

БИОГЕОХИМИЯ РАННЕГО ДИАГЕНЕЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГИПЕРГАЛИННЫХ ОЗЕР АЛТАЙСКОГО КРАЯ НА ПРИМЕРЕ ГОЛОЦЕНОВОГО РАЗРЕЗА ОЗЕРА МАЛОЕ ЯРОВОЕ

Г.А. Леонова¹, А.Е. Мальцев^{1,✉}, А.В. Сафонов²,
Л.В. Мирошниченко¹, С.К. Кривоногов^{1,3}

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

²Институт физической химии и электрохимии РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, Россия

³Кызылординский университет им. Коркыт-Ата, 120014, Кызылорда, Айтеке би, 29А, Казахстан

Поступила в редакцию: 28.02.2025

Принята в печать: 17.04.2025

Опубликована онлайн: 20.04.2025

DOI: [10.15372/GIG2025123](https://doi.org/10.15372/GIG2025123)

EDN: [KDVMTO](https://www.edn.ru/KDVMTO)

Ссылка для цитирования:

Леонова Г.А., Мальцев А.Е.,
Сафонов А.В., Мирошниченко Л.В.,
Кривоногов С.К. (2025). Биогеохимия
раннего диагенеза донных отложений
гипергалинных озер Алтайского края на
примере голоценового разреза озера
Малое Яровое // Геология и геофизика,
т. 66, № 8, с. 1022–1041,
DOI: [10.15372/GIG2025123](https://doi.org/10.15372/GIG2025123),
EDN: [KDVMTO](https://www.edn.ru/KDVMTO).

© Г.А. Леонова, А.Е. Мальцев,
А.В. Сафонов, Л.В. Мирошниченко,
С.К. Кривоногов, 2025

✉E-mail: maltsev@igm.nsc.ru

Исследованы рапа и длинный керн бурения (4,8 м) донных отложений гипергалинного оз. Малое Яровое. Впервые по разрезу изучен детальный химический состав поровых вод и микробное разнообразие донных отложений. Выявлен сложный минеральный состав осадков, отражающий эволюцию солёности и изменение условий седиментации в голоцене. В верхних горизонтах в минеральном составе осадка доминируют галит, кварц, плагиоклаз, в химическом – Na и терригенные элементы (Si, Al, Fe, K), связанные с большей солёностью и высоким стоянием уровня озерных вод, тогда как в нижних интервалах отмечается рост гипса, кальцита, магнезита, а также Ca, Mg, Sr, U, S_{общ}, S (VI), что указывает на падение солёности и уровня озерных вод в прошлом. Аутигенные минералы (пирит, гидро-троилит, сидерит, анкерит) формируются в восстановительных условиях среды в процессе бактериальной сульфатредукции. Распределение биогенных элементов по разрезу стратифицировано: максимум C_{орг} (до 3.2 %) и N (до 0.52 %) в верхних слоях осадка связан с накоплением органического вещества (ОВ) планктонного генезиса, а снижение с глубиной отражает деструкцию ОВ в диагенезе и изменение биопродуктивности озера. В поровых водах, в сравнении с рапой, отмечается рост средних содержаний ионов SO₄²⁻, PO₄³⁻, Ca²⁺ и растворенных элементов – Si, Al, Fe, Mn, Mo. Наблюдается тренд на снижение с глубиной концентраций Cl⁻ и увеличение в поровых водах HCO₃⁻, Ca²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺, что указывает на некоторое снижение солёности озерных вод и более интенсивные процессы карбонатного осаждения. Цианобактериальные маты играют важную роль в биогеохимических циклах озера, они накапливают в своем составе Zn, S и Mg, а их микробные сообщества (*Pseudomonadota*, *Cyanobacteriota*, *Rhodothermota*) создают уникальные условия для образования сульфидов цинка, карбонатов меди, а также сульфидов и интерметаллидов благородных металлов (Ag-Au). Микробные процессы играют ключевую роль в формировании аутигенных минералов и деструкции ОВ в диагенезе.

Биогеохимия, органическое вещество, аутигенное минералообразование, поровые воды, микроорганизмы, сульфатредукция, солёные озера, рапа

ВВЕДЕНИЕ

Гипергалинные озера являются экстремальными природными водоемами, которые содержат высокую концентрацию солей, превышающую 40 г/л и в среднем в пять раз большую, чем концентрация солей морской воды. Столь высокое содержание солей может быть вызвано сильным испарением и малым количеством поступающей в озера пресной воды. Гипергалинные озера встречаются на всех континентах, и обычно в них преобладает хлорид натрия, как и в морях. Биоразнообразие гипергалинных озер в основном представлено галофильными микроорганизмами, микроводорослями и некоторыми беспозвоночными [Водоемы..., 1999].

Гипергалинные озера довольно широко распространены на юге Западной Сибири в степях Кулундинской равнины Алтайского края. Все они считаются остаточными водоемами крупного, последовательно сокращавшегося четвертичного водного бассейна. По мере уменьшения его акватории освобождались участки суши, которые подвергались водной эрозии и приобретали грядистый рельеф. В геологическом отношении фундамент Кулундинской равнины сформирован в кайнозойскую эру и сложен линзами песчано-глинистого состава, гипса и карбонатов аллювиального и озерно-аллювиального генезиса [Сидоренко, 1972; Алтайский край..., 1978].

Питание гипергалинных озер происходит за счет атмосферных осадков, поверхностного стока рек и со

склонов, грунтовых вод. Основным источником питания как по объему воды, так и солевому составу являются грунтовые воды. По данным [Никольская, 1961], поступление солей с грунтовыми водами достигает 76 %, остальные 24 % распределяются между поверхностным стоком и атмосферными осадками.

В силу специфических естественно-географических условий (бессточные котловины, близкое залегание грунтовых вод, превышение испарения над осадками) Кулундинская равнина является огромной соленосной провинцией. Она характеризуется наличием большого количества природных минеральных солей – мирабилита, галита, гипса и др. Эти соли приурочены к отдельным гипергалинным озерам и заключены в их рассолах (рапе) и донных отложениях. Основным источником солей в озерах Кулундинской равнины считаются почвогрунты, засоленность которых обычно находится в пределах 0.1–1.5 %. Механизмом, собирающим соли при их большой рассеянности, служат грунтовые воды и реки, которые сносят их в бассейновые котловины озер [Никольская, 1961; Филатов, 1961].

Освоение сырьевых ресурсов гипергалинных озер Кулундинской равнины обусловило изучение в первую очередь состава высокоминерализованных рассолов [Гидрогеология..., 1965; Ресурсы..., 1967; Долматова, 2010; Колпакова и др., 2015; и др.]. Внимание уделялось также изучению химического состава донных отложений [Леонова и др., 2002, 2007; Леонова, Бобров, 2012; Гаськова и др., 2017; и др.]. Однако в литературе недостаточно данных по геохимии полных голоценовых разрезов донных отложений гипергалинных озер Алтайского края, такие исследования единичны [Косарева, 2018; Косарева и др., 2020; Kolpakova et al., 2020].

Известны немногочисленные работы по микробиологии высокоминерализованных рассолов гипергалинных озер Кулундинской равнины [Горленко и др., 2020; Соловьянова и др., 2022]. Работ по микробному разнообразию в донных отложениях, выявленному методом профилирования генов 16S рРНК, практически нет. Нами впервые получены такие данные для донных отложений оз. Малое Яровое. Также впервые проведены исследования по бактериальной деструкции ОВ, трансформации химического состава поровых вод в диагенезе, механизмам аутигенного минералообразования в донных отложениях оз. Малое Яровое. Подобные исследования 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.

Целью данной работы является изучение процессов трансформации поровых вод, механизмов преобразования органического и минерального вещества в стратифицированном разрезе голоценовых отложений оз. Малое Яровое в раннем диагенезе.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гипергалинное оз. Малое Яровое расположено на юге Западной Сибири в Алтайском крае (рис. 1, а, б) в системе озер центральной части Кулундинской равнины в Славгородском районе рядом с с. Владимировка. Озеро бессточное, расположено на высоте 96 м н. ур. м., имеет глубокую округлую котловину правильной формы (рис. 1, в). Западные берега крутые и обрывистые, высотой от 3 до 5 м, у северного, восточного и южного берегов – песчаные отмели [Водоемы..., 1999]. Площадь водного зеркала озера составляет 35 км², площадь водосборного бассейна – 1010 км². Средняя глубина озера около 2 м, максимальная – 5 м [Ресурсы..., 1967].

Кулундинская равнина в районе местоположения оз. Малое Яровое занята каштановыми солонцеватыми и солончаковатыми почвами мощностью 15–30 см. Особенностью этих почв является очень малое количество гумуса (1.3–2.9 %). Генетическими и зональными особенностями каштановых почв в зоне сухих степей являются непромывной тип водного режима. Почвообразующие породы каштановых почв представлены карбонатными отложениями. Среди них преобладают лессовидные суглинки, лессы, карбонатные песчаные суглинки, карбонатные пески [Сысо, 2007].

Окружающая озеро плоская равнина, лишенная деревьев, обеспечивает привнос эолового материала. Береговая линия не изрезана, в силу чего такой рельеф обеспечивает озеро терригенным материалом во время весеннего стока и выпадения осадков. Озеро не имеет речного питания, основные составляющие приходного водного баланса – весенний сток с водосбора, выходы грунтовых вод у крутых берегов, зимние и летние осадки. В расходной части – испарение. Интенсивное испарение и малое количество осадков в регионе привели к высокой степени засоления рапы озера [Водоемы..., 1999].

Основная масса ОВ, поступающего в донные осадки оз. Малое Яровое, имеет автохтонное планктонное происхождение, поскольку детрит сложен остатками планктона и цианобактерий [Леонова, Бобров, 2012]. Так, одним из основных продуцентов ОВ озерных отложений являются рачок *Artemia Leach*, 1819 и микроводоросли [Веснина и др., 2011; Старовойтова, Бурмистрова, 2017]. Прибрежная растительность вокруг озера представлена осоками (*Carex vesicaria*, *C. pseudocyperus*), рогозом (*Typha latifolia*), канареечником (*Phalaroides arundinacea*), тростником (*Phragmites australis*), болотницей (*Eleocharis sareptana*), ситником (*Juncus gerardii*), лютиком (*Ranunculus repens*) [Зарубина, Дурников, 2005]. Береговая часть озера часто покрыта обильным «ковром» цианобактериальных матов (рис. 2) мощностью около 0.3–0.5 см.

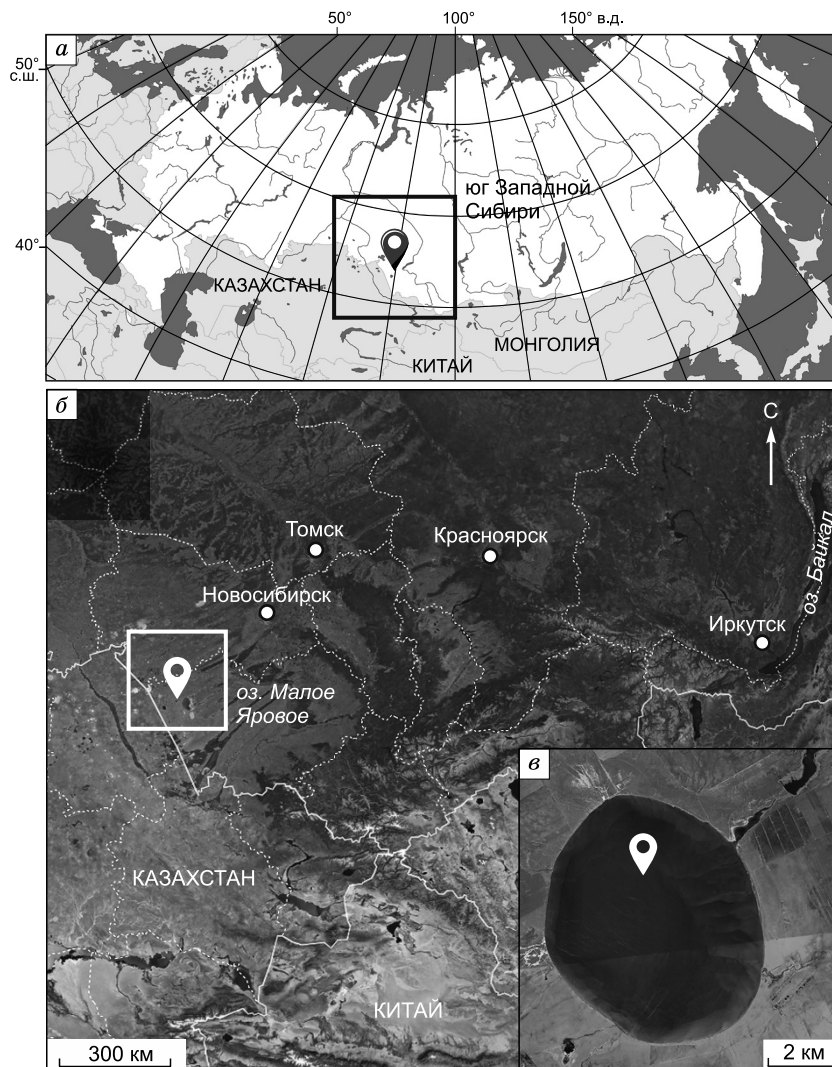


Рис. 1. Карта-схема расположения оз. Малое Яровое (а, б) и точка отбора проб (в).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бурение донных отложений проводилось в июле 2020 г. вибрационным методом с помощью модифицированного поршневого пробоотборника Ливингстона [Krivonogov et al., 2012] в точке с координата-

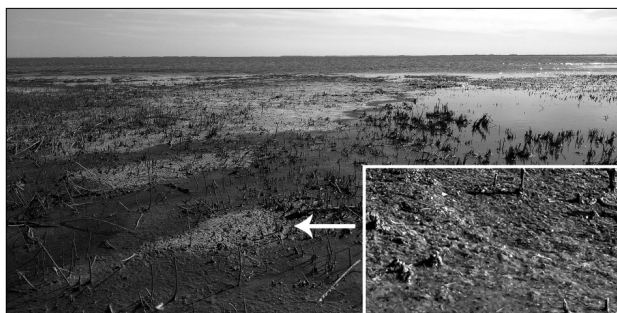


Рис. 2. Береговая часть озера с цианобактериальными матами, июль 2020 г.

ми: $53^{\circ}03'21''$ с.ш., $79^{\circ}07'19''$ в.д. (см. рис. 1, в). Бурильная установка состояла из надувного понтона водоизмещением около 5 т, вышки с грузоподъемными механизмами и бура с набором штанг общей длиной 30 м. Применяемая вибрационная технология бурения позволила получить непрерывный керн озерных отложений диаметром 7.5 см и длиной 4.8 м, который имеет ненарушенную структуру.

После бурения керны извлекали из пробоотборника, в них измеряли значения pH и Eh с помощью ионметра «Анион 4100», затем их герметично упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию. Поровую воду из разреза керна получали из 10-сантиметровых фрагментов осадка путем отжима в пресс-форме диаметром 6 см с помощью гидравлического пресса Omec PI.88.00 (Omec Inc., Италия) в герметичные пробирки, чтобы ограничить доступ кислорода, согласно [Гурский, 2003].

Пробы озерной воды отбирали в поверхностном и придонном слое (на глубине 3 м) батометром с борта понтона, согласно методике [Руководство..., 1983]. Сразу после отбора в пробах воды проводили измерение pH, Eh и температуры при помощи pH-анализатора «Анион 4100». Воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) не консервировали. Воду на микроэлементы отбирали в полиэтиленовые контейнеры, фильтровали через мембранный фильтр с порами диаметром 0.45 мкм и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты, согласно [Руководство..., 1983].

Цианобактериальные маты отбирали в береговой части озера и промывали дистиллированной водой, чтобы избавиться от терригенных частиц и солей, а затем высушивали до воздушно-сухого состояния для геохимических анализов.

Определение содержания анионов в озерных и поровых водах проводили титриметрическим методом (HCO_3^-) и методом капиллярного электрофореза (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , F^-) в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН, аналитик Н.Б. Смоленцев. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) в озерных и поровых водах определяли концентрации катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и микроэлементов Si, Al, B, Ba, Sr, P, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell, США) в Центре коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН), аналитик С.Ф. Нечепуренко. Определение содержаний растворенного неорганического (РНУ) и органического углерода (РОУ) в отфильтрованных пробах воды (размер пор мембранного фильтра 0.45 мкм) проводили с использованием анализатора Multi N/C 2100S (Analytik Jena AG, Германия) в Институте катализа им. Г.К. Борскова СО РАН, аналитик В.В. Болтенков.

В ЦКП МИИ ИГМ СО РАН методом ИСП-АЭС в донных отложениях определены концентрации макро- (Si, Al, K, Na, Ca, Mg, P, Fe, S) и микроэлементов (B, Ba, Sr, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti и др.). Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии исследован минеральный состав образцов донных отложений на дифрактометре ДРОН-8, излучение CuK_α в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН. Гранулометрический состав донных отложений определяли с помощью дифракционного анализатора Analysette 22 MicroTec в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) с различными режимами детектирования [Goldstein et al., 1981] применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава осадков с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН.

Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) в пробах донных отложений определяли по методу Тюрина [Аринюшкина, 1970] в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН. Количественный элементный анализ ОВ (H, N, S) выполнен по методике [Фадеева и др., 2008] на автоматическом CHNS-анализаторе Euro EA 3000 (EuroVector S.p.A., Италия) в Институте органической химии СО РАН. Формы серы (общая $\text{S}_{\text{общ}}$, сульфатная S (VI) и сульфидная S (II)) во влажных, только что отобранных образцах донных отложений (чтобы исключить окисление пробы), были определены согласно [Определение..., 2013] в Институте катализа СО РАН. Для определения $\text{S}_{\text{общ}}$ проводили разложение пробы осадка азотной кислотой под крышкой при нагревании, затем добавляли соляную кислоту. При таком разложении сульфидная сера переходит в сульфатную и определяется ее общее количество ($\text{S}_{\text{общ}}$). Из отдельной навески осадка сульфидную серу удаляли разбавленной соляной кислотой и фильтрованием нерастворимого остатка. В фильтрате остается только сульфатная сера, количество которой и определялось. По разности $\text{S}_{\text{общ}}$ и сульфатной серы находили сульфидную серу.

Анализ микробного разнообразия проб донных отложений и бактериальных матов проведен методом профилирования генов 16S рРНК в Институте физической химии и электрохимии РАН. Пробы были отобраны в стерильные герметичные флаконы и зафиксированы этанолом 50 % в момент пробоотбора. До момента выделения пробы хранились при температуре +4 °C. Выделение ДНК проводили с использованием набора реактивов ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit (Zymo Research, США) согласно инструкции производителя. При подготовке библиотек амплифицировали вариабельные участки региона V3–V4 гена 16S рРНК. Амплификацию проводили методом ПЦР в реальном времени на приборе CFX96 Touch (Bio-Rad, США) с использованием реакционной смеси qPCRMix-HS SYBR (Евроген, Россия). Далее осуществляли высокопроизводительное секвенирование с помощью системы MiSeq (Illumina, США) с использованием набора реагентов MiSeq Reagent Kit v2 (500cycle) (Illumina, США). Первичная биоинформационная обработка результатов проведена на платформе Silva-NGS™.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАПЫ

Рапа оз. Малое Яровое по классификации О.А. Алека [1970] относится к хлоридному классу группы натрия, тип III ($\text{Cl}^- \geq \text{Na}^+$). Среди основных ионов преобладают Cl^- и Na^+ (табл. 1). Согласно классификации природных вод, по окислительно-восстановительным условиям рапа относится к типу окисленных ($\text{Eh} = +118... +169$), по щелочно-кислотным условиям – к классу нейтральных ($\text{pH} = 7.0\text{--}7.7$), по величине общей минерализации (208–209 г/л) – к се-

Таблица 1. Физико-химическая характеристика и химический состав рапы, июль 2020 г.

Показатель	Горизонт, 0 м	Горизонт, 3 м
pH	7.0	7.7
Eh, мВ	+169	+118
Основные гидрохимические показатели, г/л		
POY	0.096	–
PHY	0.093	–
HCO ₃ [–]	0.712	0.712
SO ₄ ^{2–}	7.80	7.90
Cl [–]	111	114
NO ₃ [–]	> 0.01	> 0.01
PO ₄ ^{3–}	0.0006	0.0008
Ca ²⁺	0.311	0.304
Mg ²⁺	12.21	11.75
Na ⁺	76.80	73.60
K ⁺	0.139	0.135
M	209	208

Примечание. POY – растворенный органический углерод, PHY – растворенный неорганический углерод, M – минерализация, прочерк – нет данных.

мейству рассолов [Перельман, 1982]. Характерной особенностью рапы оз. Малое Яровое является превышение концентрации Mg²⁺ над Ca²⁺.

Микроэлементы являются важными компонентами гидрогеохимического своеобразия озерной рапы. В оз. Малое Яровое наиболее высокие концентрации установлены для бора: в поверхностном горизонте рапы – 18.4, на горизонте 3 м – 17.1 мг/л. Высокие концентрации отмечены также для стронция: в поверхностном горизонте рапы – 4.59, на глубине 3 м – 4.40 мг/л. Концентрации Si в поверхностном горизонте рапы составляли 1.34, на глубине 3 м – 1.41 мг/л. Концентрации других микроэлементов существенно ниже (табл. 2).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Озерные отложения имеют мощность 450 см и подстилаются опесчаненными суглинками (рис. 3). Возраст донных отложений составляет ~ 12.9 кал. тыс. л. н. [Kolpakova et al., 2020], а образование озера можно связать с предполагаемой влажной фазой конца потепления беллинг-аллеред [Rudaya et al., 2020]. Донные отложения представлены озерными глинами и характеризуются неоднородной структурой. Верхние ~ 2 см донных отложений состоят из неконсолидированного осадка (НО), представленного тонкодисперсными водонасыщенными илами, который имеет более высокие значения pH (6.5) и Eh (–115 мВ), чем нижележащие отложения.

Таблица 2. Микроэлементный состав рапы (мг/л), июль 2020 г.

Показатель	Горизонт, 0 м	Горизонт, 3 м
B	18.4	17.1
Al	0.036	0.070
Si	1.34	1.41
Fe	0.39	0.47
Mn	0.093	0.088
Ni	0.003	0.001
Ba	0.177	0.189
Sr	4.59	4.40
Cu	0.003	0.003
Zn	0.005	0.014
Cd	0.002	0.003
As	0.089	0.049
Mo	0.022	0.016

В интервале 0–41 см залегают донные отложения, представленные черными сероводородными илами с ярко выраженным запахом сероводорода, характеризующиеся значениями pH и Eh на уровне 5.7 и –158 мВ соответственно. Черную окраску илам придает коллоидный моносulfид железа – гидротроилит (FeS · nH₂O) [Борзенко, 2018a]. Согласно [Chen et al., 2008], гидротроилит окрашивает донные отложения в темно-серый цвет при содержании S_{сульфид} менее 0.05 % и в черный – при 0.08 % и более. Таким образом, хорошо выраженный черный цвет сероводородных илов может свидетельствовать о высоком содержании гидротроилита. Данные гранулометрического анализа показывают, что отложения 0–41 см представлены алевритом (56.6 %) с повышенным содержанием песчаной фракции (41.1 %), основную долю (23.3 %) которой составляют крупноразмерные частицы (200 мкм) с почти полным отсутствием глинистой фракции (2.3 %).

Интервал 41–60 см представляет собой неоднородный слой сероводородных илов темно-серого цвета, который, по-видимому, содержит уже меньшее количество гидротроилита. Ниже, в интервале 60–113 см, расположены слоистые и более светлые глинистые отложения, с глубины 113–207 см подстилаемые однородными глинистыми отложениями серого цвета, в которых на глубине 156–207 см появляются большие скопления крупных (до 1–3 см) линзовидных кристаллов гипса. Осадок представлен преимущественно алевритом (59 %) и имеет в целом выдержанные значения pH (5.3–5.8) и Eh (–168... –147 мВ). На долю песчаной фракции приходится уже меньшее количество частиц (38 %), среди которых доминируют небольшие частицы размерностью 60–70 мкм (11.6 %) и 70–80 мкм (14.2 %). Доля глинистой фракции составляет 3 %.

Глубже, в интервале 207–450 см, залегают сравнительно однородные, голубовато-серые глины с огромным скоплением очень мелких (менее 1 мм) кристаллов гипса. Данные осадки характеризуются

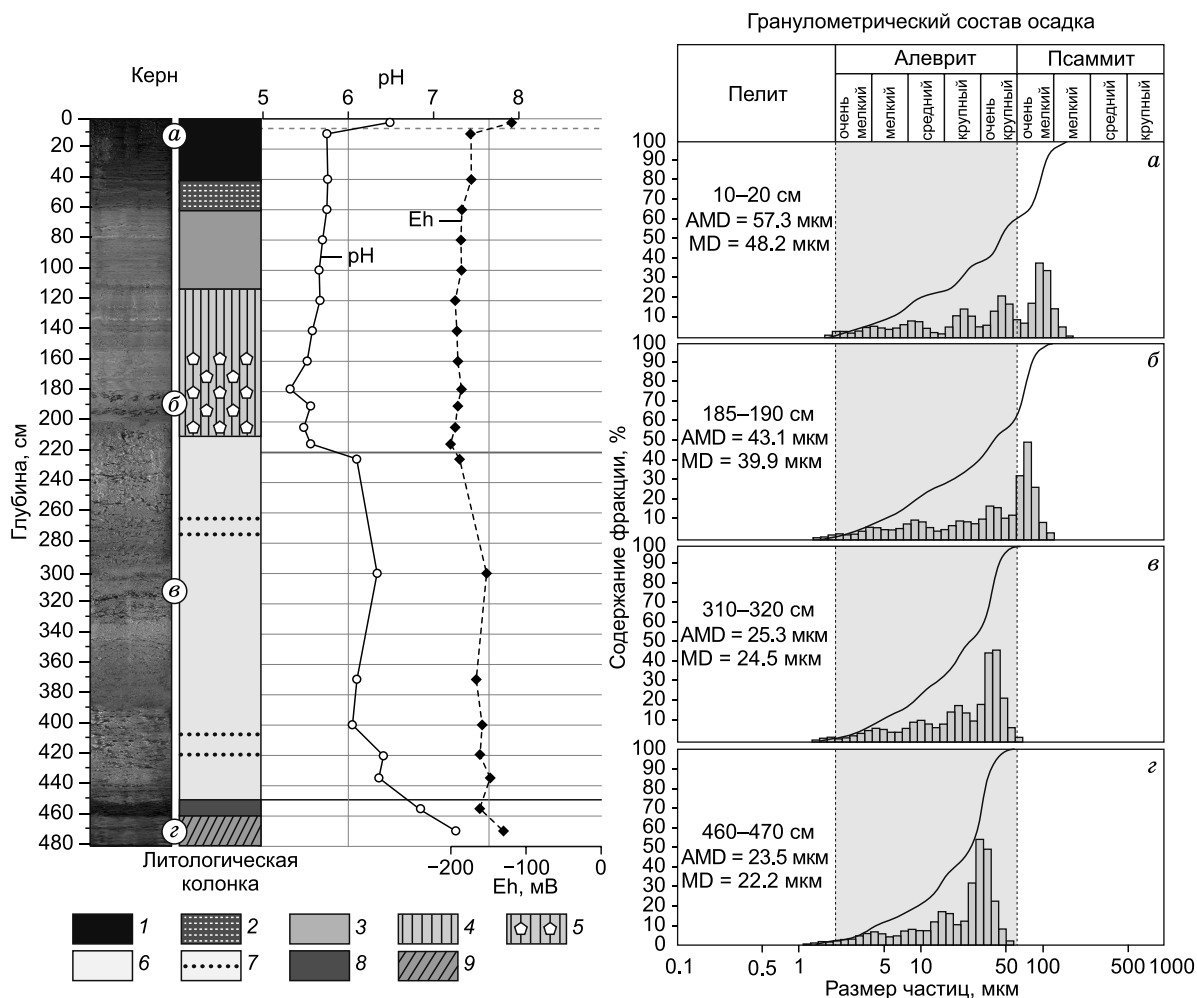


Рис. 3. Характеристика донных отложений: строение разреза, гранулометрический состав и физико-химические параметры. Здесь и на рис. 7–9: озерные отложения: 1 – черные сероводородные илы (0–41 см); 2 – темные, почти черные глины (41–60 см); 3 – серые однородные глины (60–113 см); 4 – светло-серые слоистые глины (113–210 см); 5 – крупные (1–3 см) кристаллы гипса (156–207 см); 6 – однородные, голубовато-серые глины, содержащие большое количество гипса (207–450 см); 7 – опесчаненные прослои (1–2 см) с большим количеством мелких кристаллов гипса; подстилающие отложения: 8 – темные (почти черные) суглинки с признаками почвообразования (450–460 см); 9 – коричневые, опесчаненные суглинки (460–480 см). Пунктирной линией показан неконсолидированный осадок, полужирными линиями – участок донных отложений с резкой сменой физико-химических параметров и подстилающие породы. AMD – средний арифметический диаметр, MD – медианный диаметр частиц.

более высокими значениями pH (5.5–6.4) и чуть менее восстановленными условиями среды (–189...–136 мВ). Донные отложения представлены преимущественно алевритами (95.5 %) с незначительным содержанием мелкозернистой песчаной фракции (0.8 %, 60–70 мкм), а доля глинистой фракции составляет 3.7 %. Озерные отложения подстилают опесчаненные суглинки (450–480 см) с признаками почвообразования около кровли (450–460 см). Для подстилающих отложений характерны нейтральные значения pH (6.8–7.3) и Eh в диапазоне –179...–123 мВ. Гранулометрический анализ показал, что суглинки состоят из алевритов с незначительным содержанием глинистой фракции (3.1 %), при этом доля мелкодисперсного алеврита (2–4 мкм) достигает 6.5 %.

МИКРОБНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ

Характеристика микробных сообществ бактериальных матов и разных интервалов донных отложений приведена на рис. 4. В составе цианобактериальных матов доминировали микроорганизмы, участвующие в фотосинтетическом синтезе ОВ, а также в его аэробном окислении. Наибольшую представленность имел филум *Pseudomonadota* (более 30 % ОТЕ¹), включающий микроорганизмы, которые являются аэробными и анаэробными деструкторами ОВ. К представителям фотосинтетических цианобакте-

¹ Операционная таксономическая единица (ОТЕ) — биологическая мера, используемая для классификации близкородственных организмов, которая приблизительно отражает количество видов.

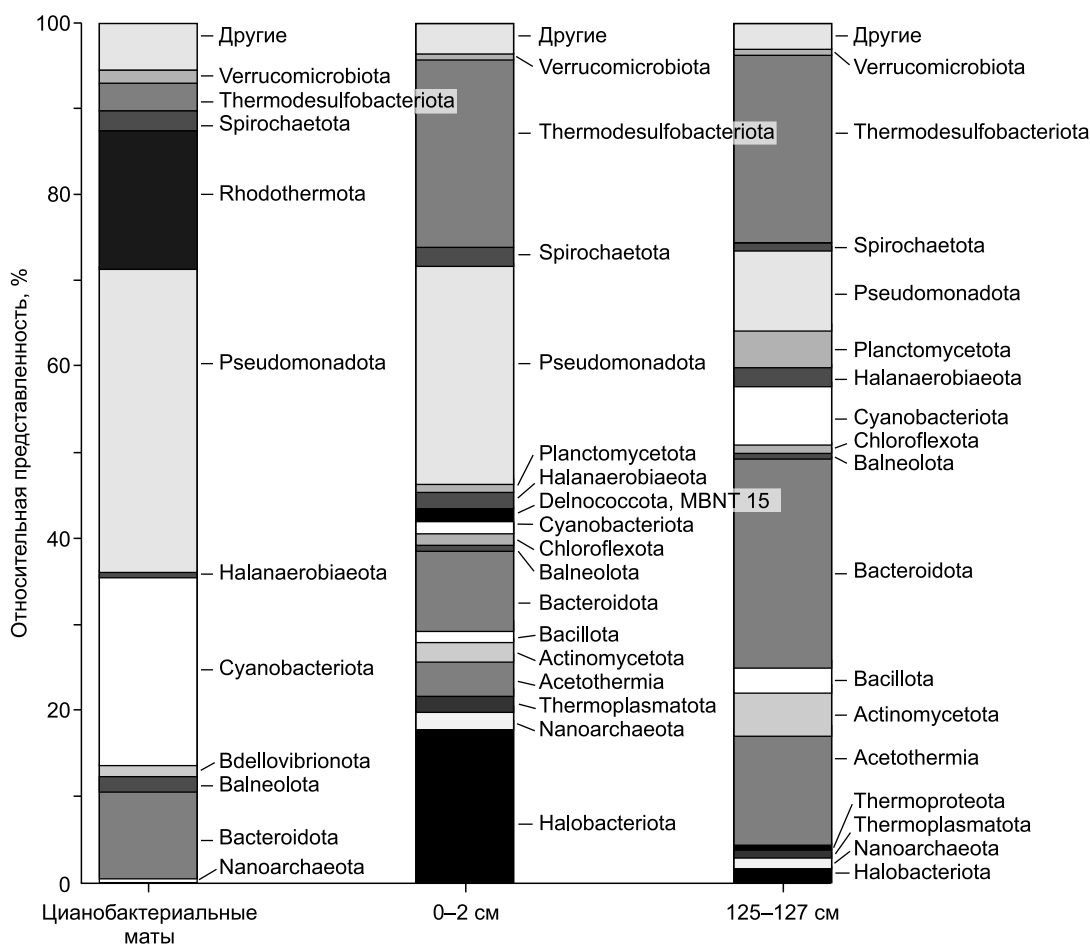


Рис. 4. Филогенетическое разнообразие микробных сообществ на уровне филумов.

рий Cyanobacterota относилось около 20 % ОТЕ. К филуму преимущественно аэробных бактерий Rhodothermota, которые способны окислять ОБ в донных отложениях, в том числе и в гипергалинных условиях [Sorokin et al., 2017], относилось около 15 % ОТЕ. К окислителям ОБ в аэробных и анаэробных процессах относились представители филума Bacteroidota (10 % ОТЕ).

В составе верхних слоев донных отложений (0–2 см) обнаружено большее, по сравнению с цианобактериальными матами, микробное разнообразие, включающее как анаэробные, так и аэробные микроорганизмы. В данной пробе отмечен значительный вклад (до 20 % ОТЕ) представителей домена Archaea, состоящих преимущественно из галофильных филумов Halobacteriota и Nanoarchaeota. Некоторые представители этих таксонов способны образовывать метан, многие способны к фотосинтезу, они также участвуют в деструкции ОБ и способны восстанавливать элементарную серу. Более 20 % микробного профиля данной пробы представлены бактериями восстановительной ветви цикла серы, филума Thermodesulfobacteriota. Еще одним доминирующим таксоном были органотрофные представители Pseudomonadota

(25 % ОТЕ). В пробе также обнаружены представители филума Bacteroidota (10 % ОТЕ) и Acetothermia (5 % ОТЕ), которые являются окислителями ОБ в аэробных и анаэробных процессах. Описанные представители являются достаточно распространенными в донных отложениях пресноводных и соленых водоемов [Lian et al., 2023].

В составе глубоких слоев (125–127 см) представительство домена Archaea не превышало 5 %. В пробе обнаружено доминирование анаэробных представителей филумов Thermodesulfobacteriota (до 25 % ОТЕ) и Bacteroidota (до 25 % ОТЕ). До 10 % всех ОТЕ относилось к цианобактериям, которые могут существовать за счет хемотрофного дыхания, например, бродильного типа или восстановления элементарной серы в анаэробных условиях [Stal, Moezelaar, 1997]. До 25 % ОТЕ суммарно относилось к представителям анаэробных окислителей ОБ: Acetothermia, Actinomycetota и Pseudomonadota. Вероятно, представители двух последних филумов в анаэробных условиях участвуют в восстановлении железа, окисленных соединений азота и серы. Кроме того, до 5 % ОТЕ относилось к представителям Planctomycetota, которые способны участвовать в анаэробных процессах

окисления соединений азота, в том числе и за счет анаммокс процесса.

Важно отметить, что в исследованных пробах донных отложений на разных глубинах не было обнаружено классических окислителей серы, что создает предпосылки для накопления сульфидно-железистых минералов.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

Установлено, что присутствующие в донных отложениях терригенные минералы представлены кварцем, слюдой, плагиоклазом, калиевыми полевыми шпатами (КПШ) и хлоритом (рис. 5). Ассоциация

терригенных минералов неизменна на протяжении всего разреза, однако количественные соотношения ряда минералов (плагиоклаз, КПШ, хлорит) меняются в широких пределах. Так, условный интервал 0–202 см (см. рис. 5, *а*) характеризуется ростом доли алюмосиликатных минералов на фоне роста крупно-размерной песчаной фракции осадка, который иллюстрирует усиление эрозии береговой линии и высокое стояние уровня озерных вод. Условный интервал 202–450 см (см. рис. 5, *б*) характеризуется снижением доли кварца, плагиоклаза, КПШ и хлорита, что указывает на низкий уровень озерных вод и слабую эрозию береговой линии.

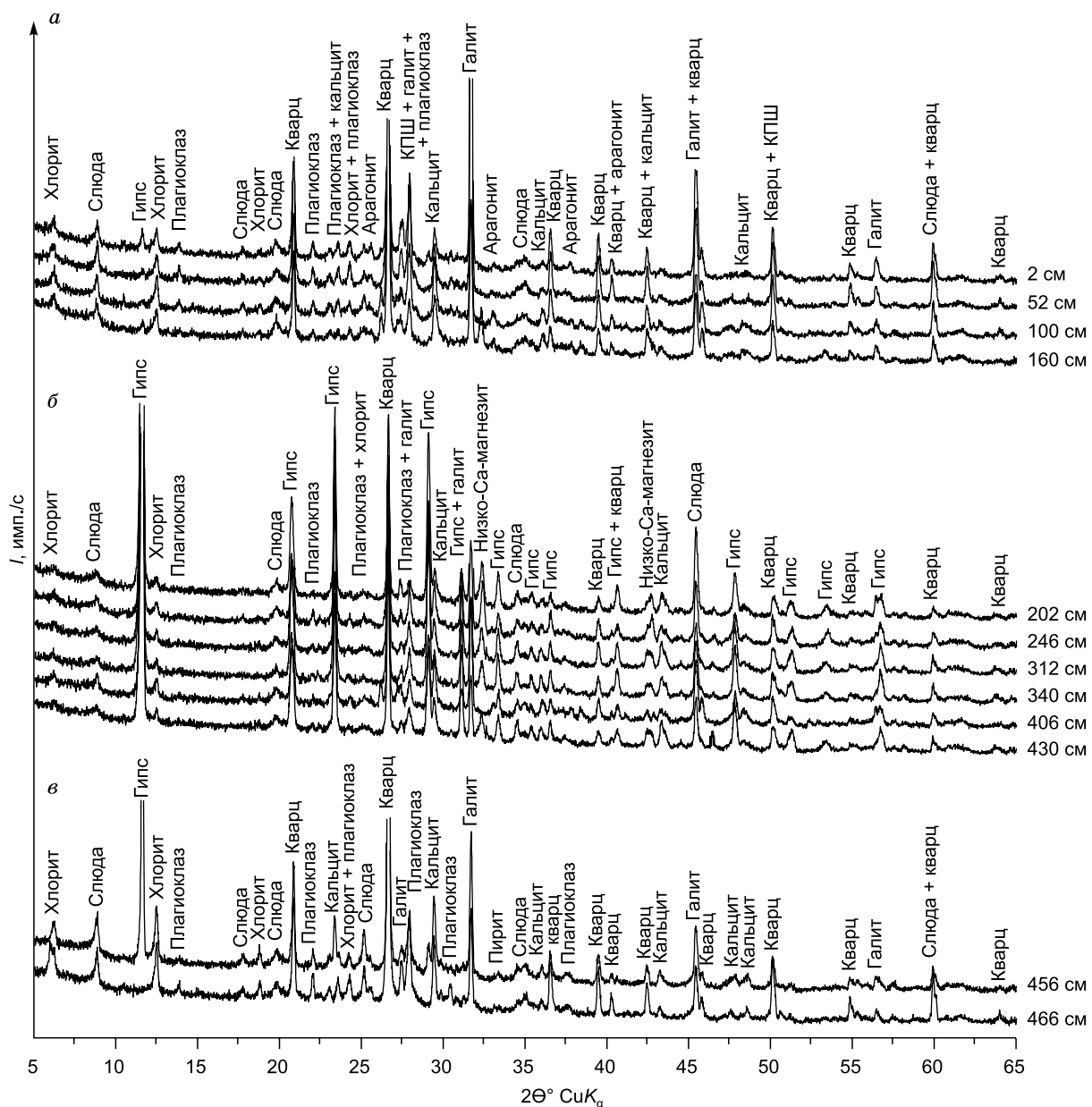


Рис. 5. Рентгеновские дифракционные спектры разных интервалов донных отложений: *а* – сероводородные илы и глины, содержащие большое количество галита; *б* – голубовато-серые глины, содержащие большое количество гипса; *в* – подстилающие отложения.

Помимо этого, для верхних участков (0–10 см) донных отложений установлено присутствие в минеральной части незначительного количества иллита и амфибола. Для интервала 0–60 см характерно наличие в следовых количествах серпентина, а в интервале 100–160 см установлено присутствие в следовых количествах бассанита.

Распределение типичных эвапоритовых минералов – галита и гипса – отличается существенной вариативностью. Для верхней части донных отложений (0–200 см) характерно присутствие в большом количестве галита, а гипс встречается на уровне следов. С глубины 200–220 и до 450 см в осадке резко возрастает количество гипса, которое существенно превышает содержания галита. Резкий рост гипса и снижение галита являются индикатором уменьшения солености озерных вод.

Среди карбонатных минералов присутствуют кальцит, низко-Са-магнезит, эпизодически встречается арагонит. Распределение по разрезу карбонатных минералов также неоднородно. Так, для интервала 160–340 см характерно значительное присутствие низко-Са-магнезита (часто больше кальцита), а в интервалах 100–160 и 400–450 см начинает встречаться небольшое количество арагонита (меньше кальцита). Низко-Са-магнезит и арагонит формировались в условиях высоких отношений Mg/Ca , характерных для эвапоритовых бассейнов [Last, 2002]. Кальцит встречается по всему разрезу донных отложений почти равномерно в небольших количествах. В верхних 10 см осадка установлены следы арагонита и низко-Mg кальцита, присутствие которого может быть связано с микробной активностью *Thermodesulfobacteriota* или бактериальным фотосинтезом (*Cyanobacterota*), приводящим к локальному подщелачиванию среды донных отложений.

В интервале 420–430 см обнаружен анкерит – сложный карбонат группы доломита $Ca(Mg, Fe^{2+})[CO_3]_2$. Наличие анкерита может указывать на активные диагенетические процессы преобразования донных отложений в сильно восстановительной среде, что определяется присутствием Fe (II), соотношением Mg/Ca в поровых водах и щелочным резервом, который зависит от интенсивности бактериальной сульфатредукции. Гипергалинные озера имеют очень высокую минерализацию, что может обеспечить прямое осаждение анкерита из поровой воды, если она перенасыщена по отношению к данному минералу, что требует наличия железа, кальция и магния в подходящих пропорциях [Hendry, 2002]. Деятельность микроорганизмов, влияющая на окислительно-восстановительные условия (например, *Acetothemia*), может быть дополнительным источником Fe^{2+} . Анкерит формируется во время раннего диагенеза при достаточном количестве Mg^{2+} в поровых водах и при условии, что образование пирита в процессе сульфатредукции не исчерпало локальный запас лабильного железа

[Hendry et al., 2000]. Так, согласно [Юдович, Кетрис, 2013], формирование кутногоритов $(Ca(Mn, Mg, Fe)(CO_3)_2)$, образующих два изоморфных ряда с анкеритом и доломитом, характерно в среде с более интенсивными процессами сульфатредукции, в которых содержания Fe^{2+} в поровых водах находятся в значительном избытке по отношению к S^{2-} . Растворение/переотложение в процессе диагенеза карбонатов, таких как кальцит или доломит, с включением железа может быть дополнительным источником формирования анкерита [Li et al., 2022].

Главными породообразующими минералами подстилающих отложений (450–480 см) являются кварц, слюда, плагиоклаз, хлорит; второстепенными – КППШ, кальцит, каолинит; аксессуарными – пирит (см. рис. 5, в). В довольно большом количестве встречается галит, а в кровле, представленной темными суглинками, – еще и гипс.

По данным СЭМ, в донных отложениях был установлен ряд аутигенных минералов: пирит, барит, сидерит (рис. 6). Так, результаты СЭМ показали, что для верхних интервалов донных отложений характерно присутствие барита (см. рис. 6, б), тогда как для нижних – целестина (см. рис. 6, д). Такое распределение барита и целестина может отражать изменения в химическом составе поровых вод: диагенетическое образование барита в донных отложениях часто ассоциируется с динамическим максимумом сульфатов [Юдович, 2007] и/или с осаждением Ba^{2+} на редокс-границе [Griffith, Paytan, 2012], тогда как целестина – с высокими концентрациями Sr^{2+} и SO_4^{2-} в составе поровых вод [Riedinger et al., 2006; Болонин, Никифоров, 2014], что может быть следствием растворения в диагенезе карбонатных минералов [Hanor, 2000]. В большинстве работ [Carlson, 1987; Scholle et al., 1990; Hanor, 2000, 2004; Forjanes et al., 2020; и др.] показано образование аутигенного целестина в процессе раннего диагенеза, которое включает взаимодействие карбонатов и сульфатов кальция с поровыми водами или рассолами, которые имеют аномально высокие отношения Sr/Ba .

Также в гипергалинных средах при осаждении классических эвапоритовых минералов, таких как гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) или ангидрит ($CaSO_4$), в условиях высоких содержаний Sr^{2+} и/или Ba^{2+} может образовываться хемотропный целестин и барит. Взаимодействия между кристаллами гипса и водными растворами, содержащими Sr или Ba, приводит к развитию реакций растворения–кристаллизации, которые способствуют псевдоморфному замещению кристаллов гипса агрегатами целестина или барита [Forjanes et al., 2020]. Например, исследования [Hanor, 2000] показывают, что большинство месторождений целестина связаны с эвапоритовыми отложениями, состоящими из гипса или ангидрита.

По данным СЭМ, пирит встречается практически по всему разрезу донных отложений. Для верхних

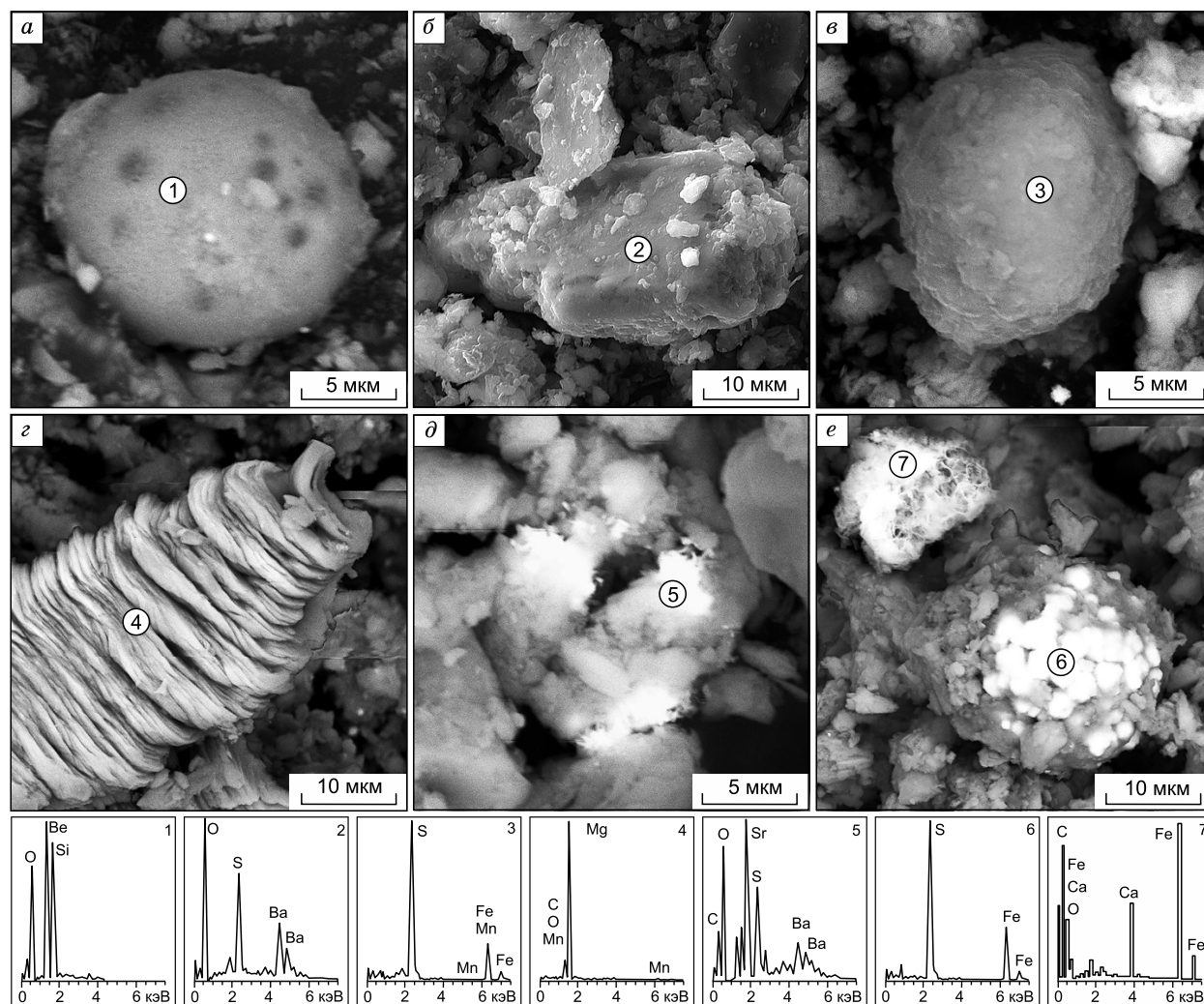


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки аутигенных минералов из разных интервалов донных отложений и их энергодисперсионные спектры. *а* – фенакит-? Be_2SiO_4 ($\text{SiO}_2 = 50.1$; $\text{BeO} = 45.5$ %), неконсолидированный осадок; *б* – барит ($\text{BaO} = 67.4$; $\text{SO}_3 = 24.3$ %), 10–12 см; *в* – пирит с примесью Mn (1.3 %), 64–66 см; *г* – магнезит, 190–192 см; *д* – целестин ($\text{SrO} = 45.8$; $\text{SO}_3 = 37.2$; $\text{BaO} = 5.4$ %), 340–342 см; *е* – пирит (6) и сидерит (7): $\text{FeO} = 59.7$; $\text{C} = 37.9$; $\text{CaO} = 2.3$ %, 444–446 см.

интервалов часто в составе пирита обнаруживается незначительная примесь Mn (рис. 6, в), в более глубоких горизонтах примесь Mn в пирите не установлена (см. рис. 6, е). Это может указывать на изменение интенсивности процессов сульфатредукции, так как марганец почти не образует собственных сульфидов MnS [Мартынова, 2012] и включается в пирит при высоких степенях пиритизации железа, где Fe^{2+} может замещаться Mn^{2+} [Morse, Luther, 1999]. По всему разрезу пирит представлен плохо оформленными фрамбоидами, что косвенно свидетельствует о низкой интенсивности бактериальной сульфатредукции, при которой часть Fe^{2+} может связываться в сидерит FeCO_3 [Борзенко, 2018а], который обнаруживается в нижних интервалах осадка (см. рис. 6, е). Интересны единичные находки кремневых оолитов (см. рис. 6, а) в верхних интервалах донных отложений, что может быть следствием биогенного осаждения кремнезема

[Фролов, 1992]. Наличие крупных стяжений магнезита в средних интервалах осадка (см. рис. 6, г) указывает на изменение Mg/Ca -отношения вниз по разрезу, связанное со значительным ростом содержания Mg по отношению к Ca [Braithwaite, Zedef, 1996]. Также, согласно [Müller et al., 1972], магнезит считается вторичным минералом, который может образовываться в процессе раннего диагенеза, в отличие от низко- и высокомагнезиального кальцита и арагонита, имеющих хемогенное (первичное) происхождение.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Содержание биогенных элементов (C, H, N, S) является важной геохимической характеристикой ОБ донных отложений озер [Вернадский, 1978], обусловленной составом групповых компонентов ОБ – гуминовые и фульвокислоты, битумы, целлюлоза, белки,

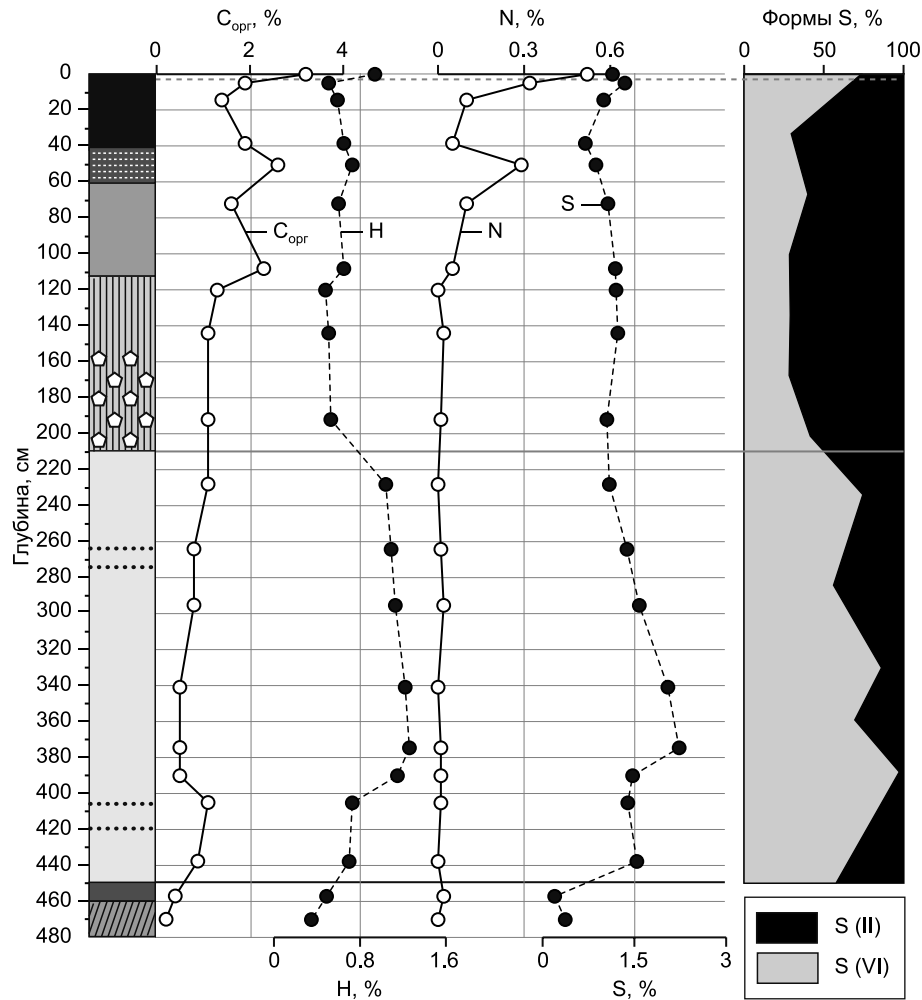


Рис. 7. Распределение по разрезу донных отложений основных биогенных элементов и форм серы. S (II) – сульфидная сера; S (VI) – сульфатная сера. Пунктирной линией показан неконсолидированный осадок, полужирными линиями – участок с резкой сменой распределения H, S и подстилающие породы. Усл. обозн. см. на рис. 3.

углеводы и т. д. [Кулырова, 1999]. Так, содержание $C_{орг}$ зависит, прежде всего, от количества биомассы, образующейся непосредственно в водоеме (автохтонный привнос), а также от соотношения таких осадкообразующих процессов, как поступление аллохтонного ОВ и терригенного обломочного материала, деградации ОВ в водной массе и осадке [Holmer, Storkholm, 2001]. Распределение биогенных элементов $C_{орг}$, H, N, S и форм серы по глубине разреза донных отложений оз. Малое Яровое представлено на рис. 7.

По характеру распределения $C_{орг}$ и H в донных отложениях можно условно выделить четыре участка: 1) интервал 0–113 см с самыми высокими значениями $C_{орг}$ на уровне 1.6–2.6 % и значениями H, равными 0.51–0.73 %; 2) интервал 113–228 см, характеризующийся снижением содержаний $C_{орг}$ (1.1–1.3 %) и H (0.48–0.53 %); 3) интервал 228–405 см с заметным падением содержаний $C_{орг}$ до 0.5–0.8 % и ростом содержаний H до максимальных значений по разрезу,

равных 1.04–1.26 %; 4) интервал 405–450 см, характеризующийся ростом $C_{орг}$ до 1.1 % и снижением H до 0.70–0.73 %. Падение $C_{орг}$ до 0.5–0.8 % ниже уровня 228 см может объясняться уменьшением продуктивности озера в этот период или ростом процесса окисления ОВ при изменении redox-условий. Пики $C_{орг}$ на глубинах 50–55 и 108–113 см для участка 1 маркируют границы смены типа донных отложений. Для подстилающих отложений отмечаются минимальные значения $C_{орг}$ и H на уровне 0.2–0.4 и 0.35–0.49 % соответственно. Неконсолидированный осадок характеризуется самыми высокими значениями $C_{орг}$, равными 3.2 %.

Максимальные концентрации азота (до 0.32 %) установлены в самом верхнем интервале донных отложений (0–41 см), представленном черными сероводородными илами. Ниже по разрезу концентрации азота резко падают до 0.1 % (или менее 0.1 %). Неконсолидированный осадок характеризуется самыми высокими значениями N, равными 0.52 %. Макси-

мальные значения N в верхних интервалах донных отложений указывают на присутствие слабопреобразованного в диагенезе ОВ (например, остатков зоо- и фитопланктона), тогда как резкое снижение содержания азота ниже по разрезу свидетельствует о деструкции лабильных органических соединений.

Концентрации серы в интервале 0–190 см изменяются от 0.70 до 1.26 %. Ниже по разрезу (190–450 см) они увеличиваются до 3.03 %. Такое увеличение общей серы связано с ростом содержания гипса в составе донных отложений. В подстилающих отложениях (450–470 см) концентрации S резко снижаются до 0.37–0.20 %. Неконсолидированный осадок характеризуется довольно высокими содержаниями S на уровне 1.14 %.

Наличие восстановительной обстановки и продуктов биохимического разложения ОВ благоприятствуют развитию в донных отложениях озера сульфатредуцирующих бактерий, разлагающих на терминальных этапах ОВ до CO_2 , H_2S и CH_4 [Заварзин, Жилина, 1999; Holmer, Storkholm, 2001]. Полученные данные по формам серы показали, что в верхней части керна доминируют ее восстановленные соединения S (II): т. е. сера в составе сульфидов железа (FeS_2 ,

$\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), H_2S и т. д. Согласно [Титова, Кокрятская, 2014; Борзенко, 2018а], соотношения между сероводородом и продуктами его окисления определяются множеством факторов: содержанием кислорода, количеством ОВ, концентрациями сульфат-ионов и т. д. Таким образом, наличие восстановленных форм серы уже в самых верхних интервалах донных отложений указывает в первую очередь на то, что процессы образования сероводорода опережают процесс окисления серы до S (VI). В нижних интервалах донных отложений, несмотря на рост восстановительных условий среды, преобладающей формой серы являются ее сульфатные формы: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ и т. д. Это связано с большим количеством гипса в составе донных отложений, что мешает проследить динамику восстановления серы в процессе раннего диагенеза.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Характер распределения химических элементов по глубине разреза донных отложений оз. Малое Яровое (рис. 8, табл. 3) указывает на смену седимен-

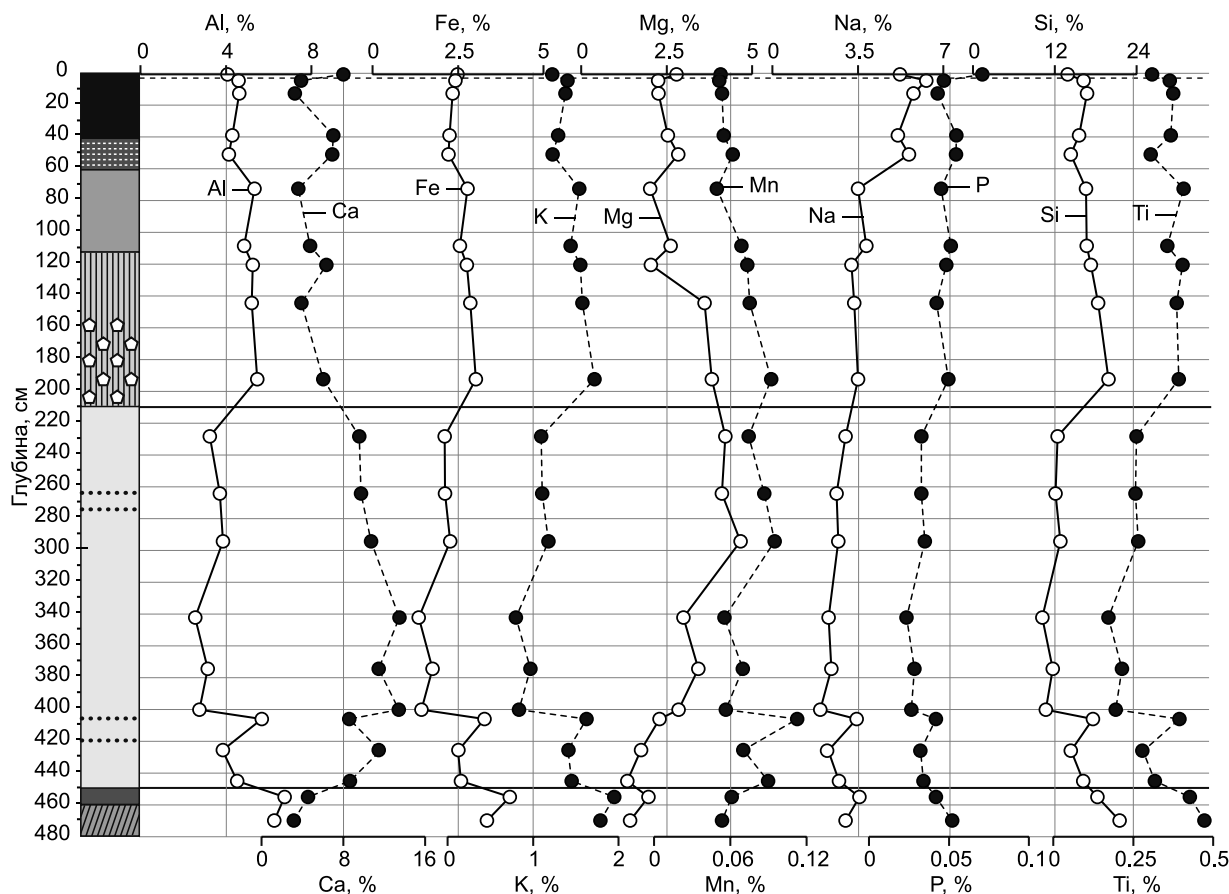


Рис. 8. Распределение элементов по разрезу донных отложений. Пунктирной линией показан неконсолидированный осадок, полужирными линиями — участок донных отложений с резкой сменой распределения химических элементов и подстилающие породы. Усл. обозн. см. на рис. 3.

Таблица 3. Распределение химических элементов по разрезу донных отложений (мг/кг)

Горизонт, см	Li	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ba	Pb	U
НО	31	78	62	13	40	25	62	13.74	1350	2.06	300	33	5.78
4	28	78	57	12	41	25	52	6.59	470	2.05	337	24	0.96
12	27	77	47	12	34	19	49	4.40	310	1.63	328	17	< 0.1
38	26	72	41	11	32	17	45	5.76	1215	3.20	313	13	5.93
50	26	71	40	11	32	17	46	5.70	1095	3.68	291	14	4.13
72	32	91	58	13	40	26	57	5.21	261	1.59	381	22	0.50
108	31	80	47	17	36	23	53	7.37	628	13.70	353	22	0.00
120	33	94	56	14	41	23	54	11.39	813	3.32	416	23	0.83
144	38	93	60	14	43	27	59	8.11	253	3.26	386	21	0.60
192	41	97	63	15	46	30	64	14.04	804	3.73	397	29	2.43
228	33	68	42	11	33	19	46	10.73	1165	3.55	244	20	5.57
264	32	67	40	11	33	19	43	9.20	1723	3.48	240	13	4.22
294	34	71	43	11	34	20	46	6.92	1871	2.98	257	7.90	4.73
342	20	43	22	6	23	12	28	7.77	2288	4.79	200	7.85	7.31
374	26	55	31	8	26	15	36	8.44	1512	3.35	221	12	3.00
400	20	40	22	32	22	10	28	7.61	1731	4.18	201	5.03	5.67
406	43	107	73	17	49	32	66	10.40	1363	3.99	339	19	3.08
425	30	76	52	11	35	18	50	6.37	1056	2.11	240	10	2.52
445	28	78	47	13	35	20	48	14.17	764	2.20	323	12	1.96
455	43	122	84	18	53	43	74	13.79	234	1.42	408	22	< 0.1
470	32	107	69	16	46	21	60	10.92	205	0.55	451	17	< 0.1

Примечание. НО – неконсолидированный осадок, < 0.1 – меньше предела обнаружения метода.

тологических условий осадконакопления. Изменение содержаний (увеличение/уменьшение) элементов по разрезу имеет четко выраженные закономерности. Для интервала 0–190 см установлены более высокие средние значения Al (4.86 ± 0.48 %), Fe (2.58 ± 0.29 %), K (1.46 ± 0.15 %), Na (4.47 ± 1.21 %), P (0.048 ± 0.005 %), Si (16.84 ± 1.59 %), Ti (0.37 ± 0.03 %), Ba (356 ± 41 мг/кг), Cr (52 ± 8 мг/кг), Ni (39 ± 5 мг/кг) и V (84 ± 10 мг/кг). При этом в данном интервале можно выделить участок 0–43 см, представленный черными илами, для которого характерно значительное увеличение Na (5.14 – 6.30 %) на фоне падения концентраций ряда терригенных элементов (Al, Fe, K), что указывает на активные процессы осаждения эвапоритовых минералов, например, галита. Нижняя часть (32–43 см) участка 0–43 см выделяется заметным ростом Ca (6.92 – 7.01 %), Sr (0.110 – 0.121 %) и U (4.13 – 5.93 мг/кг). Высокие концентрации ряда химических элементов в интервале 0–190 см отражают активный привнос обломочного материала из-за береговой эрозии, что может указывать на более высокий уровень стояния озерных вод. Снижение Al, Fe, K в верхних 43 см донных отложений на фоне роста Na (5.14 – 6.30 %) указывает на заметный рост солености озерных вод на современном этапе развития водоема.

Для нижележащих отложений (190–450 см) характерно резкое увеличение средних содержаний Ca (5.09 ± 1.50 до 10.70 ± 1.95 %), Mg (2.67 ± 0.66 до

3.24 ± 1.10 %), Sr (0.065 ± 0.036 до 0.155 ± 0.046 %), Mn (0.064 ± 0.014 до 0.080 ± 0.019 %) и U (1.71 ± 1.06 до 4.44 ± 1.74 мг/кг), что указывает на уменьшение доли терригенной компоненты и активное осаждение карбонатных минералов. В данном интервале можно выделить нижний участок осадка 410–450 см, для которого установлено заметное увеличение содержаний ряда терригенных элементов: Al, Fe, K, Na и Si на фоне некоторого снижения Ca до 3.15 – 4.55 %. Стоит также отметить участок 142–247 см, для которого характерны максимальные по разрезу содержания Mg на уровне 4.11 – 4.66 %, совпадающие с появлением в минеральном составе осадка низко-Са-магнезита. Резкий рост Ca, Mg и Sr связан с изменением внутриводоемных условий, в частности – более низкой соленостью озерных вод в прошлом, в условиях которой были возможны активные процессы карбонатного и сульфатного осаждения (кальцит, арагонит, магнезит, гипс). Процессы карбонатного осаждения, по-видимому, привели к росту содержаний в донных отложениях Mn и U, которые концентрировались на карбонатном геохимическом барьере [Перельман, 1982].

Подстилающие породы четко отличаются от озерных отложений по увеличению содержаний Al (6.26 – 6.74 %), Fe (2.56 – 3.27 %), K (1.45 – 1.63 %), Si (17.59 – 16.18 %), Ti (0.32 – 0.39 %) и Ba (408 – 451 мг/кг). Для неконсолидированного осадка характерны повышен-

ные содержания As и Pb, что связано с ростом антропогенной нагрузки в XX–XXI вв., а также фосфора, что связано с более высокими содержаниями ОВ.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОВЫХ ВОД

Характер распределения основных ионов, минерализации, РНУ и РОУ в поровых водах по разрезу представлен на рис. 9. Поровые воды, по классификации О.А. Алекина [1970], относятся к хлоридному классу группы натрия, тип III ($\text{Cl}^- \geq \text{Na}^+$). Согласно классификации природных вод [Перельман, 1982], по окислительно-восстановительным условиям поровые воды относятся к типу «восстановленных» ($E_h = -189 \dots -115$ мВ), по щелочно-кислотным условиям – к классу слабокислых ($\text{pH} = 5.3\text{--}6.5$), по величине общей минерализации (159–243 г/л) – к семейству рассолов.

Неконсолидированный осадок характеризуется заметным ростом Cl^- и снижением HCO_3^- . По характеру распределения гидрохимических показателей в поровых водах донных отложений можно условно выделить два участка (0–113 и 113–450 см), на которых происходит заметное изменение химического

состава. Для интервала 0–113 см характерны поровые воды с более высокими содержаниями HCO_3^- (0.5–1.1 г/л), PO_4^{3-} (2.3–5.8 мг/л) и РНУ (111–176 мг/л). При этом для сероводородных илов (0–41 см) характерен заметный рост HCO_3^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} и Na^+ . Заметный рост HCO_3^- на фоне относительно выдержанного Ca^{2+} может быть следствием процессов анаэробной минерализации ОВ органотрофными микроорганизмами доминирующего (25 % ОТЕ) таксона *Pseudomonadota* (см. рис. 4). Отметим, что на границе изменения ионного состава поровых вод (113–140 см) установлен пиковый рост концентраций Cl^- до 123–138 г/л.

В химическом составе поровых вод нижежащих интервалов (113–450 см) отмечается заметное увеличение концентраций SO_4^{2-} (14–22 г/л) и Ca^{2+} (0.52–0.65 г/л), что является отражением изменения гидрохимических условий водоема на ранних этапах голоцена. Здесь прослеживается схема метаморфизации вод по механизму испарительного концентрирования, когда с увеличением карбонатности возрастают содержания SO_4^{2-} [Борзенко, Замана, 2008], но с одной особенностью – снижением содержаний Cl^- . В этом же интервале, помимо снижения Cl^- , с глубиной отмечается некоторое уменьшение Mg^{2+} , K^+ ,

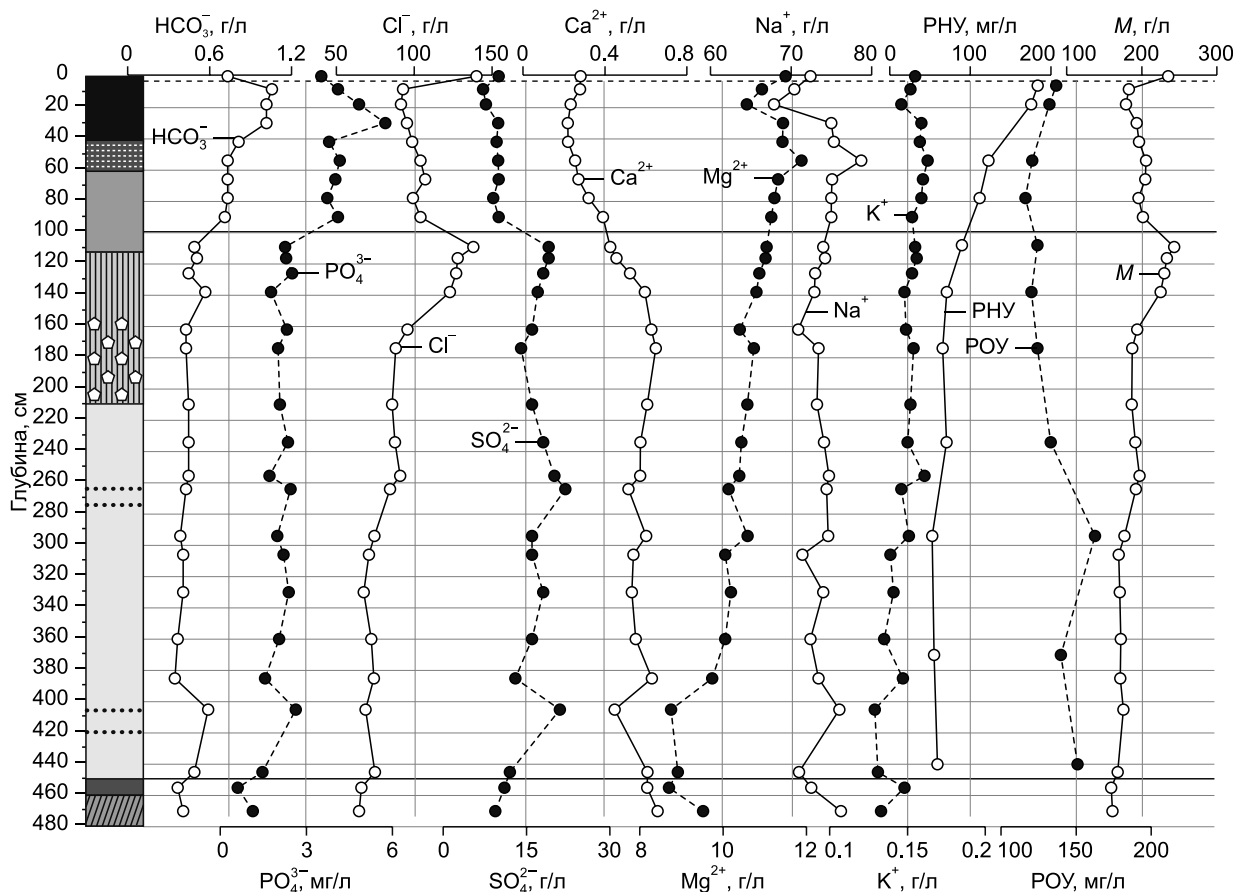


Рис. 9. Распределение основных ионов, минерализации (М), РНУ и РОУ в озерных и поровых водах. Пунктирной линией показан неконсолидированный осадок, полуштриховыми линиями – участок донных отложений с резкой сменой распределения ионов и подстилающие породы. Усл. обозн. см. на рис. 3.

Таблица 4. Распределение химических элементов в поровых водах (мг/л)

Горизонт, см	Li	B	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Ba
НО	0.84	17.0	0.184	2.76	1.598	0.73	0.006	0.028	0.309	3.91	< 0.1	0.155
6	0.87	17.4	0.075	4.23	0.570	0.87	0.008	0.033	<0.1	4.28	0.013	0.126
18	0.77	15.5	0.670	5.00	0.211	2.19	0.007	0.072	<0.1	3.61	0.021	0.127
30	0.80	17.1	0.270	3.87	0.141	1.69	0.003	0.020	0.058	3.47	0.001	0.075
42	0.75	15.5	1.290	5.75	0.191	3.31	0.009	0.030	0.083	3.79	0.016	0.074
54	0.77	15.8	0.560	4.53	0.174	2.14	0.006	0.037	0.139	3.99	0.043	0.070
66	0.84	15.7	0.230	3.49	0.131	0.87	0.006	0.039	0.123	3.99	0.036	0.065
78	0.87	16.5	0.330	3.95	0.188	0.95	0.007	0.051	0.089	4.61	0.049	0.119
90	0.85	17.0	0.074	4.43	0.168	0.55	0.007	0.017	0.099	5.84	0.036	0.081
109	0.89	18.7	0.089	3.37	0.295	0.42	0.017	0.088	0.103	7.35	0.038	0.171
116	0.88	17.5	0.059	3.32	0.321	0.47	0.004	0.048	0.099	8.05	0.065	0.147
126	0.90	19.6	0.130	4.07	0.486	0.63	0.009	0.049	0.122	8.63	0.049	0.141
138	0.87	18.0	0.076	3.26	0.570	0.47	0.047	0.262	0.077	9.65	0.069	0.150
162	0.95	17.8	0.076	3.06	1.098	0.50	0.043	0.100	0.091	10.44	0.127	0.095
174	0.98	17.1	0.075	2.84	1.221	0.42	0.048	0.108	0.078	12.16	0.160	0.087
210	0.91	18.3	0.210	4.46	1.443	0.62	0.028	0.113	0.093	12.8	0.137	0.045
234	0.95	19.1	0.340	4.93	1.381	0.81	0.023	0.108	0.108	12.83	0.176	0.081
256	0.98	17.5	0.250	3.32	1.225	0.68	0.035	0.108	0.101	12.53	0.371	0.060
264	0.94	17.5	0.260	3.86	0.774	0.79	0.047	0.130	0.128	11.44	0.316	0.087
294	0.99	17.6	0.400	3.52	0.890	0.94	0.015	0.108	0.114	12.88	0.702	0.037
306	0.98	19.8	0.220	4.06	0.786	0.58	0.017	0.104	0.100	11.97	0.207	0.076
330	0.96	19.5	0.590	4.98	0.802	1.30	0.017	0.076	0.103	11.85	0.205	0.066
360	0.99	20.4	0.375	5.15	0.827	0.95	0.015	0.115	< 0.1	12.63	0.163	0.084
385	1.01	21.6	0.026	3.85	0.932	0.39	0.006	0.100	< 0.1	15.02	0.220	0.056
405	0.94	18.6	1.830	7.00	0.722	2.82	0.036	0.132	< 0.1	12.58	0.231	0.093
445	0.89	19.1	0.282	2.31	0.487	0.70	0.024	0.078	< 0.1	14.02	0.218	0.155
455	0.97	14.8	0.226	1.77	0.371	0.68	0.005	0.068	< 0.1	13.05	0.447	0.182
470	0.79	19.4	1.203	4.53	0.519	2.18	0.018	0.124	< 0.1	13.84	0.075	0.219

Примечание. НО – неконсолидированный осадок, < 0.1 – меньше предела обнаружения метода.

РНУ и минерализации на фоне увеличения содержания РОУ с 116 до 163 мг/л. Рост РОУ может быть связан как с микробной (*Acetothemia*, *Actynomycetota* и *Pseudomonadota*) деструкцией ОБ в диагенезе, так и с изменением биопродуктивности озерной экосистемы. Относительно высокие содержания РОУ в сильно восстановительных условиях способствуют процессу бактериальной сульфатредукции микроорганизмами *Thermodesulfobacteriota*, которая приводит к образованию H_2S и формированию сульфидов железа. Однако очень высокие содержания сульфатов в поровых водах нивелируют расход SO_4^{2-} в ходе этого процесса. Также, согласно [Борзенко, 2018а], скорость сульфатредукции в высокоминерализованных озерах довольно низкая и составляет десятки мгS/кг · сут, несмотря на высокие концентрации SO_4^{2-} .

В химическом составе поровых вод глубоких интервалов донных отложений (405–455 см) происходит некоторый рост HCO_3^- , PO_4^{3-} и снижение содержания Mg^{2+} , K^+ . Поровые воды подстилающих отло-

жений характеризуются снижением SO_4^{2-} (9.4–11.0 г/л) и PO_4^{3-} (0.6–1.1 мг/л).

Распределение химических элементов в поровых водах неконсолидированного осадка и донных отложений представлено в табл. 4.

Для неконсолидированного осадка характерно резкое увеличение концентраций Mn и As. Рост содержания марганца может быть связан с растворением оксидов и гидроксидов Mn на границе вода–осадок при участии микроорганизмов в сильно восстановительных условиях среды [Мартынова, 2012]. Увеличение As является следствием антропогенной нагрузки на озерную экосистему в XX–XXI вв.

По характеру распределения химических элементов в поровых водах донных отложений также условно выделяются два участка, на которых происходит заметное изменение их концентраций. Так, интервал 0–113 см имеет довольно низкие содержания Cu, Zn, Sr и Mn. Обособленно выделяется интервал 0–50 см, где установлен резкий рост концентраций Fe, Al и Ti.

Увеличение железа связано, по-видимому, с активной зоной восстановления, где слабо растворимые формы Fe (III) переходят в подвижные формы Fe (II) [Титова, Кокрятская, 2013] при возможном участии *Actinomycetota* и *Pseudomonadota*. Интервал 113–450 см характеризуется, прежде всего, значимым ростом концентраций Mn, Mo и Sr, что для Mn, Sr связано с увеличением доли карбонатов в осадке. Например, повторное растворение карбонатных минералов, вследствие локальных изменений pH, может приводить к обогащению поровых вод Mn^{2+} и Sr^{2+} [Мартынова, 2012; Юдович, Кетрис, 2013].

ЦИАНОБАКТЕРИАЛЬНЫЕ МАТЫ

Короткое и жаркое лето способствует быстрому прогреванию мелких гипергалинных озер и развитию в них бактериальных матов, являющихся дополнительным мощным источником легко минерализуемого ОВ [Заварзин, Жилина, 1999; Борзенко, 2018а, 2018б]. Поэтому нами специально были исследованы цианобактериальные маты как потенциальный источник дополнительного ОВ, которое может поступать в прибрежную часть озера. Минеральный состав цианобактериальных матов (рис. 10) существенно отличается от донных отложений, прежде всего наличием доломита, содержащегося в следовых количествах. Помимо этого, в составе цианобактериальных матов в большом количестве был обнаружен галит, следы кальцита, гипса и сульфат цинка – бойлеит ($ZnSO_4 \cdot 4H_2O$).

Данные СЭМ показали наличие ряда аутигенных минералов, не встречающихся в составе донных отложений – это, прежде всего, карбонаты цинка (смитсонит), сульфиды меди и сульфиды Cu-Zn (рис. 11, а–в). Можно предположить аутигенную природу карбонатов и сульфатов (бойлеит) цинка в условиях сильного обогащения матов карбонатами, сульфатами и Zn. Бойлеит и смитсонит могут быть вторичными минералами, формирующимися при окислении

сульфида цинка – сфалерита (ZnS) [Gartman et al., 2020] и/или сульфидов Cu-Zn. Формирование бойлеита в осадках возможно в мелководных и хорошо прогреваемых озерах при окислении сфалерита растворенным молекулярным O_2 либо Fe (III) [Heidel et al., 2011]. Смитсонит и другие карбонаты цинка также формируются как вторичные минералы при окислении сфалерита – ионы Zn^{2+} высвобождаются в раствор, и если в окружающей среде есть карбонатные ионы, то они могут образовывать смитсонит [Kim et al., 2024]. Прямой связи между бойлеитом и смитсонитом нет, помимо их, возможно, общего происхождения от сфалерита. Микроорганизмы играют важную роль в формировании данных минералов [Gadd, 2010], влияя на циклы сульфатов (тионовые бактерии) и карбонатов (деструкторы ОВ, например, обнаруженные нами представители филумов *Pseudomonadota* и *Rhodothermota*). В процессе сульфатредукции медь может включаться в состав пирита или образовывать собственные сульфиды [Morse, Luther, 1999]. Известно, что сульфатредуцирующие бактерии рода *Desulfovibrio* способны при наличии в субстрате Cu^{2+} образовывать сульфиды меди – ковеллин (CuS) и халькоцит (Cu_2S) – размерностью до 75 мкм [Буторова и др., 2010]. В цианобактериальных матах образование сульфидов меди и сульфидов Cu-Zn могут осуществлять микроорганизмы филума *Thermodesulfobacteriota* (см. рис. 4).

Помимо этого, в составе цианобактериальных матов были обнаружены микрочастицы сульфидов Ag-Au и, возможно, самородное Au, Ag (см. рис. 11, з, д) и Fe (рис. 11, е). Данные микрочастицы представляли из себя либо агрегаты хлопьевидных частиц, имеющих неплотную структуру, либо сгустки различной степени уплотнения. Аморфная форма микрочастиц и их локализация в органическом матриксе свидетельствует в пользу их аутигенного происхождения. В работе [Рождествина, Сорокин, 2010] наночастицы благородных элементов (Pd, Pt, Ag, Au и т. д.) со схо-

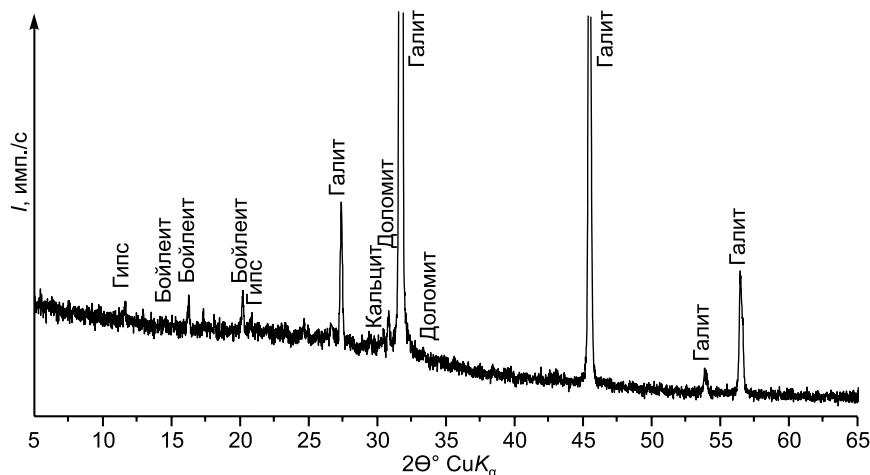


Рис. 10. Рентгеновский дифракционный спектр цианобактериальных матов.

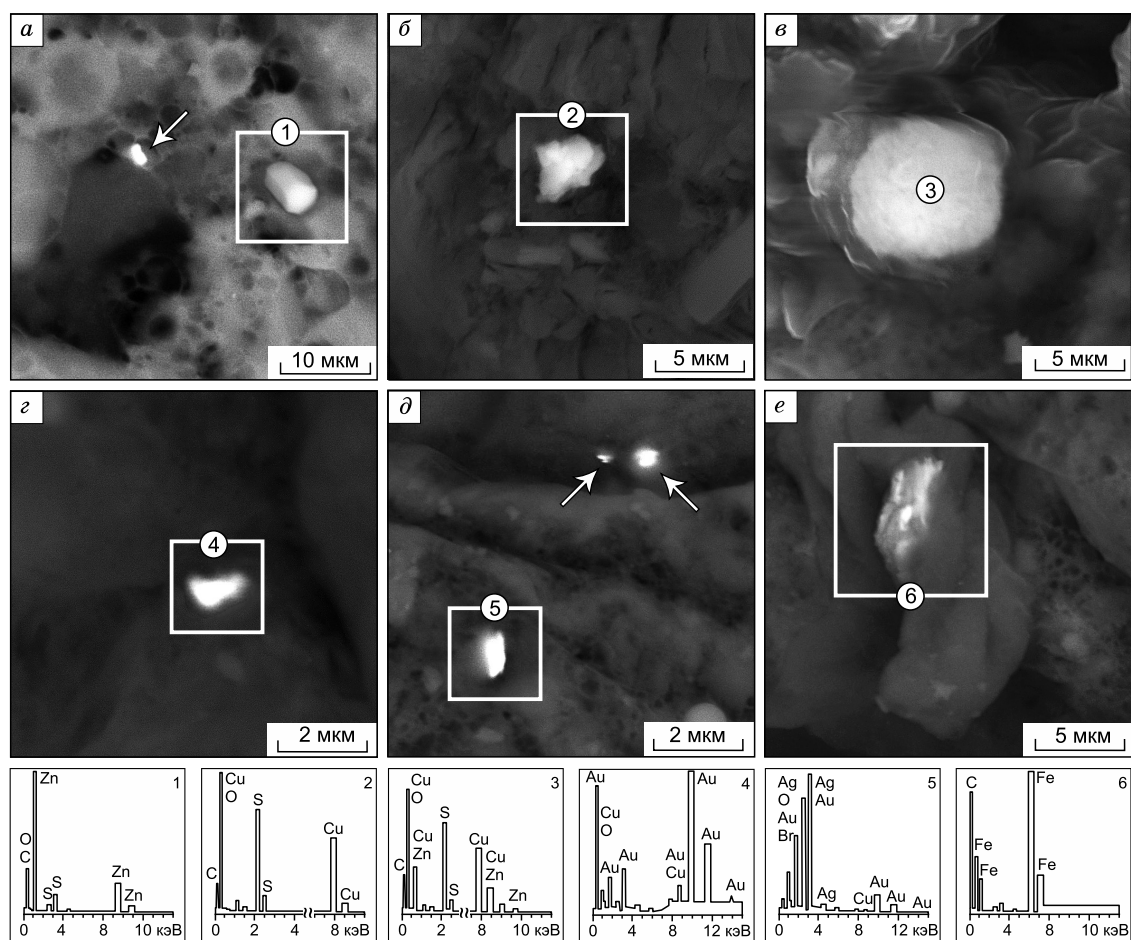


Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки аутигенных минералов из цианобактериальных матов и их энергодисперсионные спектры. *a* – смитсонит (ZnO = 59.4; C = 35.0; SO₃ = 5.6 %), стрелкой показан барит; *б* – сульфид меди (CuO = 51.2; SO₃ = 46.5 %); *в* – сульфид меди и цинка (CuO = 50.6; ZnO = 6.1; SO₃ = 42.2 %); *г* – самородное золото-? (Au = 64.8 %; O < 10 %); *д* – сульфиды Ag-Au (AuO = 65.4; Ag₂O = 3.8; SO₃ = 20.8 %), стрелками показаны микрочастицы Ag; *е* – самородное железо-? (Fe = 98.6; O = 0 %).

жей структурной организацией минералов на микроуровне были охарактеризованы как аутигенные.

Также, по данным СЭМ, в материале бактериальных матов были обнаружены аутигенные минералы, встречающиеся и в озерных отложениях: кристаллы и фрамбоиды пирита, сидерит, кальцит и барит (рис. 11, *a*).

Химический состав цианобактериальных матов представлен в табл. 5 и сложен преимущественно (C, H, N)_{орг}. Цианобактериальные маты характеризуются, прежде всего, высокими содержаниями S (1.87 %) и Mg (4.24 %). По химическому составу цианобакте-

риальные маты отличаются от донных отложений и неконсолидированного осадка более низкими концентрациями всех химических элементов, за исключением P. Содержания Cu и Zn составляют 0.84 и 6.16 мг/кг соответственно.

Таким образом, полученные результаты показывают значимую роль биогенного минералообразования в соленых озерах, что является очень важным результатом в дискуссии о генезисе рудообразования, в которой отдается предпочтение физико-химическим процессам и довольно часто не учитывается роль живого вещества.

Таблица 5. Химический состав цианобактериальных матов

C	H	N	S	P	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti
%													
36.9	5.99	3.07	1.87	0.96	0.361	0.395	0.236	0.204	4.242	0.012	0.588	1.097	0.015
As	B	Ba	Co	Cu	Li	Mo	Ni	Rb	Sr	V	Zn	Zr	
мг/кг													
3.41	122	23	2.63	0.84	4.88	0.21	16	5.99	51	7.22	6.16	1.50	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование донных отложений гипергалинного оз. Малое Яровое выявило их сложный минеральный состав, отражающий изменение условий седиментации на протяжении голоцена, а также особенности постседиментационных превращений в ходе процессов раннего диагенеза. Верхние горизонты (0–200 см) характеризуются доминированием галита, что связано с высокой соленостью озерных вод, тогда как нижежащие горизонты (200–450 см) отличаются высоким содержанием гипса, указывающим на пониженную соленость вод в прошлом. Карбонатные минералы (кальцит, магнезит, доломит) распределены неравномерно, что обусловлено изменением Mg/Ca-отношения: низко-Ca-магнезит преобладает в интервале 160–340 см, арагонит встречается по разрезу локально. Аутигенные минералы, такие как пирит и сидерит, формируются под влиянием восстановительных условий среды, в процессе бактериальной сульфатредукции. Наличие анкерита в глубоких слоях (420–430 см) свидетельствует о диагенетических преобразованиях осадка в условиях избытка восстановленных форм железа.

Микробное сообщество демонстрирует высокое разнообразие, адаптированное к гипергалинным условиям. В донных отложениях верхних горизонтов значительную роль играют галофильные археи (*Halo-bacteriota*, *Nanoarchaeota*), а также анаэробные бактерии, участвующие в восстановительных процессах цикла серы (*Thermodesulfobacteriota*). Однако для верхних горизонтов донных отложений характерны как аэробные, так и анаэробные процессы деструкции ОВ. Глубокие горизонты характеризуются преобладанием анаэробных окислителей ОВ *Acetothermia*, а также *Bacteroidota*, участвующих в процессах восстановления Fe и S. Наличие представителей *Planctomycetota* указывает на проходящие в глубоких слоях осадка процессы окисления соединений азота, в том числе и за счет анаммокс процесса. Отсутствие классических окислителей серы создает условия для накопления сульфидных минералов, таких как пирит.

Распределение биогенных элементов демонстрирует четкую стратификацию: максимальные концентрации $C_{орг}$ (до 3.2 %) и N (до 0.52 %) отмечаются в верхних интервалах осадка и связаны с накоплением слабопреобразованного ОВ, вероятно, планктонного генезиса. Снижение $C_{орг}$ и N с глубиной указывает как на проходящие в осадке процессы деструкции ОВ, так и на возможное снижение биопродуктивности озера на ранних этапах его развития. Сера в верхних слоях донных отложений представлена преимущественно сульфидами (в составе гидротроилита и пирита), а в нижних – сульфатами в составе гипса, что отражает смену внутриводоемных условий на протяжении голоцена.

Верхние горизонты донных отложений (0–190 см) обогащены терригенными элементами (Si, Al, Fe, K) и Na, что связано с высокой соленостью и привнесом обломочного материала с водосборов (высокий уровень озерных вод), тогда как в нижних интервалах (190–450 см) возрастают концентрации Ca, Mg, Sr, U и S, обусловленные активным осаждением карбонатных и сульфатных минералов (низкий уровень озера). Поровые воды, относящиеся к хлоридному классу группы натрия, имеют высокие минерализацию (159–243 г/л) и концентрации Cl^- , SO_4^{2-} , Sr^{2+} . Верхний слой (0–113 см) характеризуется повышенными концентрациями HCO_3^- , PO_4^{3-} и растворенного неорганического углерода, что указывает на активные процессы бактериальной деструкции ОВ. В глубоких слоях (113–450 см) отмечается рост SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mn и Sr, который сопровождается снижением Cl^- , Mg^{2+} и минерализации, что указывает как на метаморфизацию поровых вод в процессе раннего диагенеза, так и на изменение внутриводоемных условий, приводящих к осаждению гипса и карбонатов.

Цианобактериальные маты играют важную роль в биогеохимических циклах озера, выступая как дополнительный источник ОВ. Их микробные сообщества (*Pseudomonadota*, *Cyanobacteriota*, *Rhodothermotota*) создают уникальные условия для образования сульфидов цинка и карбонатов меди, а также сульфидов и интерметаллидов благородных металлов (Ag-Au). Обогащение бактериальных матов S, Zn, Mg и доломитом подчеркивает их роль в концентрировании биофильных элементов и регулировании Mg/Ca-отношения, а присутствие в их составе барита и пирита указывает на активные процессы аутигенного минералообразования. При этом цианобактериальные маты заметно отличаются от донных отложений по минеральному составу, демонстрируя меньшую связь с эвапоритовыми процессами и большую зависимость от микробной активности.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы признательны рецензентам и д.г.-м.н. П.А. Солотчину за ценные замечания и предложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-05-00403 А и № 21-55-53037 ГФЕН_а. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (проекты № 122041400193-7 и № 122041400252-1) в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексин О.А. (1970). Основы гидрохимии. Л., Гидрометеониздат, 444 с.
- Алтайский край: Атлас. В 2 т. (1978). Ред. В.Н. Белоглазова. М.–Барнаул, Главное управление геодезии и картографии, 457 с.

- Аринушкина Е.В. (1970).** Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во Моск. ун-та, 488 с.
- Болонин А.В., Никифоров А.В. (2014).** Промежуточные сульфаты изоморфного ряда барит–целестин: состав и условия нахождения // Геология рудных месторождений, т. 56, № 4, с. 339–352, DOI: [10.7868/S0016777014040029](https://doi.org/10.7868/S0016777014040029).
- Борзенко С.В. (2018а).** Геохимия соленых озер Восточного Забайкалья: автореф. дис. ... д.г.-м.н. Чита, ИПРЭК СО РАН, 42 с.
- Борзенко С.В. (2018б).** Геохимия соленых озер Восточного Забайкалья // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Материалы третьей Всероссийской научной конференции с международным участием (20–25 августа 2018 г., г. Чита) / Под ред. Л.В. Заманы, С.Л. Шварцева. Улан-Удэ, Изд-во БНЦ СО РАН, с. 18–26, DOI: [10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-18-26](https://doi.org/10.31554/978-5-7925-0536-0-2018-18-26).
- Борзенко С.В., Замана Л.В. (2008).** Сульфатредукция как фактор формирования содовых вод озера Дорониинское (Восточное Забайкалье) // Вестник Томского государственного университета, № 312, с. 188–193, EDN: [JTGPCX](https://elibrary.ru/jtgpcx).
- Буторова О.П., Козлова А.В., Герасимчук А.Л. (2010).** Образование сульфидов меди *Desulfovibrio* sp. R2 в оптимальных температурных условиях // Вестник Томского государственного университета. Биология, № 2 (10), с. 19–28, EDN: [NEFKAR](https://elibrary.ru/nefkar).
- Веснина Л.В., Ронжина Т.О., Пермякова Г.В., Клепиков Р.А., Коротких В.Б. (2011).** Результаты мониторинговых исследований промышленных гипергалинных озер Алтайского края // Вестник Новосибирского государственного аграрного ун-та, № 4 (20), с. 46–50.
- Вернадский В.И. (1978).** Живое вещество. М., Наука, 358 с.
- Водоёмы Алтайского края: биологическая продуктивность и перспективы использования. (1999).** Ред. В.П. Соловов. Новосибирск, Наука, 285 с.
- Гаськова О.Л., Страховенко В.Д., Овдина Е.А. (2017).** Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, т. 58, № 10, с. 1514–1527, DOI: [10.15372/GiG20171005](https://doi.org/10.15372/GiG20171005), EDN: [ZNJAGV](https://elibrary.ru/znjagv).
- Гидрогеология Кулунды и прилегающих районов. (1965).** Под ред. Д.И. Абрамовича, С.Г. Бейрома. Новосибирск, Наука, 145 с.
- Горленко В.М., Брянцева И.А., Самылина О.С., Ашихмин А.А., Синетова М.А., Кострикина Н.А., Козяева В.В. (2020).** Нитчатые анаэробные фототрофные бактерии в микробных сообществах содовых озер Кулундинской степи (Алтайский край) // Микробиология, т. 89, № 6, с. 688–699, DOI: [10.31857/S0026365620060051](https://doi.org/10.31857/S0026365620060051).
- Гурский Ю.Н. (2003).** 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, 332 с.
- Долматова Л.А. (2010).** Сезонная динамика гидрохимических характеристик оз. Большое Яровое // Мир науки, культуры, образования, № 6 (25), с. 272–277.
- Заварзин Г.А., Жилина Т.Н. (2000).** Содовые озера – модель древней биосферы континентов // Природа, № 2, с. 45–53.
- Зарубина Е.Ю., Дурников Д.А. (2005).** Флора соленых озер Кулундинской равнины (юг Западной Сибири) // Сибирский экологический журнал, т. 12, № 2, с. 341–351.
- Колпакова М.Н., Борзенко С.В., Исаев В.П., Шацкая С.С., Шварцев С.Л. (2015).** Гидрохимия и геохимическая типизация соленых озер степной части Алтайского края // Вода: химия и экология, № 1 (79), с. 11–16.
- Косарева Л.Р. (2018).** Особенности вещественного состава и условий формирования голоценовых донных осадочных отложений озера Большое Яровое, юго-запад Сибири: автореф. дис. ... к.г.-м.н. Казань, Казан. гос. ун-т, 24 с.
- Косарева Л.Р., Щербаков В.П., Нургалиев Д.К., Нургалиева Н.Г., Сычева Н.К., Антоненко В.В., Кузина Д.М., Евтюгин В.Г. (2020).** Периодизация климатических циклов в голоцене по синхронным вариациям магнитных и геохимических параметров осадков озера Большое Яровое (юго-запад Сибири) // Геология и геофизика, т. 61, № 7, с. 889–907, DOI: [10.15372/GiG2019148](https://doi.org/10.15372/GiG2019148), EDN: [ALUFGH](https://elibrary.ru/alufgh).
- Кулырова А.В. (1999).** Влияние условий среды обитания на распространение и активность микроорганизмов содовых озер Южного Забайкалья: автореф. дис. ... к.б.н. Улан-Удэ, ИОЭБ СО РАН, 46 с.
- Леонova Г.А., Бобров В.А. (2012).** Геохимическая роль планктона континентальных водоемов Сибири в концентрировании и биоседиментации микроэлементов. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 314 с.
- Леонova Г.А., Аношин Г.Н., Бычинский В.А., Щербов Б.Л., Страховенко В.Д. (2002).** Ландшафтно-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в биологических объектах и донных отложениях озер Алтайского края // Геология и геофизика, т. 43, № 12, с. 1080–1092, EDN: [VRQEO](https://elibrary.ru/vrqeao).
- Леонova Г.А., Бобров В.А., Богущ А.А., Бычинский В.А., Аношин Г.Н. (2007).** Геохимическая характеристика современного состояния соляных озер Алтайского края // Геохимия, № 10, с. 1114–1128, EDN: [IBATJN](https://elibrary.ru/ibatjn).
- Мартынова М.В. (2012).** Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях (аналитический обзор) // Экологическая химия, № 21 (1), с. 38–52.
- Никольская Ю.П. (1961).** Процессы солеобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 182 с.
- Определение форм серы. Межгосударственный стандарт топлива твердое минеральное. (2013).** ГОСТ 30404-2013, Госстандарт России, 01.01.2015.
- Перельман А.И. (1982).** Геохимия природных вод. М., Наука, 154 с.
- Ресурсы поверхностных вод СССР: Гидрологическая изученность. Т. 15. Алтай и Западная Сибирь. Вып. 2. Средняя Обь. (1967).** Ред. Н.А. Панина. Л., Гидрометеоиздат, 351 с.
- Рождествина В.И., Сорокин А.П. (2010).** Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Ерквецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология, т. 29, № 6, с. 26–38, EDN: [NPCPTD](https://elibrary.ru/npcptd).
- Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. (1983).** Л., Гидрометеоиздат, 239 с.
- Сидоренко М.Н. (1972).** География Алтайского края. Барнаул, Алтайское книжное изд-во, 96 с.
- Соловьянова Н.А., Емельянова Е.К., Андреева И.С. (2022).** Микробиологические особенности соленых озер Кулундинской озерной системы // Вестник Нижневартского гос. ун-та, № 1 (57), с. 4–15, DOI: [10.36906/2311-4444/22-1/01](https://doi.org/10.36906/2311-4444/22-1/01).
- Старовойтова Д.А., Бурмистрова О.С. (2017).** Размеры цист популяций Артемии разнотипных озер Кулундинской низменности // Известия Алтайского отделения РГО, № 4 (47), с. 84–92.
- Сысо А.И. (2007).** Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 277 с.
- Титова К.В., Кокрятская Н.М. (2013).** Распределение реакционноспособного железа в донных отложениях малых озер // Вестник Северного (Арктического) федерального ун-та, № 2, с. 49–54.
- Титова К.В., Кокрятская Н.М. (2014).** Сульфатредукция в донных отложениях озера Святого (юг Архангельской области) // Вестник ИрГТУ. Науки о Земле, № 1 (84), с. 52–56.

- Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. (2008). Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // Журнал аналитической химии, т. 63, № 11, с. 1197–1210, EDN: JSJTUT.
- Филатов К.В. (1961). Особенности химического состава подземных вод Алтайского края и их связь с поверхностными водами. М., Наука, 82 с.
- Фролов В.Т. (1992). Литология. Кн. 1. М., Изд-во Московского гос. ун-та, 336 с.
- Юдович Я.Э. (2007). Геохимия осадочных пород (избранные главы). Сыктывкар, Сыктывкарский гос. ун-т, 257 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2013). Геохимия марганца в карбонатных конкрециях // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, № 4 (220), с. 7–14.
- Braithwaite C.J.R., Zedef V. (1996). Hydromagnesite stromatolites and sediments in an alkaline lake, Salda Golu, Turkey // J. Sediment. Res., v. 66 (5), p. 991–1002, DOI: [10.1306/D426845F-2B26-11D7-8648000102C1865D](https://doi.org/10.1306/D426845F-2B26-11D7-8648000102C1865D).
- Carlson E.H. (1987). Celestite replacements of evaporites in the Salina Group // Sediment. Geol., v. 54 (1–2), p. 93–112, DOI: [10.1016/0037-0738\(87\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0037-0738(87)90005-4).
- Chen J., Wang F., Wan G., Tang D., Zhang D.D., Hunag R., Li J., Xiao T. (2008). $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ covariance: an effective indicator of hydrological closure for lakes? // Acta Geol. Sin., v. 82 (5), p. 975–981, DOI: [10.1111/j.1755-6724.2008.tb00653.x](https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.2008.tb00653.x).
- Forjanes P., Astilleros J.M., Fernández-Díaz L. (2020). The formation of barite and celestite through the replacement of gypsum // Minerals, v. 10 (2), 189, DOI: [10.3390/min10020189](https://doi.org/10.3390/min10020189).
- Gadd G.M. (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation // Microbiology, v. 156 (3), p. 609–643, DOI: [10.1099/mic.0.037143-0](https://doi.org/10.1099/mic.0.037143-0).
- Gartman A., Whisman S.P., Hein J.R. (2020). Sphalerite oxidation in seawater with covellite: Implications for seafloor massive sulfide deposits and mine waste // ACS Earth Space Chem., v. 4 (12), p. 2261–2269, DOI: [10.1021/acsearthspacechem.0c00177](https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.0c00177).
- Goldstein G.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C., Lifshin E. (1981). Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Plenum Press, New York, 235 p.
- Griffith E.M., Paytan A. (2012). Barite in the ocean – occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications // Sedimentology, v. 59 (6), p. 1817–1835, DOI: [10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2012.01327.x).
- Heidel C., Tichomirowa M., Bretkopf C. (2011). Sphalerite oxidation pathways detected by oxygen and sulfur isotope studies // Appl. Geochem., v. 26 (12), p. 2247–2259, DOI: [10.1016/j.apgeochem.2011.08.007](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.007).
- Hanor J.S. (2000). Barite–celestine geochemistry and environments of formation // Rev. Mineral. Geochem., v. 40 (1), p. 193–275, DOI: [10.2138/rmg.2000.40.4](https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.4).
- Hanor J.S. (2004). A model for the origin of large carbonate- and evaporite-hosted celestine (SrSO_4) deposits // J. Sediment. Res., v. 74 (2), p. 168–175, DOI: [10.1306/092203740168](https://doi.org/10.1306/092203740168).
- Hendry J.P. (2002). Geochemical trends and palaeohydrological significance of shallow burial calcite and ankerite cements in Middle Jurassic strata on the East Midlands Shelf (onshore UK) // Sediment. Geol., v. 151 (1–2), p. 149–176, DOI: [10.1016/S0037-0738\(01\)00236-6](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00236-6).
- Hendry J.P., Wilkinson M., Fallick A.E., Haszeldine R.S. (2000). Ankerite cementation in deeply buried Jurassic sandstone reservoirs of the Central North Sea // J. Sediment. Res., v. 70 (1), p. 227–239, DOI: [10.1306/2DC4090D-0E47-11D7-8643000102C1865D](https://doi.org/10.1306/2DC4090D-0E47-11D7-8643000102C1865D).
- Holmer M., Storkholm P. (2001). Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review // Freshw. Biol., v. 46 (4), p. 431–451, DOI: [10.1046/j.1365-2427.2001.00687.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2001.00687.x).
- Kim Y., Lee S.S., Abdilla B., Nikitin V., Sturchio N.C., Fenter P. (2024). Formation of zinc carbonate phases on dissolving calcite, aragonite, and vaterite in acidic aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta, v. 380, p. 131–139, DOI: [10.1016/j.gca.2024.06.034](https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.06.034).
- Kolpakova M.N., Gaskova O.L., Borzenko S.V., Krivonogov S.K., Naymushina O.S., Rudaya N.A. (2020). Distribution profile of chemical elements during the last 13 thousand years from the sediments of Maloye Yarovoe Lake (Western Siberia, Russia) // Water, v. 12 (11), 3001, DOI: [10.3390/w12113001](https://doi.org/10.3390/w12113001).
- Krivonogov S.K., Takahara H., Yamamuro M., Preis Yu.I., Khazina I.V., Khazin L.B., Kuzmin Y.V., Safonova I.Yu., Ignatova N.V. (2012). 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., v. 331–332, p. 177–193, DOI: [10.1016/j.palaeo.2011.09.013](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.09.013).
- Last W.M. (2002). Geolimnology of salt lakes // Geosci. J., v. 6, p. 347–369, DOI: [10.1007/BF03020619](https://doi.org/10.1007/BF03020619).
- Li M., Guo Y., Li Z., Wang H., Loon A.J. (2022). Diagenetically Induced Heterogeneity of Tight Gas Reservoirs Near Zizhou (Ordos Basin, Eastern China), in: Yang R., Van Loon A.J. (Eds.). The Ordos Basin: Sedimentological Research for Hydrocarbons Exploration. Elsevier, Amsterdam, p. 217–243, DOI: [10.1016/B978-0-323-85264-7.00010-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85264-7.00010-2).
- Lian Y., Zheng X., Xie S., A D., Wang J., Tang J., Zhu X., Shi B. (2023). Microbiota composition and correlations with environmental factors in grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) culture ponds in South China // PeerJ, v. 11, p. e15892, DOI: [10.7717/peerj.15892](https://doi.org/10.7717/peerj.15892).
- Morse J.W., Luther G.W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, v. 63 (19–20), p. 3373–3378, DOI: [10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6).
- Müller G., Irion G., Förstner U. (1972). Formation and diagenesis of inorganic Ca–Mg carbonates in the lacustrine environment // Naturwissenschaften, v. 59, p. 158–164, DOI: [10.1007/BF00637354](https://doi.org/10.1007/BF00637354).
- Riedinger N., Kasten S., Gröger J., Franke C., Pfeifer K. (2006). Active and buried authigenic barite fronts in sediments from the Eastern Cape Basin // Earth Planet. Sci. Lett., v. 241 (3–4), p. 876–887, DOI: [10.1016/j.epsl.2005.10.032](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.10.032).
- Rudaya N., Krivonogov S., Słowiński M., Cao X., Zhilich S. (2020). Postglacial history of the Steppe Altai: Climate, fire and plant diversity // Quat. Sci. Rev., v. 249, 106616, DOI: [10.1016/j.quascirev.2020.106616](https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106616).
- Scholle P.A., Stemmerik L., Harpoth O. (1990). Origin of major karst-associated celestine mineralization in Karstrynggen, central East Greenland // J. Sediment. Res., v. 60 (3), p. 397–410, DOI: [10.1306/212F91A6-2B24-11D7-8648000102C1865D](https://doi.org/10.1306/212F91A6-2B24-11D7-8648000102C1865D).
- Sorokin D.Y., Khijniak T.V., Galinski E.A., Kublanov I.V. (2017). *Natronotalea proteinilytica* gen. nov., sp. nov. and *Longimonas haloalkaliphila* sp. nov., extremely haloalkaliphilic members of the phylum Rhodothermaeota from hypersaline alkaline lakes // Int. J. Syst. Evol. Microbiol., v. 67 (10), p. 4161–4167, DOI: [10.1099/ijsem.0.002272](https://doi.org/10.1099/ijsem.0.002272).
- Stal L.J., Moezelaar R. (1997). Fermentation in cyanobacteria // FEMS Microbiol. Rev., v. 21 (2), p. 179–211, DOI: [10.1111/j.1574-6976.1997.tb00350.x](https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00350.x).