС, 0—180	71.4	15.3	4.2	5.6	0.8	1.2	0.5	0.4	3.6	0.2

Примечание. Данные приведены на сухое вещество в %. П.п.п. — потери при прокаливании на воздухе при 900 °С; ПС — планктоногенный сапропель.

жений, прямо или косвенно связанные с ОВ [Страхов, 1953]. Органическое вещество, попадающее в донные отложения в ходе седиментации, претерпевает ряд структурных превращений и включается в окислительно-восстановительные процессы, направленные на установление равновесия между окисленной минеральной компонентой отложений и органическим веществом, которое выступает в роли восстановителя. Интенсивность таких процессов определяется количеством органического вещества, его качественным составом и скоростями осадконакопления. При этом в ходе окислительно-восстановительных процессов изменяется как органическая, так и минеральная компоненты донных отложений [Романкевич, 1977; Геохимия..., 1980а, б; Волков, 1984; Холодов, 2006].

ГЕОХИМИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Средний химический состав зольной части сапропеля. Минеральные примеси составляют существенную часть зольного вещества сапропелей. В химическом составе сапропеля оз. Духовое (интервал 0—180 см) преобладает SiO₂, среднее содержание которого составляют 15 %. Средние содержания Al₂O₃ и Fe₂O₃ в разрезе сапропеля составляют 4.2 и 5.6 % соответственно, содержание CaO — 1.2 %, а

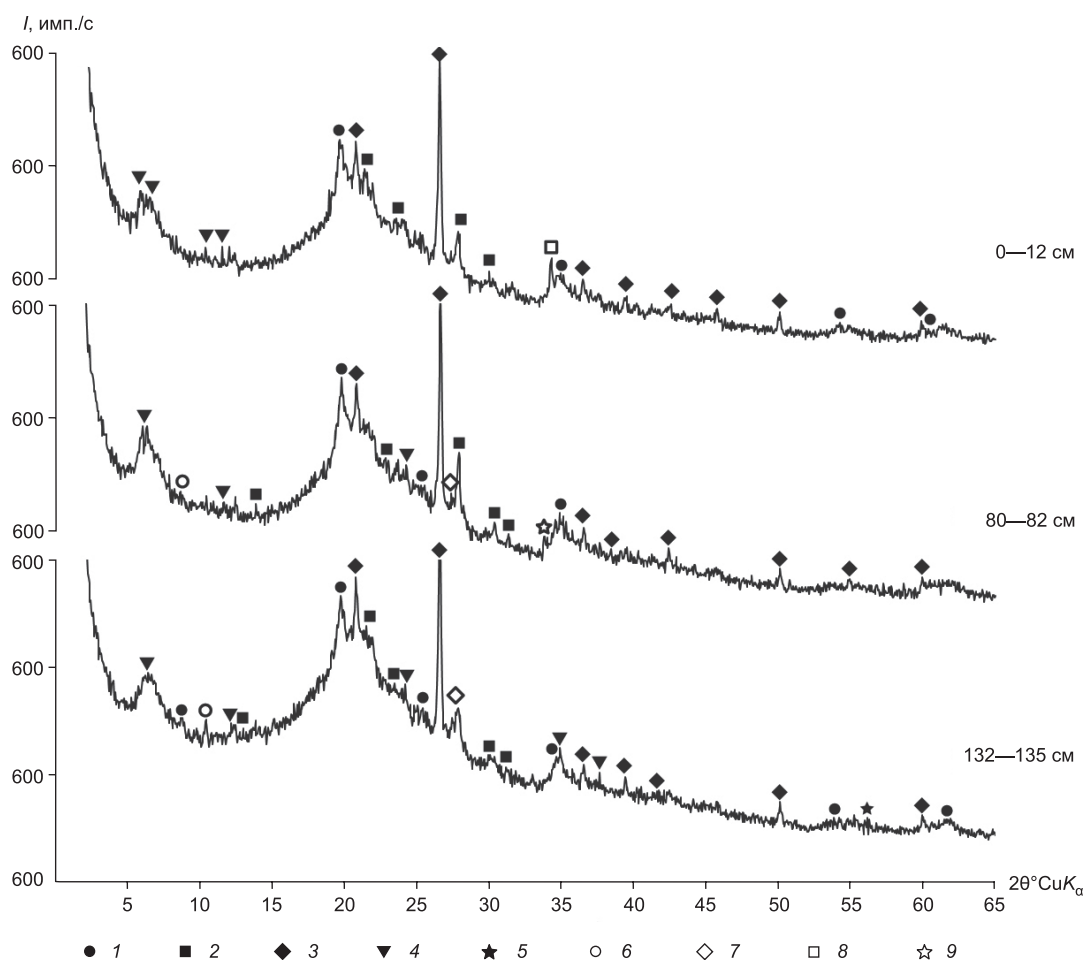


Рис. 8. Дифракционные спектры разных интервалов донных отложений оз. Духовое.

I — слюда (разупорядоченная), 2 — плагиоклаз, 3 — кварц, 4 — хлорит, 5 — пирит, 6 — амфибол, 7 — калиевый полевой шпат, 8 — хлоркальцит, 9 — гранат.

Таблица 8. Содержание химических элементов в керне донных отложений оз. Духовое

Глубина, см	Si	Al	Na	Ca	Mg	S	P	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Mo	U	Cr	Zr
	% содержание в сухой массе								мг/кг сухой массы								
	Земная кора*																
	30.8	8.04	2.89	3.0	1.33	0.026	0.07	3.5	600	25	71	0.098	20	1.5	2.8	35	190
	Сланец**																
	28	8.0	0.96	1.6	1.5	0.24	0.07	4.72	830	45	95	0.3	20	2.6	3.7	90	160
	Океанические пелагические глины**																
	25	8.4	2.8	1.0	2.1	0.2	0.15	6.5	6700	250	170	0.42	80	27	2.6	90	150
Сапропель оз. Духовое																	
0	9.6	2.1	0.42	0.63	0.31	0.46	0.22	4.06	450	31	70	1.19	7.1	2.5	8.0	30	21
10	7.4	1.8	0.36	0.72	0.27	0.53	0.18	3.04	195	32	71	0.65	4.4	2.7	8.5	27	18
30	8.2	1.7	0.36	0.74	0.26	0.48	0.19	2.97	294	23	55	0.01	2.6	2.0	8.0	24	18
50	8.5	1.7	0.40	0.70	0.27	0.48	0.16	3.27	133	17	54	0.15	1.9	2.3	8.6	27	19
70	7.8	0.83	0.17	0.31	0.12	0.21	0.065	1.39	118	8	27	0.27	1.1	1.3	4.2	12	9
90	6.6	1.7	0.39	0.72	0.27	0.52	0.18	3.51	250	18	55	0.35	2.2	2.4	8.6	27	17
110	6.3	1.8	0.45	0.84	0.30	0.62	0.15	3.02	311	19	64	0.31	1.8	3.1	8.3	30	18
130	6.2	1.6	0.43	0.82	0.28	0.55	0.14	2.33	270	15	55	0.19	4.5	3.9	6.0	26	17
150	6.2	1.3	0.36	0.72	0.27	0.57	0.12	0.94	318	14	61	0.18	2.0	3.6	6.9	23	16
166	7.7	1.7	0.48	0.80	0.33	0.90	0.16	3.26	311	14	125	0.67	0.8	3.5	6.1	26	17
172	13.6	2.9	0.87	2.7	0.72	0.87	0.55	5.96	870	38	237	1.24	9.3	2.5	13.6	39	25
182	16.5	7.3	1.0	2.4	0.93	0.82	0.52	6.71	814	15	239	0.41	11.1	1.7	6.0	43	37
Переходный слой (сапропель, смешанный с озерным илом)																	
192	17.3	5.5	1.3	2.0	1.23	0.42	0.27	6.43	802	31	174	0.39	19.9	1.4	5.4	68	57
202	16.7	5.9	1.4	1.8	1.16	0.32	0.29	5.66	754	40	135	0.46	22.9	1.0	6.4	77	63
Озерные илы																	
212	19.0	6.1	1.3	1.7	1.18	0.24	0.29	4.98	708	38	156	0.43	20.8	1.0	6.1	75	69
222	20.2	6.6	1.6	2.2	1.40	0.42	0.33	5.74	857	36	163	0.56	23.3	1.2	7.7	78	66
232	14.7	6.5	1.6	1.7	1.34	0.41	0.21	6.19	747	38	119	1.04	24.5	1.5	7.0	81	66
252	21.4	7.0	2.1	1.9	1.37	0.27	0.23	5.61	958	44	136	0.47	25.6	1.0	6.7	87	79
292	24.4	13.3	2.6	3.3	2.15	0.36	0.15	6.21	1051	41	160	0.47	25.3	1.5	5.4	155	94
Темно-серые рыхлые глины																	
321	25.1	10.0	1.8	1.9	1.63	0.26	0.11	5.69	628	38	108	0.27	18.6	1.2	4.5	132	88
326	25.9	4.8	1.4	1.3	1.02	0.16	0.062	3.09	432	23	61	0.20	11.2	0.7	2.6	82	54
342	22.9	5.1	1.3	2.1	1.21	0.23	0.068	3.48	417	27	69	0.16	14.0	1.1	3.5	70	56
352	25.6	6.8	2.2	2.7	1.02	0.27	0.066	3.86	557	27	72	0.13	14.0	1.0	3.7	81	57
362	26.0	4.8	1.3	1.7	0.80	0.11	0.049	2.77	434	20	53	0.13	10.3	0.7	2.8	60	47
384	27.3	6.4	1.6	2.0	1.07	0.15	0.11	4.36	681	25	75	0.13	14.8	0.8	3.4	84	66
400	27.7	6.3	1.6	2.4	0.97	0.17	0.76	3.06	511	19	51	0.10	11.1	0.7	2.8	59	52
419	28.0	7.5	1.9	2.5	1.19	0.19	0.86	3.73	531	22	72	0.26	13.7	0.8	3.1	74	65
462	27.4	8.0	2.4	2.0	0.95	0.16	0.90	3.39	686	17	57	0.08	12.7	0.6	1.7	67	53
Опесчаненные глины																	
540	26.9	13.9	4.2	3.1	1.67	0.26	0.18	5.76	753	37	94	0.19	18.4	0.4	5.3	129	93
567	26.1	14.9	4.4	3.1	1.74	0.22	0.26	6.26	730	49	150	0.24	24.9	0.8	4.9	123	92

Примечание. Полужирным (основные элементы) — концентрации, превышающие 1% по массе; курсивом (микроэлементы) — концентрации в диапазоне от 0.1 % до 1.0 % по массе, остальные (следовые элементы) — концентрации менее 0.1 % по массе.

*Данные [Taylor, McLennan, 1995].

**Данные [Li, 1991].

Таблица 9. Элементный состав фитопланктона и сапропеля оз. Духовое и коэффициенты их обогащения (ЕF)

Элемент	Фито- планктон	Горизонты сапропеля		Глинистый сланец [Li, 1991]	Коэффициенты обогащения EF		
		0—7 см	148—180 см		фито- планктон	сапропель	
						0—7 см	148—180 см
P	0.45	0.154	—	0.07	91	4.9	—
Hg	0.04	0.04	0.03	0.01	56	9	14
Cd	0.3	0.37	0.13	0.3	14	2.7	1.8
Zn	112	78	80	95	11	1.8	3.5
Sn	4.3	1	0.52	6	10	0.4	0.4
U	2.5			3.7	9.5	8.9	11
Mo	1.5	2.1	2.8	2.6	8.5	1.8	4.5
Ca	0.88	0.86	0.99	1.6	7.7	1.2	2.5
Sr	155	110	112	300	7.3	0.8	1.5
Na	0.38	0.21	0.25	0.96	5.6	0.5	1.1
Mn	0.026	0.038	0.032	0.085	4.4	1	1.6
Sb	0.46	3.3	1.6	1.5	4.3	4.9	4.6
Pb	5.9	14	9.7	20	4.2	1.5	0.9
Cu	11	32	16	45	3.4	1.6	1.4
K	0.64	0.36	0.32	2.66	3.4	0.3	0.5
Mg	0.23	0.26	0.28	1.5	2.2	0.4	0.8
Fe	0.57	2.7	2.2	4.72	1.7	1.3	2
Ba	54	202	172	580	1.3	0.8	1.2
As	1.1	4	4	13	1.2	0.7	1.3
Cr	7	32	24	90	1.1	0.8	1.1
Ni	4.8	34	30	68	1	1.1	1.8
La	2.2	15	9	32	1	1	1.1
Sc	0.021	5.4	4	13	1	1	1
Ce	4.9	32	17	70	1	1	1
Pr	0.53	4	2	7.9	0.9	1.1	1.1
Gd	0.33	2.5	1.4	5.2	0.9	1.1	1.1
Dy	0.24	1.9	1.1	4	0.9	1.1	1.1
Nd	1.7	13	7	31	0.8	0.9	1
Eu	0.06	0.51	0.31	1.2	0.8	0.9	1.1
Sm	0.3	2.4	1.4	5.7	0.7	0.9	1
Tb	0.04	0.35	0.19	0.85	0.7	0.9	0.9
Y	1.3	14	8	26	0.7	1.2	1.3
Ho	0.05	0.39	0.21	1.04	0.6	0.8	0.8
Th	0.54	3.8	2.4	12	0.6	0.7	0.8
Rb	6.4	34	31	140	0.6	0.5	0.9
Cs	0.21	1.4	1.5	5	0.6	0.6	1.2
Er	0.14	1.1	0.64	3.4	0.6	0.8	0.8
Tm	0.02	0.19	0.11	0.5	0.6	0.8	0.9
Yb	0.13	1.2	0.69	3.1	0.6	0.9	0.9
Lu	0.02	0.18	0.10	0.48	0.6	0.8	0.8
Co	0.05	11	9	19	0.4	1.3	1.9
Nb	0.3	2.4	2	11	0.4	0.5	0.7
Ti	0.011	0.12	0.11	0.46	0.3	0.6	0.9
Hf	0.05	0.55	0.47	4.6	0.2	0.3	0.4

Примечание. Zn, K, Ca, Ti, V, Ga, As, Y, Zr, Nb, Mo — определены РФА СИ методом (аналитик В.А. Бобров); Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Li, Si, B, Al, P, Fe, Mn, Ti, Cr, Zn, Cu, Sb — ИСП АЭС (аналитик С.Ф. Нечепуренко); La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu — ИСП МС (аналитики С.В. Палесский, И.В. Николаева); Cd, Pb — методом ААС (аналитик В.Н. Ильина); Hg — ААС холодного пара (аналитик Ж.О. Бадмаева); прочерк — отсутствие данных. P, Ca, Na, Mn, Fe — в %, микроэлементы — в мг/г сухой массы.

MgO, Na₂O, K₂O не превышают 1 %. (табл. 7). Некоторые представления о динамике состава и дисперсности кластогенного материала дает отношение SiO₂/Al₂O₃. В оз. Духовое, где формируется низкозольный планктоногенный сапропель, это отношение невысокое (3.6). Отношение CaO/Fe₂O₃ [Бобров и др., 2012] невысокое (0.2), что наглядно показывает геохимическую специфику — бескарбонатный планктоногенный сапропель. Низкие содержания CaO являются геохимической особенностью и некоторых других исследованных нами прибайкальских озер — Очки, Котокель, в которых формируется бескарбонатный планктоногенный сапропель [Леонова, Бобров, 2012; Леонова и др., 2014а, б, 2015; Бобров и др., 2019; Мальцев и др., 2019а, б].

Минеральный состав зольной части сапроделя. По данным рентгенофазового анализа, основными минералами в донных отложениях оз. Духовое являются плагиоклаз и кварц (рис. 8). В минеральном составе отложений также присутствуют слюда (разупорядоченная), хлорит, калиевый полевой шпат. В следовых количествах присутствуют амфибол и пирит, которые обнаружены в горизонте нижнего интервала сапроделя (132—135 см). В слое 80—82 см среднего интервала сапроделя обнаружены следы граната, а в верхнем интервале 0—12 см возможно присутствие хлоркальцита (CaCl₂·KCl). Хорошо выражена рентгеноаморфная фаза, основную долю которой составляет органическое вещество. Методом рентгенофазового анализа пирита в сапроделе оз. Духовое не выявлено, однако, по данным СЭМ [Vogusch et al., 2013], кристаллы пирита были обнаружены в цистах золотистых водорослей. Также установлено присутствие сульфидов и фосфатов железа в виде псевдоморфозов по растительным остаткам.

Распределение химических элементов в донных отложениях. Валовые концентрации химических элементов по глубине разреза донных отложений оз. Духовое в сравнении с их средними концентрациями в земной коре [Taylor, McLennan, 1995] глинистых сланцах и океанических пелагических глинах [Li, 1991] приведены в табл. 8. Распределение концентраций Na, Mg, Al, Si, Al, Ca, Zr и Cr в интервале сапроделя (0—180 см) довольно выдержано, с глубиной концентрации этих элементов увеличиваются, но в целом находятся в пределах средних значений для земной коры, глинистых сланцев и океанических пелагических глин. Fe и Mn концентрируются в верхней (0—10 см), средней (172—321 см) и нижней (540—567 см) частях разреза донных отложений. Концентрации S, P и Mo в сапроделе оз. Духовое превышают средние концентрации этих элементов в земной коре, глинистых сланцах и океанических пелагических глинах. Максимальные концентрации U выявлены в сапроделе (6.0—13.8 мг/кг сухой массы), довольно высоки они и в озерных илах (5.4—7.7 мг/кг сухой массы) и значительно превышают концентрации U в земной коре, глинистых сланцах и океанических пелагических глинах. Высокие концентрации Zn, Cd, Pb и Cu установлены в верхнем 10-сантиметровом слое сапроделя, что можно объяснить антропогенным загрязнением современной атмосферы данного региона и близко расположенной с озером автомобильной дорогой, согласно [Оболкин и др., 2004; Ходжер, 2005]. Кроме того, высокие концентрации Zn, Pb и Cu установлены в интервале озерных илов (170—320 см) и песчаненных глин (540—567 см).

Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами донных отложений. Обогащение химическими элементами фитопланктона верхних (0—7 см) и нижних (148—180 см) горизонтов сапроделя относительно их средних содержаний в глинистых сланцах [Li, 1991] хорошо иллюстрируют табл. 9, рис. 9. Фитопланктон обогащен фосфором (биоогенный элемент) и халькофильными элементами

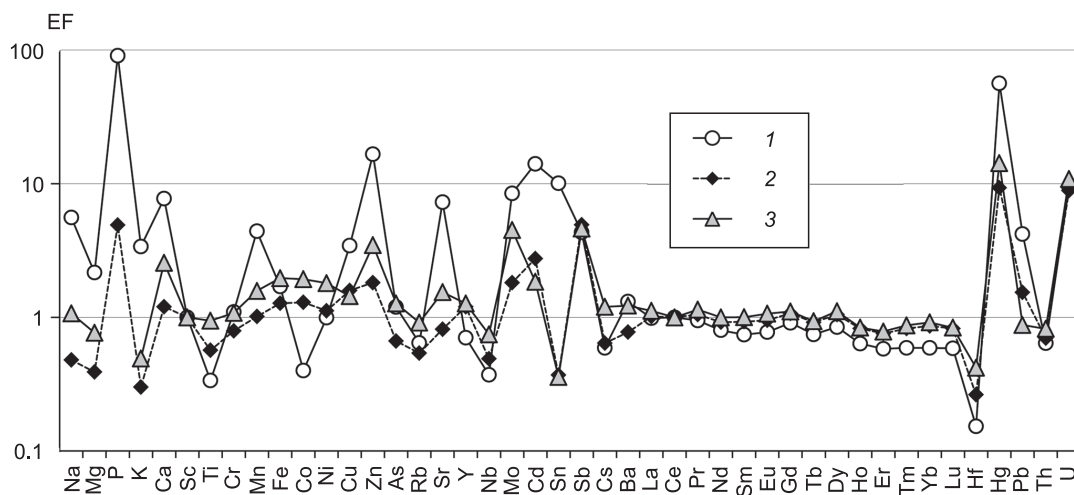


Рис. 9. Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами планктона (1) и донных отложений (0—7 см (2), 148—180 см (3)) оз. Духовое.

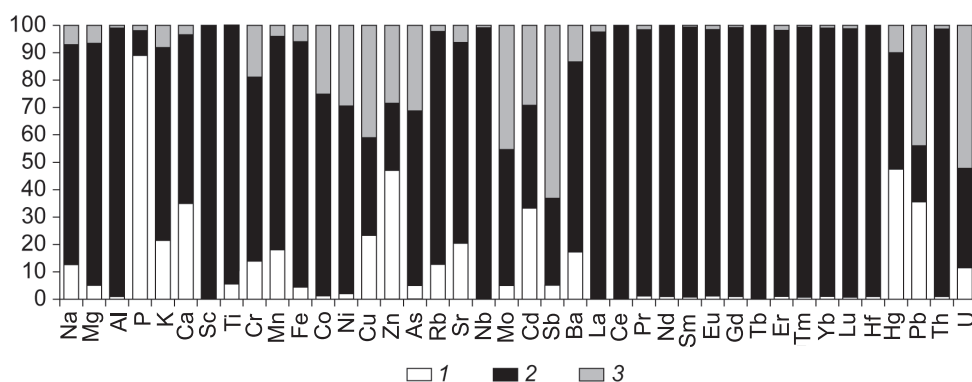


Рис. 10. Биогенные вклады (%) химических элементов в сапропель оз. Духовое через «планктонный канал».

1 — планктоногенный источник, 2 — терригенный источник, 3 — иные источники.

ми — Zn, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Cu, характеризующими загрязненность современной атмосферы. Элементы, выпадающие в составе атмосферного аэрозоля, ассимилируются фитопланктоном, который играет роль биогеохимического барьера на границе атмосфера—водная поверхность.

Сапропель обогащен P, Ca, Rb, Sr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, однако в целом обогащение сапропеля этими элементами невысокое, не превышающее 2—5 средних содержаний в глинистых сланцах (коэффициенты EF = 2—5). Отмечается дефицит относительно средних содержаний в глинистых сланцах для K и Mg (EF ≤ 1). Коэффициенты обогащения сапропеля редкоземельными элементами близки к единице.

Оценка биогенного вклада химических элементов через «планктонный канал» в органическое вещество сапропеля. На основе величины зольности и содержания химических элементов в фитопланктоне и верхнем горизонте донных отложений дана приближенная оценка прямого вклада химических элементов через «планктонный канал» в сапропель оз. Духовое согласно модели «прямого унаследования» [Юдович, Кетрис, 1990] по методике расчета, предложенной в [Леонова, Бобров, 2012].

На рисунке 10 представлен долевой вклад основных источников поставки химических элементов в сапропель оз. Духовое: 1) планктоногенный, 2) терригенный, 3) иные источники. Планктоногенный вклад в сапропель наиболее высокий у фосфора (89 %). Достаточно высокие значения отмечены также для халькофильных элементов, которые относятся к воздушным мигрантам — Hg (47 %), Zn (42 %), Pb и Cd (35 %), Cu (23 %).

Терригенный вклад в сапропель высок у лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm, Yb, Lu) — около 99 %, а также у Al и Th (98 %), Ti (93 %), несколько ниже у элементов группы железа — Fe (87 %), Mn (77 %), Co (69 %), Ni (57 %) и щелочных и щелочноземельных элементов — Mg (88 %), Na (80 %), K (70 %), Ca (62 %).

Остаточная доля (%) приходится на иные источники поставки химических элементов в сапропель, природу которых интерпретировать затруднительно.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОВЫХ ВОД

Взаимодействие поровых вод (ПВ) с органоминеральным веществом донных отложений играет важную роль в миграции элементов и трансформации органического и минерального вещества отложений. По химическому составу поровых вод можно судить о самых разнообразных процессах, протекающих в осадках, таких как перераспределение элементов по глубине отложений, подвижности элементов в системе вода—осадок, аутигенном минералообразовании. Химический состав поровых вод отложений существенно отличается от состава озерной воды и определяется совокупностью биогеохимических процессов — распадом органического вещества, растворением захороненных карбонатов, катионным обменом, сульфатредукцией. Процессы раннего диагенеза приводят к трансформации поровых вод — с глубиной увеличивается минерализация, меняется соотношение между катионами и анионами [Шишкина, 1972; Геохимия..., 1980a; Волков, 1984; Гранина и др., 2001; Гурский, 2003, 2004, 2007; Погодаева и др., 2007, 2010; Гранина, 2008; Hu et al., 2017].

Макрокомпонентный состав. Детально изучен ионный состав поровых вод (ПВ) сапропелевых отложений оз. Духовое (табл. 10).

Таблица 10.

Концентрации ионов (мг/л) в озерных (ОЗ) и поровых водах, пронизывающих донные отложения (ДО) оз. Духовое

Слой ДО, см	pH	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
ОЗ	7.1	59	31.5	8.1	0.6	0.09	9	3.6	7.4	0.90
5	5.7	92	31.7	11.0	1.6	0.20	13	6.7	8.5	1.43
20	6.4	101	28.8	3.9	1.4	0.25	17	5.4	6.5	1.22
30	6.5	79	31.5	13.0	1.2	0.35	12	5.9	8.1	1.04
40	6.9	96	30.2	5.9	1.4	0.30	14	4.8	6.6	0.79
52	6.4	139	27.4	4.6	0.9	0.42	21	5.0	6.8	0.85
64	6.8	116	29.5	13.0	0.7	0.53	27	6.2	7.5	1.20
74	6.5	79	28.8	3.0	0.9	0.50	18	5.2	5.9	0.90
86	6.1	115	30.3	12.0	0.5	0.45	24	5.1	6.6	1.20
96	6.2	123	33.1	4.9	0.3	0.60	28	4.5	6.5	0.89
108	6.9	132	31.7	5.5	0.3	0.74	27	5.2	6.9	1.04
118	7.1	91	28.7	6.6	0.2	0.94	23	6.7	7.4	0.95
130	6.2	128	27.2	3.8	0.3	0.83	29	5.4	7.5	1.20
140	6.6	103	24.5	2.3	0.2	0.60	24	4.3	5.2	1.15
150	6.9	121	25.9	5.7	0.2	0.48	26	5.3	7.8	1.20
160	6.9	187	24.4	1.6	0.1	0.61	32	5.4	6.9	1.11
180	6.9	230	23.0	4.8	0.1	0.32	38	5.2	6.6	1.05

Водородный показатель (pH) озерных вод нейтральный (7.1). Значения pH поровых вод по глубине разреза сапропеля изменяются от слабокислых 5.7—6.5 до нейтральных 7.1. В результате диагенетического преобразования органического вещества в поровых водах растет содержание биогенных компонентов (HCO_3^- , PO_4^{3-} , NH_4^+).

Концентрация HCO_3^- в поровых водах верхнего слоя сапропеля (0—5 см) составляет 92 мг/л и

увеличивается с глубиной до 230 мг/л в слое (160—180 см). Гидрокарбонат-ион является главным анионом ПВ. Содержание сульфат-иона (31.7 мг/л) в поровых водах верхнего слоя (0—5 см) сопоставимо с таковым в озерной воде (31.5 мг/л). Содержание Cl^- в ПВ уменьшается по глубине разреза с 13.0 мг/л до 4.8—1.6 мг/л. Содержание катиона Ca^{2+} в поровых водах с глубиной возрастает с 13 до 38 мг/л (в озерной воде 9 мг/л). Ca^{2+} — основной катион поровых вод. Концентрации Mg^{2+} , Na^+ и K^+ поровых вод изменяются по глубине разреза незначительно (рис. 11). Поровые воды сапропеля оз. Духовое отнесены к гидрокарбонатно-кальциевому классу, по классификации [Алекин, 1954].

Микрокомпонентный состав.

Поровые воды оз. Духовое обогащены практически всеми исследованными элементами по сравнению с озерной водой (табл. 11). Для ряда элементов,

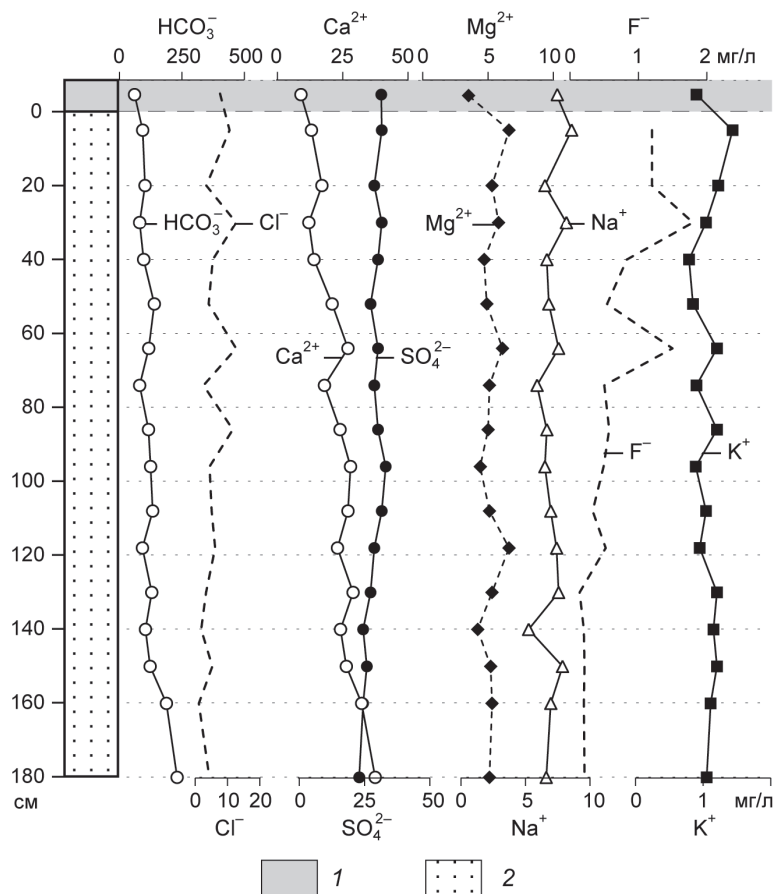


Рис. 11. Профили концентраций главных ионов в озерных и поровых водах осадков оз. Духовое.

1 — озерная вода, 2 — планктоногенный сапропель.

Таблица 11. Распределение химических элементов (мкг/л) в озерных (ОЗ) и поровых водах донных отложений (ДО) оз. Духовое

ДО, см	Si	Al	Fe	Mn	Zn	Ba	Li	Sr
ОЗ	4200	10	400	54	60	60	—	69
5	9161	1482	568	452	2189	105	24.5	293
20	9059	1154	780	369	885	129	20.6	261
30	9652	1228	937	489	2691	172	23.9	275
40	8000	440	1100	278	718	190	20.0	238
52	7840	140	810	206	878	153	19.6	237
64	8343	580	709	389	1862	150	20.3	254
74	7742	126	375	420	267	111	17.4	222
86	8143	454	321	620	1133	121	18.6	246
96	7941	258	393	620	364	119	16.8	231
108	8353	128	536	838	248	137	17.4	250
118	7200	173	502	718	241	139	14.6	224
130	6914	232	450	608	232	159	14.6	225
140	6313	115	400	678	215	165	13.8	214
150	6471	276	557	494	452	168	13.8	224
160	6324	157	531	551	229	163	13.8	205
180	6579	190	380	772	279	202	18.7	312
ДО, см	Cu	Pb	Mo	Ni	Cd	Cr	Ti	V
ОЗ	2	1.8	0.1	1	0.03	5.0	—	2
5	32	23.5	7.0	11	7.00	2.0	2.7	1
20	8	10.0	10.0	23	2.00	1.0	4.4	8
30	17	93.3	7.0	38	3.00	3.0	4.3	7
40	6	32.4	7.0	17	1.60	2.0	1.2	7
52	2	23.2	11.0	17	8.20	0.5	1.4	6
64	10	20.3	9.0	67	6.00	1.0	2.1	7
74	2	10.2	7.0	8	1.40	0.5	1.3	4
86	5	16.1	10.0	31	2.30	1.0	0.9	1
96	3	12.3	7.0	9	5.00	12.5	1.6	3
108	5	9.5	7.0	31	3.90	13.0	2.3	2
118	3	6.3	9.0	13	2.80	12.0	3.5	3
130	9	10.0	8.0	15	2.40	9.0	7.4	4
140	6	3.0	9.0	14	0.30	9.0	1.9	2
150	3	6.0	8.0	8	0.60	9.0	5.9	4
160	4	9.0	10.0	6	0.90	7.0	3.6	3
180	7	6.0	10.0	18	0.20	8.0	5.0	4

таких как Al, Mn, Ni, Cu, Zn, Ag и Cd, более высокие концентрации в ПВ установлены в верхнем 30-сантиметровом слое сапропеля. Так, содержание Al составляет 1154—1482 мкг/л, а с горизонта 40 см в глубь разреза резко падает. По коэффициенту водной миграции (K_x) Al является слабым мигрантом, однако в поровых водах его значения K_x на два порядка выше (0.132), чем в озерных водах (0.004). Скорее всего, в верхних интервалах сапропеля происходит интенсивное выщелачивание подвижных форм Al из твердой фазы осадка в поровую воду [Мальцев и др., 2019a]. Для Fe самые высокие концентрации (568—1100 мкг/л) в поровых водах сапропеля установлены в интервале 5—64 см. Коэффициент водной миграции Fe довольно низкий, т. е. Fe является инертным элементом. Содержание Mn в поровых водах заметно увеличивается с глубиной и изменяется от 206 до 838 мкг/л. По коэффициенту водной миграции Mn является средним мигрантом (8.7) [Мальцев и др., 2014]. Для халькофильных элементов Cu, Pb, Cd наиболее высокие концентрации отмечены в верхнем слое сапропеля (0—5 см), что свидетельствует об атмосферном источнике их поступления.

Трансформация химического состава поровых вод в диагенезе. Согласно [Гурский, 2007], трансформация химического состава поровых вод во многом определяется диагенетическими фактора-

ми: окислительно-восстановительными условиями донных отложений, концентрацией и составом органического вещества, катионным обменом, аутигенным минералообразованием, деятельностью микроорганизмов, литологическими и химическими особенностями отложений.

В результате диагенетических процессов, протекающих в сапропелевой толще оз. Духовое, наблюдается рост минерализации поровых вод до 350—470 мг/л по сравнению с озерной водой (120 мг/л), увеличение концентраций биогенных компонентов (HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}) и уменьшение SO_4^{2-} , что объясняется возрастанием степени бактериальной деструкции органического вещества и выщелачиванием биогенных элементов из донных отложений в поровый раствор.

Повышение концентраций Ca^{2+} по глубине разреза может быть следствием вытеснения его из поглощающего комплекса осадка. Наличие в сапропеле большого количества гуминовых веществ определяет высокую емкость катионного обмена. При выщелачивании минеральной части осадка в диагенезе в поровую воду извлекаются щелочные и щелочноземельные металлы, но вследствие катионного обмена ионы Mg^{2+} , Na^+ и K^+ частично переходят в поглощающий комплекс осадка, вытесняя из него Ca^{2+} , который и накапливается в поровых водах. Подобное явление хорошо описано в литературе для поглощающего комплекса как морских осадков [Шишкина, 1972; Гурский, 2003, 2004, 2007; Погодаева и др., 2010], так и осадков пресноводного оз. Байкал [Погодаева и др., 2007; Гранина, 2008].

В диагенезе при смене окислительно-восстановительных условий в процессе разложения ОБ изменяются физико-химические свойства поровых вод, что влияет на распределение химических элементов, имеющих переменную валентность, в первую очередь Fe и Mn. Смена окислительных условий озерных вод на восстановительные приводит к восстановлению окисленных форм Fe (III), Mn (IV) до подвижных форм Fe (II), Mn (II) и их дальнейшей миграции в поровый раствор из твердой фазы донного осадка.

Химические формы элементов. Исследованы формы нахождения элементов в озерной воде и поровой воде по глубине разреза сапропеля (0—180 см) с помощью программного комплекса WATERQ4F [Ball, Nordstrom, 1991], а также индексы насыщения твердых фаз [Мальцев и др., 2014; Bogush et al., 2022]. Натрий и калий (щелочные элементы) преобладают в озерной и поровой водах в виде акваионов (Na^+ и K^+). Кальций и магний (щелочноземельные элементы) также преобладают в акваионной форме (Ca^{2+} и Mg^{2+}) как в озерной, так и поровой воде. Доля гидрокарбонатных комплексов Ca и Mg не превышает 2 %, но наблюдается снижение их содержания в поровой воде относительно озерной воды. Нейтральные карбонатные комплексы Ca и Mg (MeCO_3^0) присутствуют в средней части сапропелевого разреза (23—103 см) в следовых количествах.

Алюминий в озерной воде находится преимущественно в гидроксидной форме ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). В поровых водах верхнего горизонта сапропеля алюминий преобладает в акваионной форме (Al^{3+}) и гидроксидных комплексах (AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$), составляя в сумме около 99 %. В глубь разреза в поровых водах начинают преобладать гидроксидные формы (AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

Железо в озерной воде присутствует главным образом в гидроксидных комплексах Fe (III): $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. В поровых водах происходит перегруппировка долевого распределения форм железа в сравнении с озерной водой. Основную долю составляют акваионная форма Fe(II) до 82 %, а также в меньшем количестве гидрокарбонатные (FeHCO_3^+) и сульфатные (FeSO_4^0) комплексы.

Марганец в озерной воде преобладает в акваионной форме (Mn^{2+}) и менее 13 % приходится на гидрокарбонатные (MnHCO_3^+), карбонатные (MnCO_3^0) и сульфатные (MnSO_4^0) комплексы. В поровых водах находятся преимущественно акваионные формы марганца, но также увеличивается доля гидрокарбонатных и сульфатных форм за счет снижения доли акваионов и карбонатных комплексов.

Свинец находится в озерной воде преимущественно в карбонатном комплексе (PbCO_3^0), а сумма акваионов, гидрокарбонатных, гидроксидных и сульфатных комплексов составляет менее 20 %. В поровых водах происходит перегруппировка форм — свинец присутствует в основном в акваионной форме, карбонатных и гидрокарбонатных комплексах.

Кадмий в озерной воде находится преимущественно в акваионной форме с подчиненной ролью карбонатных, сульфатных и фульватных комплексов. В поровых водах также преобладают акваионные формы Cd^{2+} .

Цинк, как и кадмий, преобладает в озерной воде в виде акваиона Zn^{2+} , но также значительную долю составляют карбонатные, гидрокарбонатные и сульфатные комплексы (в сумме менее 19 %).

Медь в озерной воде в основном присутствует в виде фульватных, гуматных, нейтральных гидроксидных и карбонатных комплексах (в сумме ~ 90 %). До 9 % приходится на акваионы Cu и гидрокарбонатные комплексы. В поровых водах сапропеля существенно возрастает роль фульватных и гуматных комплексов.

Никель в озерной воде присутствует в основном в виде нейтральных карбонатных комплексов и акваионов. В поровых водах резко снижается доля нейтральных карбонатных комплексов, но увеличивается доля акваионов Ni и гидрокарбонатных комплексов.

В озерных водах индексы насыщения по гиббситу $\text{Al}(\text{OH})$, ферригидриту (нанокристалл Fe с плохо упорядоченной структурой), гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеет схожую структуру с магнетитом) выше нуля и, следовательно, эти минералы могут формироваться в озерной воде. В поровых водах сапропеля сохраняется насыщение растворов по гетиту и маггемиту по глубине всего разреза, и по ферригидриту — в средней части разреза сапропеля, по гиббситу $\text{Al}(\text{OH})$ — в верхних горизонтах сапропеля.

АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Аутигенные минералы Fe. Методом рентгенофазового анализа установлено, что среди минералов железа в донных осадках оз. Духовое наиболее распространены сульфиды (FeS_2 — пирит). В разрезе сапропеля пирит представлен в виде одиночных кристаллов в цистах золотистых водорослей, а в органоминеральном осадке ниже горизонта 200 см — в виде фрамбоидов (более 40 кристаллов в группе) [Мальцев и др., 2019а].

Установлено [Bogush et al., 2013], что в сапропеле оз. Духовое образование отдельных кристаллов пирита происходит только в гладких сферических капсулах — цистах золотистых водорослей (*Chrysophyceae*). По всему разрезу сапропеля (интервал 0—180 см) пирит отмечен только внутри цист в виде одиночных кристаллов или скоплений из 2—6 кристаллов (рис. 12, А, Б).

По данным СЭМ, кристаллы пирита в цистах водорослей крупные, имеют размерность до 5—7 мкм. Возможно, цисты водорослей являются благоприятной средой, например, содержат легкодоступное органическое вещество для сульфатредуцирующих бактерий, развитие которых затруднено вне цист в самом сапропеле. Уже в нижних слоях сапропеля оз. Духовое (170—180 см) цисты водорослей разрушаются, и кристаллы пирита встречаются свободно в материале осадка (см. рис. 12, В). Такие кристаллы имеют хорошо выраженные следы разрушения и растворения, вероятно, это следы деятельности литотрофных микроорганизмов [Мальцев и др., 2019а].

Рентгенофазовый анализ не выявил присутствия пирита в подстилающих сапропель глинистых отложениях (интервал 180—600 см), что может свидетельствовать о малом (на уровне следов) содержа-

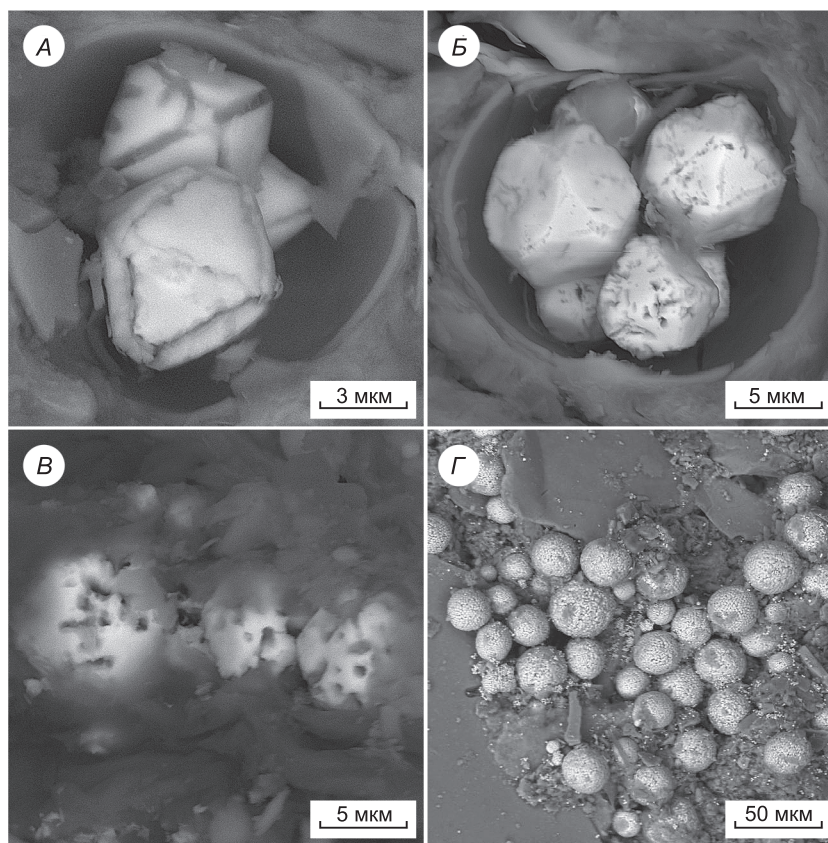


Рис. 12. Кристаллы пирита в цистах водорослей и фрамбоиды пирита в органоминеральных отложениях оз. Духовое.

А, Б — кристаллы пирита в цистах водорослей из слоя сапропеля 135 см; В — фрамбоиды пирита в органоминеральных отложениях из слоя 180—185 см; Г — фрамбоиды пирита в органоминеральных отложениях из слоя 200—205 см.

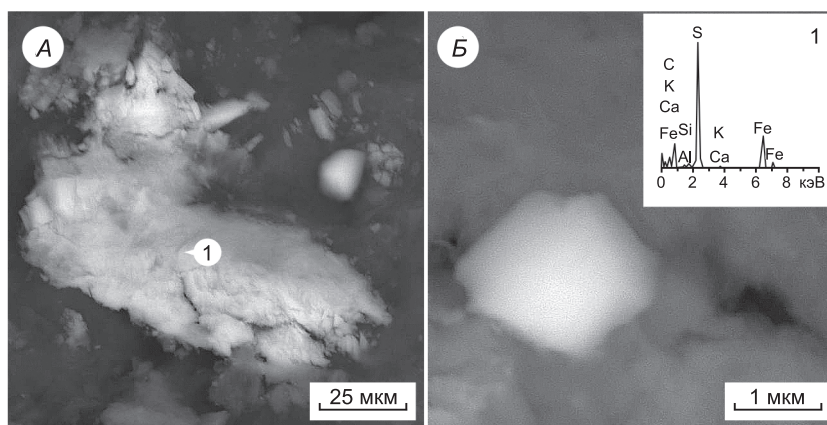


Рис. 13. Моносulfиды железа из разных интервалов донных отложений оз. Духовое.

A — в материале сапропеля из слоя 135 см; *B* — в материале отложений из слоя 185 см.

нии пирита в исследованных этим методом пробах. Однако, по данным СЭМ, в подстилающем сапропеле органоминеральном осадке ($C_{\text{орг}}$ — 9.6 %) на глубине > 200 см появляются большие скопления (более 40 в группе) фрамбоидов пирита размерностью до 30 мкм (см. рис. 12, *Г*). Методом СЭМ в нижних интервалах сапропеля (132—187 см) были обнаружены моносulfиды железа (возможно, гидротроилит или макинавит) в виде псевдоморфоз по растительным остаткам (рис. 13).

В сапропеле оз. Духовое (интервал 130—135 см) были выявлены фосфаты железа, которые, скорее всего, представлены вивианитом и, вероятно, имеют диагенетическую природу (рис. 14). Ассоциация железа с фосфором в целом характерна для гумидного литогенеза в пресноводных условиях, согласно [Страхов, 1953]. Источником фосфора для образования фосфатов железа в озерных сапропелях в диагенезе могут быть процессы разложения растительных и животных остатков. Другим источником могут служить минеральные породы водосборного бассейна водоемов [Лукашев и др., 1971]. Установлено, что в ПВ верхних 100 см сапропеля оз. Духовое среднее содержание иона (PO_4^{2-}) составило 0.37 мг/л, а ниже по разрезу до глубины 180 см оно возросло примерно вдвое и составило в среднем 0.63 мг/л (0.32—0.94 мг/л). В интервале 130—135 см, где методом СЭМ были обнаружены фосфаты железа, концентрации ионов PO_4^{2-} заметно снизились с 0.94 до 0.60 мг/л. Можно заключить, что накопление в поровых водах PO_4^{2-} (в процессе деструкции ОВ и наличия фосфорсодержащих минералов) на фоне роста Fe^{2+} приводит к условиям, в которых возможно осаждение фосфатов Fe. Изменение значений pH поровых вод от слабокислых до нейтральных в глубь разреза сапропелей, по-видимому, способствует выпадению фосфатов железа в донный осадок. Известно [Холодов, 2006], что при низких значениях pH, в кислых средах, фосфаты обычно хорошо растворимы и выпадают в осадок при подщелачивании среды. Образование аутигенных фосфатов в диагенезе маркируется снижением концентраций ионов PO_4^{2-} в поровых водах. Интенсивнее всего процесс осаждения фосфатов Fe проходит в тех донных отложениях, где Fe не образует других аутигенных минералов, например, пирита и сидерита. Это хорошо видно на примере сапропеля оз. Духовое, где формирования сульфидов железа практически не происходит (только в цистах хризофитовых водорослей), поэтому большая часть накапливающегося в поровых водах Fe^{2+} может расходоваться на образование фосфатов. По данным СЭМ, чаще всего были отмечены аутигенные минералы железа и фосфора в виде аморфных агрегатов в органическом матриксе осадка размерностью до 30 мкм и более (см. рис. 14).

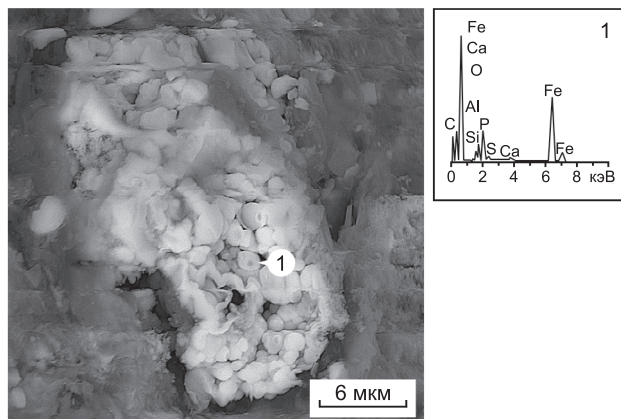


Рис. 14. Аутигенные фосфаты железа в органическом матриксе сапропеля оз. Духовое из интервала отложений 185—187 см.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воды оз. Духовое по составу главных ионов относятся к гидрокарбонатному классу группы кальция, к типу окисленных кислородных ($E_h = +307$ мВ, растворенный O_2 — 14.1 мг/л), к классу нейтральных ($pH = 7.1$), к семейству ультрапресных вод (122 мг/л). Питание озера осуществляется преимущественно атмосферными и частично поверхностными (ручьи, ключи) водами.

Экологические условия, характеризующие современное состояние оз. Духовое (мелководность, отсутствие стратификации воды по кислороду и температуре), благоприятны для массового развития микроскопических по размерам группировок фитопланктона и цианобактерий. В общей численности преобладают диатомовые водоросли *Synedra berolinensis* Lemm. (24 %), *Aulacoseira granulata* (Ehr.) Simonsen (18 %), *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Brebisson (17 %) и цианобактерии — *Planktolyngbya limnetica* (Lemm.) Kom.-Legn. et Cronberg (12 %), *P. contorta* (Lemm.) An. et Kom. (4.5 %)

По вещественному составу 600-сантиметровый керн донных отложений оз. Духовое неоднороден и имеет четкую слоистость. Выделяются слой обводненного планктоногенного сапропеля (0—180 см), переходный слой (180—205 см), плотный озерный ил (205—293 см). Озерные отложения залегают в интервале 0—293 см и подстилаются рыхлыми глинами с примесью несортированного материала (293—500 см) и опесчаненными глинами (500—600 см).

Датирование озерных отложений радиоуглеродным методом показывает, что оз. Духовое сформировалось в раннем голоцене, а накопление сапропеля началось в среднем голоцене, калибровочный возраст 5661 л. н. определен для границы между органическим и органоминеральным слоями отложений на глубине 187 см и 7700 кал. л. н. для границы между органоминеральным и минеральным слоями на глубине 260 см, на глубине 325 см калибровочный возраст отложений оценивается около 10 000 кал. л. н.

По данным пиролиза в варианте Рок-Эвал установлено, что уже в самых верхних интервалах сапропеля оз. Духовое (0—5 см) органическое вещество подвержено глубоким процессам микробной деградации. Сравнительный анализ пирограмм биопродуцентов и сапропеля оз. Духовое показывает, что в составе сапропеля отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества (низкотемпературный пик S_1 и промежуточный $*S_2$ пики), характерные для биопродуцентов, а присутствует высокотемпературный пик (S_2), отвечающий за наличие керогена — сильно преобразованного в анаэробных условиях ОВ.

Послойные микробиологические исследования сапропеля оз. Духовое (интервал 0—180 см) показали, что высокая общая численность гетеротрофных бактерий, использующих в качестве источников углерода широкий спектр органических соединений, отмечена в верхнем интервале (0—15 см) и более глубоком интервале (110—150 см), где под действием бактерий происходит деструкция лабильных компонентов ОВ. Методом СЭМ установлено, что сульфатредуцирующие бактерии обнаружены только в покоящихся цистах хризобитовых водорослей, в которых обнаружены одиночные кристаллы пирита (FeS_2). В подстилающих сапропель органоминеральных отложениях встречаются фрамбоиды FeS_2 .

В минеральном составе сапропеля оз. Духовое преобладает SiO_2 . Невысокое значение отношения CaO/Fe_2O_3 (0.2) наглядно демонстрирует геохимическую специфику сапропеля — бескарбонатный планктоногенный.

Основными минералами в донных отложениях оз. Духовое являются плагиоклаз и кварц, также присутствуют слюда (разупорядоченная), хлорит, калиевый полевой шпат, в следовых количествах — амфибол.

Содержания Na, Mg, Al, Si, Al, Ca, Zr и Cr в сапропеле находятся в пределах средних концентраций для земной коры, глинистых сланцев и океанических пелагических глин. Содержания S, P, Mo, U в сапропеле превышают средние концентрации этих элементов в земной коре, глинистых сланцах и океанических пелагических глинах. Высокие концентрации Zn, Cd, Pb и Cu в верхнем слое сапропеля обусловлены антропогенным загрязнением современной атмосферы Прибайкалья и близкорасположенной с озером автомобильной дорогой.

Рассчитанные коэффициенты обогащения (EF) показали, что фитопланктон обогащен фосфором (биоогенный элемент) и халькофильными элементами Zn, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Cu, поскольку фитопланктон играет роль биогеохимического барьера на границе атмосфера—вода. Сапропель обогащен P, Ca, Rb, Sr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn (коэффициенты EF = 2—5).

В процессе диагенеза происходят трансформации поровых вод. Наблюдается рост минерализации поровых вод до 350—470 мг/л по сравнению с озерной водой (120 мг/л), увеличение концентраций биоогенных компонентов (HCO_3^- , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}) и уменьшение SO_4^{2-} . Происходит повышение концентраций Ca^{2+} по глубине разреза вследствие вытеснения его из поглощающего комплекса донного осадка. Исследованы формы нахождения элементов в озерной и поровой воде по глубине разреза сапропеля (0—180 см), а также индексы насыщения твердых фаз минералов. Для ряда химических элементов происходит перегруппировка их форм нахождения в поровых водах относительно форм элементов в озерной воде. В поровых водах сапропеля сохраняется насыщение растворов по гетиту и маггемиту по глу-

бине всего разреза, и по ферригидриту — в средней части разреза сапропеля, по гиббситу $\text{Al}(\text{OH})$ — в верхних горизонтах сапропеля.

В сапропеле оз. Духовое отдельные кристаллы пирита встречаются только в цистах хризофитовых водорослей, а в подстилающих сапропель органоминеральных отложениях выявлены большие скопления (более 40 в группе) фрамбоидов пирита. В сапропеле обнаружены также фосфаты железа (вивинит), образование которых обусловлено накоплением в поровых водах PO_4^{2-} (в процессе микробной деструкции ОВ и наличии фосфорсодержащих минералов), роста концентраций Fe^{2+} и изменения значений pH от слабокислых до нейтральных по глубине разреза.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ № 11-05-00655_а, 19-05-00403_а. Аналитическая работа выполнена в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1953, 296 с.
- Алекин О.А. Химический анализ вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1954, 202 с.
- Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во Моск. ун-та, 1970, 488 с.
- Байкал (атлас) / Ред. Г.И. Галазий. М., Изд-во Федеральной службы геодезии и картографии России, 1993, 160 с.
- Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., Забелина Ю.С. Озеро Котокель — опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири // ДАН, 2008, т. 420, № 2, с. 248—253.
- Безрукова Е.В., Тарасов П.Е., Кулагина Н.В., Абзаева А.А., Летунова П.П., Кострова С.С. Палинологическое исследование донных отложений озера Котокель (район озера Байкал) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (4), с. 586—595.
- Беляев Н.А. Органическое вещество и углеводородные маркеры Белого моря: Автореф. дис.... к. г.-м. н. М., 2015, 24 с.
- Березовский Н.И., Курзо Б.В., Слыш В.М. Торфяные и сапропелевые месторождения. Минск, БНТУ, 2011, 46 с.
- Бобров В.А., Федорин М.А., Леонова Г.А., Маркова Ю.Н., Орлова Л.А., Кривоногов С.К. Исследование элементного состава образцов сапропеля озера Кирек (Западная Сибирь) методом РФА СИ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, № 5, с. 90—96.
- Бобров В.А., Леонова Г.А., Мальцев А.Е. Редкоземельные элементы (лантаноиды) в голоценовом разрезе сапропеля озера Котокель (Восточное Прибайкалье) // Вестник Забайкальского государственного университета, 2019, т. 25, № 2, с. 4—16.
- Бракш Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, Зинатне, 1971, 282 с.
- Будаев Р.Ц., Татьков Г.И., Коломиец В.Л. Тектоническое и литологическое строение юго-западной ветви Баргузинского рифта для оценки риска возникновения опасных природных процессов в восточном Прибайкалье // Известия Самарского научного центра РАН, 2012, т. 14, № 1 (8), с. 2036—2039.
- Булаев А.Г., Пивоварова Т.А., Кузнецов Б.Б., Колганова Т.В., Кондратьева Т.Ф. Скорость окисления сульфидных минералов сообществами ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов из разных мест обитания // Микробиология, 2012, т. 81, № 4, с. 434—442.
- Вебер В.В., Гинзбург-Карагачева Т.Л., Глебовская Е.А. Накопление и преобразование органического вещества в современных осадках. М., Гостоптехиздат, 1956, 275 с.
- Вернадский В.И. Живое вещество в химии моря. Л., Научхимтехиздат, 1923, 36 с.
- 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.
- Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. Избранные труды. М., Наука, 2001, 620 с.
- Водяницкий Ю.Н., Минеев В.Г. Деграция нитратов при участии Fe (II) и Fe (0) в почвенно-грунтовых водах (обзор литературы) // Почвоведение, 2015, № 2, с. 156—165.
- Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М., Наука, 1984, 272 с.
- Волков И.И., Фомина Л.С. Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом // Литология и полезные ископаемые, 1971, № 6, с. 3—15.
- Вотинцев К.К. К вопросу о современном осадкообразовании в Байкале // Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 2, с. 419—422.

- Выхристюк Л.А.** Органическое вещество донных осадков Байкала. Новосибирск, Наука, 1980, 79 с.
- Гашкина Н.А., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А.** Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах и лимитирование их трофности на европейской территории России и Западной Сибири // Вестник Тюменского университета, 2012, № 12, с. 17—25.
- Геохимия** диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль) / Ред. Э.А. Остроумов. М., Наука, 1980а, 288 с.
- Геохимия** элементов-гидролизатов / Под ред. А.Б. Ронова, А.П. Лисицына. М., Наука, 1980б, 239 с.
- Гранина Л.З.** Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2008, 156 с.
- Гранина Л.З., Каллендер Е., Ломоносов И.С., Мац В.Д., Голобокова Л.П.** Аномалии состава поровых вод донных осадков Байкала // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (1—2), с. 362—367.
- Гурский Ю.Н.** Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. М., ГЕОС, 2003, 332 с.
- Гурский Ю.Н.** Геохимия литогидросферы внутренних морей: Автореф. дис.... д. г.-м. н. М., 2004, 64 с.
- Гурский Ю.Н.** Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. М., ГЕОС, 2007, 450 с.
- Думитрашко Н.В.** Рельеф берегов Байкала и история его образования. Приложение к книге Г.Ю. Верещагина «Байкал». М., Географгиз, 1949, 228 с.
- Елинов Н.П.** Химическая микробиология. М., Высшая школа., 1989, 250 с.
- Жуховицкая А.Л., Власов Б.П., Курзо Б.В., Кузнецов В.А.** Озерный седиментогенез в голоцене Беларуси: геохимические и биологические аспекты. Минск, 1998, 280 с.
- Ильин В.Б., Сысо А.И.** Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2001, 229 с.
- Карякин А.В., Грибовская И.Ф.** Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., Наука, 1979, 208 с.
- Кондратьева Л.М., Леонова Г.А., Богуш А.А., Морозова О.Ю., Бобров В.А., Андреева Д.В., Шунькова Н.Н.** Биогеохимическая активность микроорганизмов из сапропеля оз. Духовое на ранних этапах диагенеза // Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов экстремальных местообитаний. Материалы Международной конференции. Улан-Удэ, Изд-во Бурятского ун-та, 2011, с. 110—112.
- Крайнов М.А., Безрукова Е.В., Кербер Е.В., Левина О.В., Иванов Е.В., Щетников А.А., Филинов И.А.** Первые результаты исследования донных отложений оз. Баунт (Северное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (11), с. 1764—1776.
- Кривоногов С.К.** Осадконакопление во впадинах Байкальской рифтовой зоны в позднем плейстоцене и голоцене: Автореф. дис. ... д. г.-м. н. Иркутск, 2010, 32 с.
- Кривоногов С.К., Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Бобров В.А.** Стратиграфия и возраст сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания, т. 2. Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2013, с. 102—105.
- Кордэ Н.В.** Биостратификация и типология русских сапропелей. М., Изд-во АН СССР, 1960, 219 с.
- Кузнецов С.И.** Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М., Изд-во АН СССР, 1952, 299 с.
- Курзо Б.В., Гайдукевич О.М., Жуков В.К.** Исследования в области генезиса, ресурсов и освоения месторождений сапропеля Беларуси // Природопользование, 2012, № 22, с. 57—66.
- Ленин А.Ю., Русанов И.И., Захарова Е.Е., Флинт М.В., Иванов М.В.** Биогеохимические процессы циклов углерода и серы в осадках внешнего шельфа российского сектора Черного моря // ДАН, 2010, т. 432, № 3, с. 386—388.
- Леонова Г.А., Бобров В.А.** Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2012, 308 с.
- Леонова Г.А., Богуш А.А., Кривоногов С.К., Тихова В.Д., Кондратьева Л.М., Росляков А.Н., Мальцев А.Е., Бобров В.А.** Некоторые аспекты диагенетического преобразования органогенных отложений оз. Духовое (Южное Прибайкалье) // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Материалы VII Международной научно-практической конференции. Т. 1. Семей, Изд-во Семипалатинского гос. пед. ин-та, 2012, с. 46—54.

- Леонова Г.А., Бобров В.А., Богущ А.А., Мальцев А.Е.** Сапропели: богатства со дна озер // Наука в России, 2014а, № 1, с. 28—35.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Климин М.А., Копотева Т.А., Кривоногов С.К.** Редкоземельные элементы в голоценовом разрезе сапропеля озера Очки (Южное Прибайкалье) // Геология и минеральные сырьевые ресурсы Сибири, 2014б, № 3с, ч. 2, с. 113—117.
- Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К., Богущ А.А., Бычинский В.А., Мальцев А.Е., Аношин Г.Н.** Биогеохимические особенности формирования сапропеля в бессточных озерах Прибайкалья (на примере озера Очки) // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (5), с. 949—969.
- Леонова Г.А., Мальцев А.Е., Меленевский В.Н., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А.** Геохимия диагенеза органических 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 озеро-болотного литогенеза. Минск, Наука и техника, 1971, 284 с.
- Мальцев А.Е., Богущ А.А., Леонова Г.А.** Особенности химического состава поровых вод голоценового разреза сапропеля оз. Духовое (Южное Прибайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития, 2014, т. 22, № 5, с. 517—534.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К.** Геохимия сапропелей голоценовых разрезов из малых озер юга Западной Сибири и Восточного Прибайкалья. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2019а, 444 с.
- Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Мирошниченко Л.В., Кондратьева Л.М., Бобров В.А., Восьель Ю.С., Заякина С.Б., Шавекин А.С., Кривоногов С.К.** Геохимия поровых вод органоминеральных осадков оз. Котокель (Восточное Прибайкалье) и их трансформация в раннем диагенезе // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2019б, № 1, с. 71—85.
- Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом.** РД 52.24.493/ Ростов-на-Дону, 2006, 37 с.
- Мац В.Д., Уфимцев Г.Ф., Мандельбаум М.М., Алакшин А.М., Поспеев А.В., Шимараев М.Н., Хластов О.М.** Кайнозой Байкальской рифтовой впадины. Строение и геологическая история. Новосибирск, Академ. изд-во «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 пиролизических 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.
- Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом.** ПНД Ф 14.1: 2.101-97. М., 1997, 22 с.
- Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом.** ПНД Ф 14.1:2.96-972004. Ростов-на-Дону, 2004, 19 с.
- Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом.** ПНД Ф 14.1:2.159-2000. М., 2005, 11 с.
- Намсараев Б.Б., Земская Т.И.** Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2000, 154 с.
- Николаева И.В., Палесский С.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н.** Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС) // Геохимия, 2008, № 10, с. 1085—1091.
- Оболкин В.А., Кобелева Н.А., Ходжер Т.В., Колмогоров Ю.П.** Элементный состав нерастворимой фракции зимних атмосферных выпадений в некоторых районах Южного Прибайкалья // Оптика атмосферы и океана, 2004, т. 17, № 5—6, с. 414—417.
- Перязева Е.Г., Плюснин А.М., Гармаева С.З., Будаев Р.Ц., Жамбалова Д.И.** Особенности формирования химического состава вод озер восточного побережья Байкала. География и природные ресурсы, 2016, № 5, с. 49—59.

- Перельман А.И.** Геохимия ландшафта. М., ГИГЛ, 1975, 380 с.
- Перельман А.И.** Геохимия природных вод. М., Наука, 1982, 154 с.
- Погодаева Т.В., Земская Т.И., Голобокова Л.П., Хлыстов О.М., Минами Х., Сакагами Х.** Особенности химического состава поровых вод донных отложений различных районов озера Байкал // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (11), с. 1144—1160.
- Погодаева Т.В., Доля И.Н., Томберг И.В., Сезько Н.П.** Поровые воды донных отложений Енисейского залива и Гыданской губы (Карское море) // Природа шельфов и архипелагов Европейской Арктики. М., ГЕОС, 2010, вып. 10, с. 253—256.
- Покатилов Ю.Г.** Биогеохимия гидросферы Восточной Сибири (химия вод — медико-биологический фактор эндемической заболеваемости населения. Новосибирск, Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2000, 248 с.
- Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В.** Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Ч. I. СПб., СПбГТИ (ТУ), 2010, 156 с.
- Потонье Г.** Сапропелиты // Нефтяное и сланцевое хозяйство (пер. с нем.) / Под ред. К.П. Калицкого, Н.Ф. Погребова. Петроград, Изд-во Народного комиссариата путей сообщения, 1920, 209 с.
- Романкевич Е.А.** Геохимия органического вещества в океане. М., Наука, 1977, 256 с.
- Романкевич Е.А., Ветров А.А., Пересыпкин В.И.** Органическое вещество Мирового океана // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (4), с. 401—411.
- Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений** // Ред. В.А. Абакумов. Л., Гидрометеиздат, 1983, 239 с.
- Скабичевский А.П.** Материалы по водорослям озера Духового // Изв. биол.-геогр. науч.-исслед. ин-та Сиб. ун-та, 1942, т. 9, № 1—2, с. 49—72.
- Скляр Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М.** Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырма (Западное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 303—328.
- Скопинцев Б.А.** Органическое вещество в природных водах. М., Гидрометеиздат, 1950, 290 с.
- Страхов Н.М.** Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования // Известия АН СССР. Геол. сер., 1953, № 5, с. 12—49.
- Топачевский И.В.** Сапропели пресноводных водоемов Украины // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2011, № 11, с. 66—72.
- Унифицированные методы анализа силикатных горных пород.** ГОСТ 23581.13—79 Госстандарт России, 01.01.1979. 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.
- Хазина И.В.** Реконструкция природно-климатических обстановок среднего—позднего голоцена Новосибирского Приобья (по палинологическим исследованиям осадков оз. Белое) // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (8), с. 971—978.
- Харвей Х.В.** Современные успехи химии и биологии моря. М., Изд-во Иностран. лит., 1948, 224 с.
- Ходжер Т.В.** Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействие на экосистемы Байкальской природной территории: Автореф. дис. ... д. г. н. М., 2005, 44 с.
- Холодов В.Н.** Геохимия осадочного процесса. М., ГЕОС, 2006, 608 с.
- Шерхоева Л.С.** Байкал. Путеводитель. М., Изд-во Бомбора, 2020, 392 с.
- Шишкина О.В.** Геохимия морских и океанических иловых вод. М., Наука, 1972, 227 с.
- Шлегель Г.** Общая микробиология. М., Мир, 1987, 567 с.
- Штин С.М.** Озерные сапропели и их комплексное освоение. М., Изд-во МГТУ, 2005, 373 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Концентрационная функция морских гидробионтов: роль в геохимии черных сланцев // Геохимия, 1990, № 4, с. 483—494.
- Ball J.W., Nordstrom D.K.** User's manual for WATERQ4F, with revised thermodynamic data base and rest cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. Menlo Park, CA, 1991, 189 p.
- Bezrukova E.V., Amosova A.A., Chubarov V.M., Finkelshtein A.L., Kulagina N.V.** Environmental changes in the Northeast of the Buryat Republic during the Holocene post-Optimum: First results // Contemp. Probl. Ecol., 2017, v. 10 (4), p. 431—440.
- Bogush A.A., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bobrov V.A., Tikhova V.D., Kondratyeva L.M., Kuzmina A.E., Maltsev A.E.** Diagenetic transformation of sapropel from Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia) // Procedia Earth Planet. Sci., 2013, v. 7, p. 81—84.

Bogush A.A., Leonova G.A., Krivonogov S.K., Bychinsky V.A., Bobrov V.A., Maltsev A.E., Tikhova V.D., Miroshnichenko L.V., Kondratyeva L.M., Kuzmina A.E. Biogeochemistry and element speciation in sapropel from freshwater Lake Dukhovoe (East Baikal region, Russia) // *Appl. Geochem.*, 2022, v. 143, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105384>.

Fedotov A.P., Vorobyeva S.S., Vershinin K.E., Nurgaliev D.K., Enushchenko I.V., Krapivina S.M., Tarakanova K.V., Ziborova G.A. Climate changes in East Siberia (Russia) in the Holocene based on diatom, chironomid and pollen records from the sediments of Lake Kotokel // *J. Paleolimnol.*, 2012, v. 47 (4), p. 617—630.

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, 1981, 235 p.

Hu C.-Y., Yang T.F., Burr G.S., Chuang P.-C., Chen H.-W., Walia M., Chen N.-C., Huang Y.-C., Lin S., Wang Y., Chung S.-H., Huang C.-D., Chen C.-H. Biogeochemical cycles at the sulfate-methane transition zone (SMTZ) and geochemical characteristics of the pore fluids offshore southwestern Taiwan // *J. Asian Earth Sci.*, 2017, v. 149, p. 172—183.

Kostrova S.S., Meyer H., Chaplignin B., Kossler A., Bezrukova E.V., Tarasov P.E. Holocene oxygen isotope record of diatoms from Lake Kotokel (southern Siberia, Russia) and its palaeoclimatic implications // *Quat. Int.*, 2013, v. 290—291, p. 21—34.

Koyama T. Distribution of carbon and nitrogen in lake muds // *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1954, v. 2, p. 5—14.

Krivonogov S.K., Takahara H., Yamamuro M., Preis Yu.I., Khazina I.V., Khazin L.B., Kuzmin Ya.V., Safonova I.Yu., Ignatova N.V. Regional to local environmental changes in southern Western Siberia: Evidence from biotic records of mid to late Holocene sediments of Lake Beloye // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2012a, v. 331—332, p. 177—193.

Krivonogov S.K., Yamamuro M., Takahara H., Kazansky A.Yu., Klimin M.A., Bobrov V.A., Safonova I.Yu., Phedorin M.A., Bortnikova S.B. An abrupt ecosystem change in Lake Beloye, southern Western Siberia: palaeoclimate versus local environment // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 2012b, v. 331—332, p. 194—206.

Leonova G.A., Maltsev A.E., Melenevsky V.N., Krivonogov 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.

Li Y.-H. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 3223—3240.

Müller S., Tarasov P.E., Hoelzmann P., Bezrukova E.V., Kossler A., Krivonogov S.K. Stable vegetation and environmental conditions during the Last Glacial Maximum: New results from Lake Kotokel (Lake Baikal region, southern Siberia, Russia) // *Quat. Int.*, 2014, v. 348, p. 14—24.

Reimer P.J., Bard E., Bayliss A., Beck J.W., Blackwell P.G., Bronk Ramsey C., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hafflidason, H., Hajdas, I., Hat-té, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., van der Plicht J. IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0-50,000 years cal BP // *Radiocarbon*, 2013, v. 55 (4), p. 1869—1887, http://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947.

Shichi K., Takahara H., Krivonogov S.K., Bezrukova E.V., Kashiwaya K., Takehara A., Nakamura T. Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate records from Lake Kotokel, central Baikal region // *Quat. Int.*, 2009, v. 205 (1—2), p. 98—110.

Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers J.D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 145, p. 1—7.

Tarasov P.E., Bezrukova E.V., Krivonogov S.K. Late Glacial and Holocene changes in vegetation cover and climate in southern Siberia derived from a 15 kyr long pollen record from Lake Kotokel // *Clim. Past*, 2009, v. 5, p. 285—295.

Tarasov P.E., Ilyashuk B.P., Leipe C., Müller S., Plessen B., Hoelzmann P., Kostrova S.S., Bezrukova E.V., Meyer H. Insight into the Last Glacial Maximum climate and environments of the Baikal region // *Boreas*, 2018, v. 48 (2), 488—506.

Taylor S.R., McLennan S.M. The geochemical evolution of the continental crust // *Rev. Geophys.*, 1995, v. 33 (2), p. 241—265.

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

Więckowski K. Investigation of bottom deposits in the lakes of NE Poland // *Mitt. Int. Limnol.*, 1969, v. 17, p. 332—342.