

Научная статья

УДК 550.47:550.461:579.266

doi: 10.17223/25421379/24/4

АУТИГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В РАННЕМ ДИАГЕНЕЗЕ БОЛОТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЛЕСОСТЕПНОЙ ЗОНЫ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ



Антон Евгеньевич Мальцев¹, Галина Александровна Леонова²,
Юлия Ивановна Преис³, Леонид Валерьевич Мирошниченко⁴,
Светлана Борисовна Заякина⁵, Алексей Сергеевич Шавекин⁶

^{1, 2, 4, 5, 6, 7} Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия

¹ maltsev@igm.nsc.ru

² leonova@igm.nsc.ru

³ preisyui@rambler.ru

⁴ lv_mirosh@igm.nsc.ru

⁵ zayak@igm.nsc.ru

⁶ shavekin@igm.nsc.ru

Аннотация. Низкие значения pH болотных вод и окислительная обстановка способствуют формированию гётит-гидрогётитового ожелезнения в верхнем горизонте торфяников. В процессе раннего диагенеза происходит формирование аутигенных минералов, прежде всего пирита, реже – сидерита, вивианита, кальцита и каолинита. В восстановительных условиях становится возможным образование самородного Ni и интерметаллидов Ni-Cr, а также осаждение аморфного Si при растворении алюмосиликатных минералов из верхних интервалов торфа. В процессе осаждения фосфатов железа ведущую роль играют фосфатмобилизирующие микроорганизмы, особенно в извлечении фосфора из оторфованных растительных остатков и переводе его в реакционноспособное состояние, в процессе окисления восстановленных форм железа велика роль железобактерий (Fe-OX), обнаруженных в самых верхних горизонтах торфяников.

Ключевые слова: верховые болота, аутигенные минералы, диагенез, голоцен, болотные воды, органическое вещество, микроорганизмы.

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-45-540063 р_а. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Для цитирования: Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Преис Ю.И., Мирошниченко Л.В., Заякина С.Б., Шавекин А.С. Аутигенное минералообразование в раннем диагенезе болотных отложений лесостепной зоны юга Западной Сибири // Геосферные исследования. 2022. № 3. С. 60–75. doi: 10.17223/25421379/24/4

Original article

doi: 10.17223/25421379/24/4

AUTHIGENIC MINERALIZATION IN THE EARLY DIAGENESIS OF HOLOCENE PEATLANDS IN THE BARABA FOREST-STEPPE (SOUTHERN WEST SIBERIA)

Anton E. Maltsev¹, Galina A. Leonova¹, Yuliya I. Preis³, Leonid V. Miroshnichenko⁴,
Svetlana B. Zayakina⁵, Alexey S. Shavekin⁶

^{1, 2, 4, 5, 6, 7} V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia

³ Institute of Monitoring of Climate and Ecological Systems, Tomsk, Russia

¹ maltsev@igm.nsc.ru

² leonova@igm.nsc.ru

³ preisyui@rambler.ru

⁴ lv_mirosh@igm.nsc.ru

⁵ zayak@igm.nsc.ru

⁶ shavekin@igm.nsc.ru

Abstract. Postdepositional diagenetic processes and behavior of biogenic and other elements in Holocene peatlands have been studied in Ubinskoe and Sherstobitovo bogs of the Baraba forest-steppe zone. The low pH of the water and an oxic environment in peat were favorable for the formation of goethite and hydrogoethite in upper peat layers. The formation of hematite and andhydride may be related with past wild fires. Early diagenetic processes lead to precipitation of authigenic minerals, especially, pyrite or less often siderite, calcite, and kaolinite. Reduced conditions maintained the formation of metallic Ni and inter-metallic Ni-Cr nanometer particles, as well as precipitation of amorphous silica upon dissolution of aluminosilicate minerals in upper peat intervals. Compounds of iron and other elements accumulate in the sampled bogs upon two geochemical barriers: (i) a hydroxide barrier of oxidation and sorption in top peat layers and (ii) alkaline carbonate and reduction sulfide barrier in deeper peat. In the former case, active OM destruction in oxic conditions produces an acidic environment which maintains mobility of elements, including Fe and Al. In the latter case, authigenic minerals, especially pyrite, precipitate in conditions of microbially mediated pH increase from 3.7 to 7.9. Biologically productive surface peat, rich in aquatic plants, contains relatively low percentages of montmorillonite, chlorite, and biotite but higher amounts of obviously diagenetic kaolinite which commonly forms in low-pH environments. Iron-oxidizing bacteria (Fe-OX) found in surface peat layers are active agents in the oxidation of reduced iron, Fe^{2+} to Fe^{3+} , from dissolved iron compounds. Precipitation of iron phosphates is obviously mediated by microorganisms, which can extract and mobilize phosphorus from plant remnants. Phosphate-mobilizing bacteria found throughout the peat profiles participate in mineralization of phosphorus bound in organic and mineral compounds and can convert it to the soluble PO_4^{3-} form. The processes of mineral formation in modern peatlands are similar to early diagenesis as both occur in unstable systems, while siderite, vivianite, and goethite belong to the same mineralogical series and are related via variations of Eh, CO_2 , and pH in bog waters. The incompleteness of mineral formation processes in the sampled bogs is indicated by amorphous state of mineral masses, presence of pseudomorphs, and absence of distinct crystal structure (except for pyrite).

Keywords: diagenesis, holocene, authigenic minerals, geochemistry, organic matter, microorganisms

Source of financing: the reported study was supported by grant N 17-45-540063 from the Russian Foundation for Basic Research. The work was performed as part of the government assignment V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy (IGM SB RAS). Analytical studies were conducted in the Analytical Center for Multielement and Isotope Research, IGM SB RAS.

For citation: Maltsev A.E., Leonova G.A., Preis Yu.I., Miroshnichenko L.V., Zayakina S.B., Shavekin A.S. (2022) Authigenic mineralization in the early diagenesis of Holocene peatlands in the Baraba forest-steppe (Southern West Siberia). *Geosfernye issledovaniya – Geosphere Research*. 3. pp. 60–75. (In Russian). doi: 10.17223/25421379/24/4

Введение

Изучение диагенеза имеет важное значение для понимания процессов литогенеза и преобразования осадков в осадочные горные породы в верхней зоне земной коры. Актуальность данной проблемы определяется в первую очередь недостаточной изученностью процессов раннего диагенеза на континенте: пресноводные и соленые озера, верховые и низинные болота, почвы. Хотя океанический и морской диагенез изучен достаточно подробно, вопрос о диагенетических процессах в торфяниках остается открытым. Так, недостаточно изучен вопрос о генезисе захороненного органического вещества (ОВ), более детальных исследований требует проблема аутигенного минералообразования, оценка интенсивности микробной деструкции и трансформации ОВ в диагенезе, изменение химического состава болотных вод, распределение и миграция химических элементов по глубине торфяной залежи.

В мире достаточно большое внимание уделяется изучению особенностей распределения химических элементов по глубине полных голоценовых разрезов торфяных залежей вплоть до подстилающих грунтов [Steinmann, Shoty, 1997; Shoty et al., 2001; Malawska and Wilkomirski, 2004; Gorham, Janssens, 2005; Kempter et al., 2017]. Подобные исследования

активно проводятся для болот лесной и лесостепной зон Западной Сибири, например, можно привести ряд работ по геохимии разрезов торфяников [Ефремова и др., 2003; Архипов, Бернатонис, 2013; Stepanova et al., 2015] и геохимии болотных вод [Савичев, Шмаков, 2012; Шварцев и др., 2012; Savichev, 2015]. Большое число публикаций посвящено изменениям климатических условий, произошедших в голоцене [Хотинский, 1970; Орлова, Волкова, 1990; Khazin et al., 2016; Preis, Krutikov, Polischuk, 2020], чуть меньше работ посвящено проблемам мониторинга функционального и экологического состояния верховых болот для прогнозирования их дальнейшего развития и сохранения [Наумов и др., 2009; Преис, 2016; Степанова, Волкова, 2017]. Однако комплексных исследований по геохимии диагенеза болотных отложений юга Западной Сибири практически не проводилось. В связи с этим нами начаты исследования геохимии диагенеза болотных отложений по полным голоценовым разрезам верховых торфяников (рямов) Барабинской лесостепи, в частности изучение механизмов аутигенного минералообразования.

В пределах юга Западной Сибири весьма отчетливо выражены ландшафтные зоны – лесная, лесостепная и степная [Савченко, 1997]. В лесостепной зоне Барабинской аккумулятивной равнины распро-

странены верховые сосново-кустарничково-сфагновые болота. Они располагаются на южной границе ареала распространения верховых болот, где испытывают наибольшее влияние изменения климата и антропогенного воздействия. В Барабинской лесостепи в пределах Новосибирской области болотные комплексы расположены на площади 1 800–2 000 га. Данные болотные отложения представляются удобными и перспективными модельными объектами для изучения континентального диагенеза. Исследование строения полных разрезов таких торфяных залежей позволяет судить об условиях торфообразования за весь период их развития в голоцене. Распределение по глубине разрезов химических элементов и различных физиологических групп микроорганизмов могут дать представление о механизмах аутигенного минералообразования в раннем диагенезе.

Целью работы явилось исследование механизмов аутигенного минералообразования в торфяниках лесостепной зоны юга Западной Сибири на всех стадиях их возникновения и развития, что позволит внести существенный вклад в изучение процессов континентального диагенеза органических отложений.

Материалы и методы

В сентябре 2017–2018 гг. опробованы два верховых болота лесостепной зоны Западной Сибири. Убинское горелое болото (55°18'40" с.ш., 79°42'25" в.д.), расположенное в Убинском районе Новосибирской области у с. Убинское, и Шерстобитовское болото (54°58'58" с.ш., 81°00'58" в.д.) – в Чулымском районе Новосибирской области у с. Шерстобитово. Отбор проб дождевой и болотной воды проводился в сентябре 2017 г. На выбранных участках болот выполнено геоботаническое обследование с описанием растительного покрова. Проведено бурение торфяных залежей до подстилающих грунтов торфяным буром БТГ-1 в пяти параллельных скважинах с отбором монолитов поверхностных слоев торфа. Полученные керны торфа мощностью от 2,9 до 3,8 м герметично упаковывали в пластиковые трубы для доставки в лабораторию. В лабораторных условиях монолиты и керны торфа были разделены на пробы по 3–5 см для радиоуглеродного датирования, аналитических и микробиологических исследований.

Измерение уровня болотных вод на Убинском и Шерстобитовском верховых болотах (рямах) проведено с помощью системы автоматического мониторинга (САМ), представляющей собой регистраторы (АКР4-логгер) в корпусе с элементами питания, датчиком измерения уровня воды, зондом измерения профиля температуры грунта, датчиком температуры и влажности воздуха.

Гидрохимический анализ (определение содержания ионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , показателей БПК, ХПК и др.) в дождевых и болотных водах проведен комплексом общепринятых методов [ПНД..., 2004; ПНД..., 2005; РД..., 2006; ГОСТ..., 2016] в лаборатории контроля качества природных и сточных вод ФГУ «ВерхнеОбьегионводхоз». Анионы HCO_3^- , Cl^- определялись титриметрическими методами анализа, SO_4^{2-} – турбиметрическим методом, NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} и NH_4^+ – фотометрическими методами анализа. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) определены концентрации макро- (K, Na, Ca, Mg) и микроэлементов (Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr) в водных пробах в аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определены валовые концентрации Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr в образцах торфа по единой методике [Симонова, 1986] в Центре коллективного пользования Института геологии и минералогии (ЦКП МИИ СО РАН). Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ [Заякина, Аношин, 2016] использовали для одновременного определения распределения частиц благородных металлов (Au, Ag) по массе и концентрации искоемых элементов в дисперсной пробе. Элементный анализ органического вещества (C, S) в пробах торфа выполнен по методике [Фадеева, Тихова, Никуличева, 2008] на автоматическом CHNS-анализаторе в лаборатории микроанализа Института органической химии СО РАН. Определение численности и послойное распределение физиологических групп аэробных и анаэробных микроорганизмов по кернам торфяников выполнено в Лимнологическом институте СО РАН. Использованы стандартная методика и ее модифицированные версии посева проб суспензий торфа из кернов и подсчет колоний аэробных и анаэробных бактерий [Намсараев, Земская, 2000]. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии исследован минеральный состав болотных отложений на дифрактометре ДРОН-4, излучение $\text{Cu-K}\alpha$ в ЦКП МИИ СО РАН. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии и вещественного состава образцов торфа с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU в ЦКП МИИ СО РАН. Возраст торфяных отложений определяли радиоуглеродным методом (^{14}C) в Центре коллективного пользования «Геохронология кайнозоя» СО РАН.

Результаты и обсуждения

На Убинском горелом болоте разрез торфяника заложен в пониженной приозерной части. В настоя-

щее время здесь представлен мезотрофный березово-осиново-кустарничковый фитоценоз, который сменил развивавшийся в прошлом олиготрофный сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз. Исследован-

ный участок расположен по периферии олиготрофного болота, обрамляет его, образует единый болотный массив. Торфяная залежь имеет мощность 347 см и состоит из двух слоев (рис. 1).

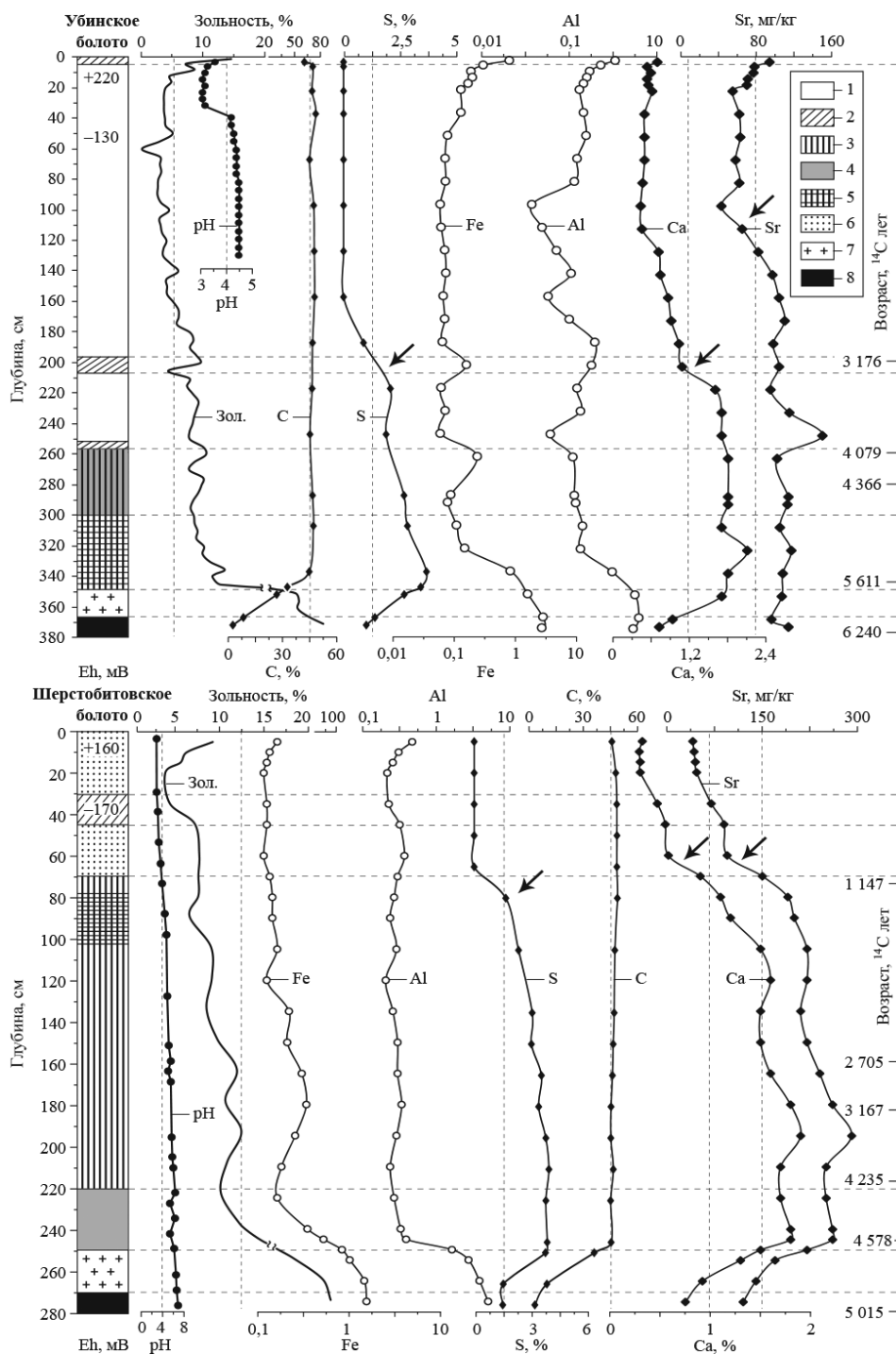


Рис. 1. Геохимическая характеристика разрезов исследованных торфяников

Преобладающие растительные остатки: 1 – *Sphagnum fuscum* (верховой торф), 2 – древесные остатки, 3 – разнотравье, 4 – *S. teres*, 5 – тростник, 6 – *S. magellanicum* (верховой торф); 7 – органо-минеральные отложения, зольность > 50 %, 8 – подстилающие минеральные отложения. Значения для Al и Fe даны в логарифмической шкале

Fig. 1. Geochemical data of the studied peatlands

Predominant plants: 1 – *Sphagnum fuscum* (upper peat), 2 – wood detritus, 3 – grasses, 4 – *S. teres*, 5 – reed, 6 – *S. magellanicum* (upper peat), 7 – organic-mineral deposits, ash content > 50 %, 8 – mineral layer

Мощный слой верхового торфа (0–257 см) образован сфагновым-фускум (*Sphagnum fuscum*) торфом с прослойками пирогенного переходного древесного торфа на поверхности залежи. Нижний слой торфяной залежи (257–347 см) образован различными видами низинных торфов – травяных (остатки рогоза, тростника, осок), древесно-травяных, сфагновых (*Sphagnum teres*). Ниже торфяной залежи (347–367 см) залегают сапропелевидные органо-минеральные отложения озерного генезиса (остатки макрофитов, прибрежно-водных растений, минеральная примесь), которые подстилаются минеральными отложениями (оглееный суглинок). Уровень болотных вод находится на глубине 24 см (рис. 2). Возраст торфяной залежи оценивается в $5,6^{14}\text{C}$ тыс. лет, возраст всего вскрытого разреза в $6,2^{14}\text{C}$ тыс. лет.

На Шерстобитовском болоте разрез торфяника заложен в западной части. В настоящее время здесь представлен березово-сосново-кустарничково-сфагновый фитоценоз. Уровень болотных вод находится на глубине 14 см. Торфяная залежь смешанная, многослойная лесо-топяная, имеет мощность 250 см и состоит из двух слоев (см. рис. 1). Верхний слой (0–70 см) представлен верховым магелланикум-торфом (*Sphagnum magellanicum*) с прослойкой древесного торфа (30–45 см). Нижний слой (70–250 см) мощностью 180 см образован различными видами низинных травяных, древесно-травяных и сфагновых торфов. Ниже торфяной залежи до горизонта 270 см залегают органо-минеральные отложения, которые подстилаются гумусированными минеральными отложениями вплоть до глубины 280 см, а глубже –

светлыми глинами. Возраст торфяной залежи оценивается в $4,5^{14}\text{C}$ тыс. лет, возраст всего вскрытого разреза – в $5,0^{14}\text{C}$ тыс. лет.

Геохимия болотных вод. Ведущую роль в дигенетических преобразованиях торфяных отложений играют болотные воды, основной ионный состав которых представлен в табл. 1. Низкие значения pH болотных вод обусловлены как способностью сфагновых мхов повышать кислотность окружающей их среды, выделяя в воду ионы водорода, так и разложением органических веществ в аэробных условиях, приводящим к поступлению в воду CO_2 , фульвокислот, гуминовых и других органических кислот. Ниже по разрезу деструкция органического вещества идет в анаэробных условиях, приводящих к снижению P_{CO_2} , что на фоне роста зольной компоненты, содержания Ca и HCO_3^- приводит к повышению pH до слабощелочных значений (см. рис. 1). Подщелачивание среды может осуществляться также за счет выделения NH_3 при минерализации микроорганизмами азотосодержащего ОВ, что подтверждает присутствие по всему разрезу торфяников аммонифицирующих бактерий, участвующих в циклах азота (см. табл. 2).

В процессе разложения растительных остатков в болотных водах (в сравнении с дождевой водой) происходит значительное увеличение концентраций растворенного органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$), NH_4^+ , NO_3^- , показателей БПК и ХПК (табл. 1). Высокие содержания этих компонентов указывают на активные процессы биохимического распада и окисления органического вещества.

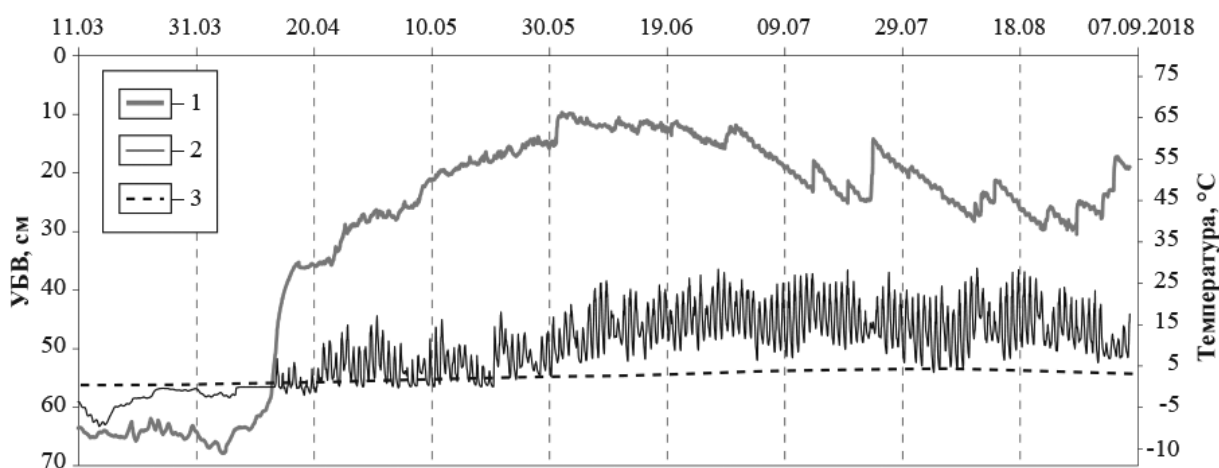


Рис. 2. Распределение температуры воздуха и уровня болотных вод (УБВ) в торфяной залежи Шерстобитовского болота с марта по сентябрь 2018 г.

1 – УБВ, 2 – температура на глубине 0 см, 3 – температура на глубине 240 см

Fig. 2. Distribution of air temperature and bog water level (BWL) in the peat deposit of the Sherstobitovo bog from March to September 2018

1 – BWL, 2 – temperature at a depth of 0 cm, 3 – temperature at a depth of 240 cm

Таблица 1

Основные гидрохимические показатели и содержание основных ионов в дождевых и болотных водах
Убинского горелого и Шерстобитовского болот

Table 1

Major-ion chemistry of rain and bog waters from Ubinskoe and Sherstobitovo bogs

Показатель	Убинский горелый рям		Шерстобитовский рям
	Дождевая вода	Болотная вода	Болотная вода
Минерализация, мг/л	12,5	92,3	84,2
pH	6,54	4,26	3,87
Eh, мВ	+335	+220	+160
Щелочность, мг-экв./л	0,07	0,02	0
O ₂ , мг/л	7,33	4,83	4,66
Окисляемость, мгO ₂ /л	3,76	224	180
БПК ₅ , мгO ₂ /л	0,94	6,78	5,52
ХПК, мгO ₂ /л	8,93	422,0	182,0
C _{орг} , мг/л	3,35	145,75	55,07
HCO ₃ ⁻ , мг/л	4,27	48,92	15,00
SO ₄ ²⁻ , мг/л	0,4	2,6	0,5
Cl ⁻ , мг/л	4,0	15,4	1,4
PO ₄ ³⁻ , мг/л	0,12	0,30	0,46
NO ₃ ⁻ , мг/л	0,21	5,60	9,37
NO ₂ ⁻ , мг/л	0,001	0,020	0,112
NH ₄ ⁺ , мг/л	0,37	5,04	1,37
Ca ²⁺ , мг/л	1,40	12,80	3,50
Mg ²⁺ , мг/л	0,24	4,39	2,25
K ⁺ , мг/л	0,97	2,62	0,62
Na ⁺ , мг/л	1,06	4,76	1,21
Fe, мкг/л	73,6	1405,8	913,9
Mn, мкг/л	7,0	30,6	69,8
Al, мкг/л	50,8	2260,6	673,0
Sr, мкг/л	10,2	263,8	99,0
Cr, мкг/л	2,3	6,5	3,1
Ni, мкг/л	3,7	30,2	15,6

Более высокие показатели ХПК, NH₄⁺ и HCO₃⁻ (а также SO₄²⁻) в болотных водах Убинского Горелого рьяма, по сравнению с Шерстобитовским рьямом, являются отражением более значительных нарушений его развития антропогенными факторами: мелиорацией и пожарами. В настоящее время данное болото вернулось на мезотрофную стадию развития. Исчезли сосна и олиготрофные сфагновые мхи, появились листопадные породы деревьев (береза, осина) и кустарники (ивы), эвтрофные осоки, злаки и гипновые мхи. Поэтому в Убинское болото ежегодно поступает больше опада, подверженного процессам разложения, что, соответственно, дает и большее поступление органического вещества. На этом болоте более интенсивному разложению опада и торфа (степень разложения верхнего 30-ти см слоя его залежи — 7 % против 5 % на Шерстобитовском рьяме) способствуют: примыкающее к рьяму озеро и значительное дренирующее влияние более развитой мелиоративной системы, особенно сильное в кратковременные аридные периоды. Все это приводит к повышению значений ХПК, содержания аммонийного азота, сульфат-иона и т.д.

Разрушение ряда минералов, а также фильтрация болотных вод через массу растительных остатков приводят к повышению в болотных водах концентраций Al, Fe, Mn, Ni, Cr, Sr (см. табл. 1). Органическое вещество играет большую роль в разрушении структур алюмосиликатных минералов и выносе алюминия согласно [Helmer, Urban, Eisenreich, 1990]. В условиях повышенной кислотности торфяных залежей Al становится подвижным и способен легко переходить в состав болотных вод из минеральной компоненты торфа. Рост концентраций Mn в болотных водах, в сравнении с дождевой водой, связан с образованием комплексных соединений Mn с органическим веществом гуминового типа согласно [Boquete et al., 2011; Шварцев и др., 2012], что влияет на накопление Mn²⁺ в болотных водах. Увеличение концентраций Al, Fe, Mn, Ni, Cr, Sr, Ca, Mg, P, S и других элементов в составе болотных вод приводит к формированию ряда аутигенных минералов, таких как гётит, вивианит, пирит, сидерит, кальцит, ангидрит, каолинит, а также осаждению аморфного Si, образованию самородного Ni и интерметаллидов Ni-Cr (рис. 3).

Минералы железа. При всей совокупности находящихся в торфяниках химических компонентов, в первую очередь, образуются фосфаты железа, поскольку произведение растворимости для вивианита ниже произведения растворимости для сидерита или ферригидрита. Источниками фосфора для образования фосфатов железа в исследованных верховых болотах могут быть два пути: 1) разложение растительных остатков в ходе торфообразования и инфильтрация растворов, богатых фосфором, из верхнего жизнедеятельного горизонта вглубь торфяника; 2) поступление фосфора с грунтовыми водами из подстилающих торфяник минеральных грунтов (глинистые отложения). Количество вивианита в торфе определяется главным образом фосфатным ионом, а не ионом железа, который будет находиться в избытке. Поэтому довольно низкое содержание PO_4^{3-} в болотных водах исследованных торфяников на уровне 0,30–0,46 мг/л, немногим выше, чем в дождевых водах (0,12 мг/л), питающих болота, не способствует активному процессу образования вивианита. Редкие находки фосфатов железа встречаются в виде оолитов размером 1–2 мкм, которые образуют плотные скопления размерностью до 20 мкм, погруженные в органическое вещество торфа.

В процессе осаждения фосфатов железа несомненна роль микроорганизмов, особенно в извлечении фосфора из оторфованных растительных остатков и переводе его в реакционноспособное состоя-

ние. Фосфатмобилизирующие микроорганизмы, которые встречаются по всему разрезу торфяников (табл. 2), участвуют в минерализации фосфора, входящего в состав органических и минеральных веществ и способны переводить его в растворимые формы в виде фосфат-анионов согласно [Lambers, Chapin, Pons, 2008].

Сидерит является одним из типичных новообразованных минералов современных торфяников [Савичев и др., 2019]. Так, по разрезу Убинского торфяника сидерит залегает глубже 1 м (ниже обнаруженного вивианита): по данным СЭМ – с глубины 120 см, по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии – с глубины 180–220 см (см. рис. 4). В материале торфа сидерит встречается в виде псевдоморфоз по растительным остаткам размерностью до 20–30 мкм. Условия образования и нахождения сидерита в современных торфяниках довольно сложны, так как вся минеральная система находится в неустойчивом состоянии (особенно верхние интервалы торфа). Образование твердой сидеритовой фазы возможно при частичной потере CO_2 в более глубоких интервалах торфа за счет, например, разрушения бикарбонатного иона железа вследствие падения P_{CO_2} ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). По-видимому, образование сидерита происходит преимущественно в летний период. Летом значительно усиливается процесс окисления ОВ в верхних горизонтах торфяника.

Таблица 2
Распределение различных физиологических групп микроорганизмов по разрезам исследованных торфяников верховых болот Барабинской лесостепи (юг Западной Сибири)

Table 2
Distribution patterns of microbial groups in Ubinskoe and Sherstobitovo peat (south of Western Siberia)

Глубина, см	ОЧМ	ОМ	АМБ	НБ	ДНБ	ФМБ	Fe-ОХ	Mn-ОХ
	кл/г×10 ⁷	КОЕ/г×10 ³		кл/г×10 ³		КОЕ/г×10 ³		
Убинский торфяник								
0–2	43,0	36500	1000	0	500	46,4	7,00	0,7
100–102	14,2	1680	2110	0,01	600	30,5	0,09	0
260–262	9,1	2030	1990	0,01	250	40,0	0	0
300–302	7,8	830	40	0	600	16,4	0	0
345–347	6,7	152	188	0,01	100	0,9	0,01	0
Шерстобитовский торфяник								
0–2	138,1	900	2490	12,5	2700	16,5	1,96	0,6
100–102	77,1	45	17	0	250	15,5	0	0
200–202	68,2	640	396	0,01	250	1,5	0	0
290–292	11,0	38	98	0	60	6,8	0	0

Примечание. ОЧМ – общая численность микроорганизмов, ОМ – органотрофные микроорганизмы, АМБ – аммонифицирующие микроорганизмы, НБ – нитрификаторы, ДНБ – денитрификаторы, ФМБ – фосфатмобилизирующие бактерии, Fe-ОХ – железоокисляющие, Mn-ОХ – марганец-окисляющие микроорганизмы. КОЕ/г – колониеобразующие единицы на грамм, кл/г – клеток на грамм. Сульфатредуцирующие бактерии не обнаружены ни в одной пробе.

Note. TC – total count; OB – organotrophic bacteria; AMB – ammonifying bacteria; NB – nitrifying bacteria; DNB – denitrifying bacteria; PMB – phosphate-mobilizing bacteria; Fe-Ox – iron oxidizing bacteria; Mn-Ox – manganese oxidizing bacteria; CFU/g – colony-forming units per 1 g of material; cells/g – number of cells per 1 g of material. No sulfate-reducing bacteria were found in any sample.

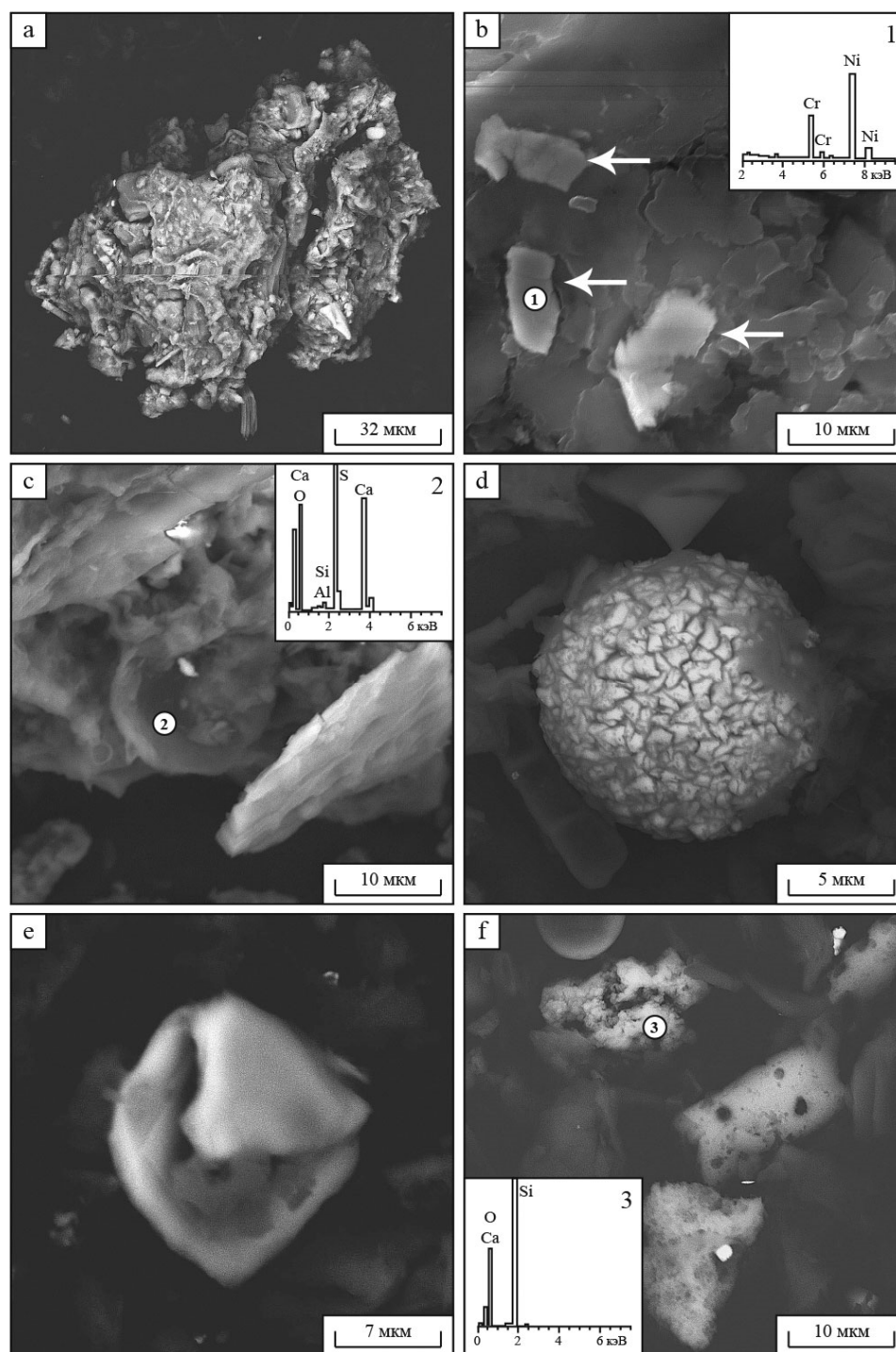


Рис. 3. Микрофотографии аутигенных минералов в разрезах исследованных торфяников

Убинское горелое болото: **а** – частица кальцита, смешанная с алюмосиликатами, с глубины 20 см; **б** – микрочастицы интерметаллидов Cr-Ni с глубины 20 см и ее энергодисперсионный спектр; **с** – ангидрит в материале торфа с глубины 290 см и его энергодисперсионный спектр; **д** – фрамбоидальный пирит в органическом матриксе с глубины 290 см. Шерстобитовское болото: **е** – новообразованный глинистый минерал (каолинит-?) с глубины 180 см: Al_2O_3 – 38,4 %, SiO_2 – 48,6 %; **ф** – аморфный кремнезем в органическом матриксе с глубины 180 см и его энергодисперсионный спектр. Электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

Fig. 3. Photomicrographs of authigenic minerals found in Ubinskoe and Sherstobitovo peat

a – calcite particle mixed with aluminosilicates, core depth 20 cm, Ubinskoe bog; **b** – micrometer intermetallic Cr-Ni particles and an EDS spectrum of one particle (1), core depth 20 cm, Ubinskoe bog; **c** – anhydrite and its EDS spectrum, core depth 290 cm, Ubinskoe bog; **d** – framboidal pyrite, Sherstobitovo bog; **e** – newly formed clay mineral (kaolinite?) from core depth 180 cm, Sherstobitovo bog, composed of 38,4 % Al_2O_3 and 48,6 % SiO_2 ; **f** – amorphous silica and its EDS spectrum, with an Fe-bearing silica algal cyst nearby (arrow), core depth 180 cm, Sherstobitovo bog. Images are obtained on a TESCAN MIRA 3 LMU scanning electron microscope

Увеличение концентрации ионов водорода, даже при сохранении неизменным окислительно-восстановительного потенциала, смещает минеральную систему в сторону образования сидерита. Последнее подтверждается рядом исследований [Лукашев и др., 1971] и диаграммами полей устойчивости

сидерита в водном растворе [Garrels, Christ, 1965]. В зимний период вполне возможно частичное растворение сидерита в верхних горизонтах торфа, когда окисление ОВ сведено к минимуму, а болотные воды несколько обогащены растворенным кислородом и могут иметь более высокие значения pH.

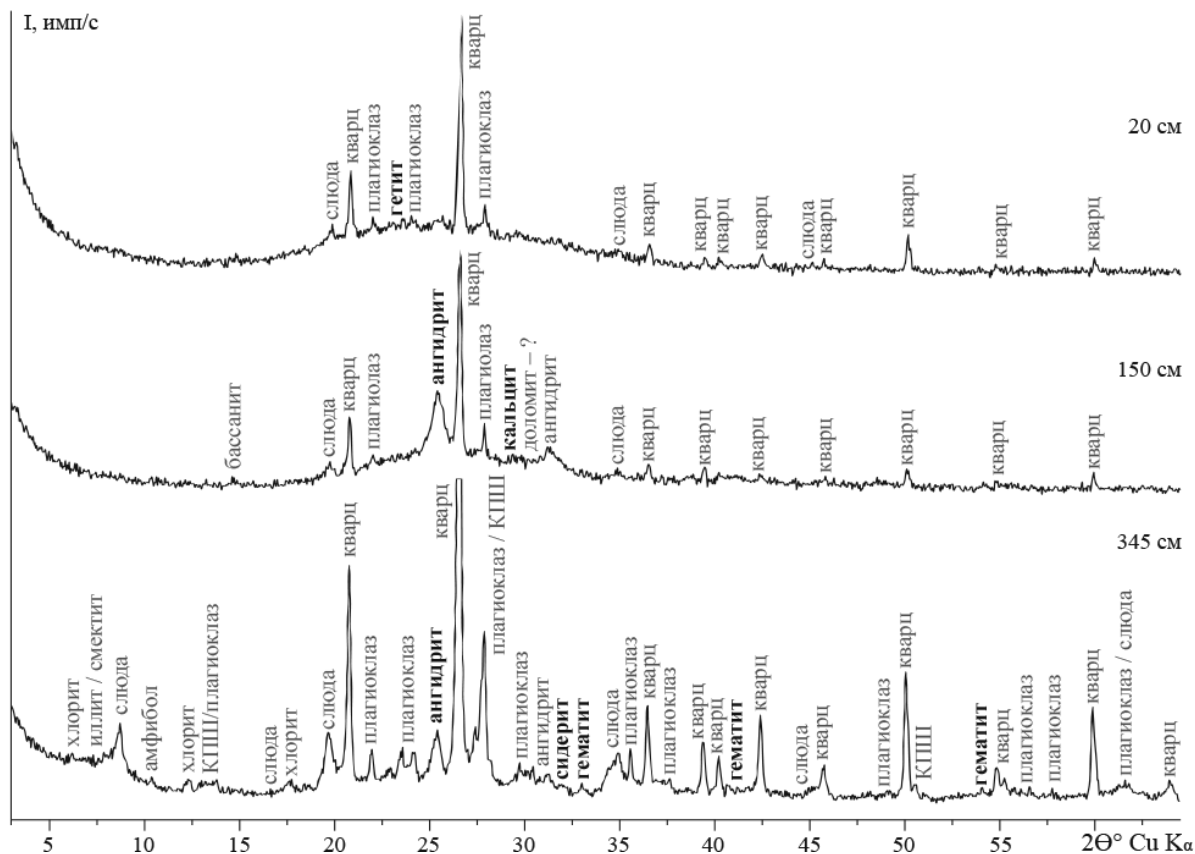


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные спектры разных интервалов Убинского торфяника

Fig. 4. Distribution of mineral species (XRD data) in different core depth intervals of Ubinskoe peat

В исследованных торфяниках также обнаружены сульфиды железа (см. рис. 3, *d*), представленные пиритом (FeS_2). Пирит в материале торфа встречается как в виде отдельных микрозерен, так и в виде фрамбоидов размерностью 6–20 мкм и имеет, несомненно, диагенетическую природу. Составляющие фрамбоиды микрокристаллы размерами 0,5–1 мкм имеют кубический и кубооктаэдрический габитус. Максимальные скопления фрамбоидального пирита характерны для нижних интервалов Убинского торфяника. Фрамбоиды пирита образовались на ранних стадиях диагенеза путем кристаллизации бесформенных сульфидов Fe под воздействием H_2S в процессе бактериальной сульфатредукции.

Активная деятельность аэробных микроорганизмов формирует восстановительные условия по разрезу торфяной залежи. В верхнем слое (0–25 см)

Убинского и Шерстобитовского торфяников поддерживаются окислительные условия со значениями Eh равными +220 и +160 мВ соответственно. Ниже по профилю (25–50 см) отмечается снижение значений Eh = –130 мВ для Убинского и Eh = –170 мВ для Шерстобитовского торфяников. Согласно [Хахинов и др., 2012], при таких низких значениях Eh в восстановительной среде торфяников должны присутствовать анаэробные микроорганизмы, в том числе сульфатредуцирующие бактерии (СРБ). Но во всех образцах торфа из разрезов Убинского и Шерстобитовского торфяников, исследованных микробиологическими методами, сульфатредуцирующие бактерии обнаружены не были. Однако на деятельность СРБ в интервалах низинного торфа обоих болот косвенно указывают фрамбоиды и отдельные кристаллы пирита, обнаруженные методом СЭМ. По-

видимому, низинный тип торфа в историческом прошлом был благоприятной средой для развития сульфатредуцирующих бактерий. Авторы предполагают, что на более поздней стадии формирования верховых торфов Убинского и Шерстобитовского болот развития СРБ не происходит, либо их численность незначительна. Помимо аутигенных сульфидов железа, о деятельности микроорганизмов, участвующих в восстановлении SO_4^{2-} до H_2S , может свидетельствовать резкое увеличение в нижних интервалах торфяников содержаний S (см. рис. 1), связанное как с образованием пирита, так и с процессом осернения органического вещества в диагенезе [Юдович, Кетрис, 2011].

В разрезах торфяных залежей гётит-гидрогётитовое ожелезнение связано главным образом с самым верхним горизонтом (0–5 см) (см. рис. 4), входящим в зону сезонного колебания уровня болотных вод: 24–68 см от поверхности (см. рис. 2). Источником реакционноспособного железа для формирования гётита являются более глубокие горизонты торфяника, содержащие прослой сидеритового состава (рис. 4). Находящийся с сидеритом в равновесном растворе ферробикарбонат $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ в засушливый сезон года может подниматься за счет капиллярных сил к поверхности, где гидролизует с выпадением твердой фазы $\text{Fe}(\text{OH})_2$, которая быстро окисляется до ферригидритов, трансформируясь в гётит согласно [Fischer, Schwertmann, 1975]. Согласно [Лукашев и др., 1971], агрегаты гётит-гидрогётитового состава могут возникать и при глубоком окислении железистых фосфатов, при контакте их с атмосферным воздухом при значительном дренаже торфяника. Несомненно, в процессе окисления восстановленных форм железа велика роль железоокисляющих бактерий (Fe-OX), обнаруженных в самых верхних горизонтах исследованных торфяников (см. табл. 1). Данная группа микроорганизмов участвует в процессах окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} из растворенных соединений железа при участии кислорода. Поэтому увеличение концентраций Fe в верхних интервалах торфяников (рис. 1) может косвенно указывать на окисление восстановленных форм Fe, поступающих с болотными водами из нижних горизонтов торфа с восстановительной обстановкой.

Таким образом, по неустойчивости системы процесс формирования минералов железа в современных верховых болотах близок к начальным стадиям диагенеза. А сидерит, вивианит, гётит – это члены одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через режим кислорода (изменение Eh), углекислого газа и водородного показателя (изменение pH) в болотных водах. О неза-

вершенности процессов минералообразования в торфяниках свидетельствуют такие факты, как гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов (за исключением пирита).

Еще одним распространенным минералом Fe в торфе исследованных болот является гематит (см. рис. 4). Гематит встречается как отдельно, так и совместно с гётитом. Согласно [Fischer, Schwertmann, 1975], гематит образуется в результате «внутренней дегидратации» агрегированного аморфного гидроксида Fe (III) (предположительно, ферригидрита) в обводненных условиях при pH 6–7 и температуре от 70° С (оптимальная температура образования в лабораторных условиях – 240° С) в присутствии оксалата (иногда без него). То есть образованию гематита благоприятствует повышение температуры и рост концентраций аморфного гидроксида Fe (III), а молекула оксалата может выступать в качестве матрицы для зарождения микрочастиц гематита. Согласно [Лукашев и др., 1971], гематиту свойственна сезонная цикличность и связь с пожарами на ожелезненных торфяниках. В исследованных нами болотах гематит встречается преимущественно в интервалах торфяников, затронутых палеопожарами, в торфе этих интервалов обнаружено большое количество угольков.

Минералы кальция. Обычно карбонаты, поступающие на поверхность болот в составе глинистых минералов атмосферной пыли, практически полностью растворяются в верхних интервалах торфяников в кислой среде. Выпадению твердой фазы CaCO_3 препятствует определенная замкнутость системы, высокая кислотность болотной воды и постоянная генерация карбонатных ионов [Шварцев и др., 2012]. Осаждение кальцита также затруднено высоким содержанием в болотных водах гумусовых веществ согласно [Шварцев и др., 2012].

Однако в верхнем интервале Убинского торфяника, по данным рентгеновской дифрактометрии и СЭМ, были обнаружены следы аутигенного кальцита (рис. 3, а; 4). Возможно, образование CaCO_3 связано с падением уровня болотных вод на этих этапах формирования торфяной залежи, когда в еще влажном торфе минерализация болотных вод могла резко возрасти, а образующийся при деструкции органического вещества CO_2 легко переходил в атмосферу. В верхнем интервале торфяника происходило увеличение водородного показателя ($\text{pH} > 7$), что приводило к смещению карбонатного равновесия и выпадению кальцита, вероятно, при участии микроорганизмов. Наше предположение не противоречит данным в публикации [Савичев и др., 2019], где показано влияние микроорганизмов на увеличение значений pH по глубине торфяника и образование

карбонатов Ca в интервалах с анаэробными (восстановительными) условиями. В целом распределение Ca определенным образом дифференцировано по разрезам торфяников: верхний горизонт, представленный главным образом слаборазложившимися сфагновыми торфами, несколько обеднен кальцием (0,30–0,58 %) в отличие от основной залежи, где содержания Ca намного выше (1,04–1,37 %) (см. рис. 1). Рост содержания Ca (а вместе с ним и Sr) в более глубоких слоях (низинный торф) косвенно указывает на изменение водного режима и обводненности болот на ранних этапах их развития в голоцене.

В материале торфа также обнаружен ангидрит (CaSO_4). В торфянике Шерстобитовского болота ангидрит встречается только в верхнем (0–20 см) интервале торфа (рис. 3, c). В торфянике Убинского болота ангидрит встречается довольно часто по глубине разреза, особенно много его в интервале 280–290 см (4366 ± 65 лет ^{14}C) (см. рис. 4). Присутствие ангидрита в торфе Убинского болота мы связываем с последствиями палеопожаров, тем более, что в этих же интервалах обнаружены следы гематита, который (как уже говорилось выше) связан с пожарами на ожелезненных торфяниках. В пользу версии образования ангидрита в результате палеопожаров свидетельствует и отсутствие гипса в этих интервалах торфа, который образуется при более низких температурах ($< 48,3^\circ\text{C}$) согласно [Бахтин, Кольчугин, Ескин, 2012] в результате осушения торфов при окислении сульфидной и органической серы.

Глинистые минералы и кремний. В поверхностном активном слое торфяников (зоне жизнедеятельности болотных растений) уменьшается относительное содержание таких минералов, как монтмориллонит, хлорит, биотит, и происходит формирование более устойчивого в этих условиях каолинита, явно имеющего диагенетическую природу (рис. 3, e). Образование каолинита всегда обусловлено повышенной кислотностью среды.

В процессе диагенеза в более глубоких горизонтах торфяников происходит образование аморфного кремнезема (рис. 3, f). Это явление связано, по-видимому, с перемещением кремния из более глубоких интервалов торфа с более щелочной реакцией среды (где он становится подвижен) в вышележащие слои с кислой реакцией. Повышение значений pH в глубоких интервалах торфа, как уже говорилось выше, может создаваться за счет выделения NH_3 при минерализации микроорганизмами азотосодержащего ОВ. Однако в самых верхних интервалах торфяников с довольно низкими значениями pH (3,9–4,3) состояние устойчивого пересыщения, по-видимому, не достигается и образование коллоидного осадка Si здесь не происходит.

Таким образом, при минерализации органических остатков растений и разрушении глинистых частиц болотные воды глубоких интервалов торфа могут обогащаться кремнеземом, в результате чего возможно новообразование простых окислов кремния (рис. 3, f). Поскольку чисто химический процесс в данном случае малоэффективен, основная роль в преобразовании кремнезема принадлежит органическому веществу торфа и деятельности живых организмов (растений, бактерий и т.д.). Способностью концентрировать кремний в тканях обладают многие наземные растения, в частности злаки, хвощи и осоки согласно [Лукашев и др., 1971]. Поэтому можно предположить, что в средних интервалах исследованных торфяников будет уменьшаться содержание кварца за счет увеличения других форм кремнезема – аморфной, органо-минеральной, коллоидной, что подтверждается данными СЭМ.

Самородные металлы и интерметаллиды. В болотных водах с низкими значениями водородного показателя (pH) и окислительно-восстановительного потенциала (Eh) подвижно большинство металлов. По данным СЭМ, в торфе Убинского болота обнаружены наночастицы самородного Ni и интерметаллиды Ni-Cr (рис. 3, b). Образование самородных форм металлов (Pb, Cu, Zn, Fe, Ni, Cr, W, Al) и интерметаллидов (Ag-Sn, Ag-Cu, Au-Ag, Au-Cu) выявлено в бурых углях согласно данным [Рождествина, Сорокин, 2010]. Новообразованные наночастицы самородного Ni и интерметаллидов Ni-Cr в торфе Убинского болота являются либо агрегатами хлопьевидных частиц, имеющих неплотную структуру, либо сгустками различной степени уплотнения. Аморфная форма микрочастиц Ni, Ni-Cr и их ассоциация с растительными остатками торфа свидетельствуют в пользу их аутигенного происхождения. В работе [Рождествина, Сорокин, 2010] наночастицы благородных, редких и редкоземельных элементов (Pd, Pt, Pb, Ag, Au и т.д.) со схожей структурной организацией минералов на микроуровне были охарактеризованы как аутигенные. Формами поступления Ni, Cr в верховые торфяники могут быть либо минеральные частицы, приносимые атмосферным переносом с пылью, либо ионы, поступающие с подземными и поверхностными водами. Для верховых торфов, по-видимому, основной формой поступления минеральных частиц все же является атмосферный перенос. Металлы в составе гуминовых и фульвокислот органического вещества могут вовлекаться в процессы дальнейшей трансформации и локализации по разрезам торфяников.

Наряду с самородным Ni и интерметаллидами Ni-Cr в торфе Убинского горелого и Шерстобитовского рямов по всему разрезу обнаружены частицы само-

родного Au и Ag, а также ассоциации золота и серебра, которые представляют собой интерметаллиды Au-Ag, Au-Zn, Ag-Zn, Ag-Cu (рис. 5). Данные эмиссионного спектрального анализа показали, что в торфе Ag и Au присутствует в основном в самородной форме (86–100 %) размерностью частиц от 200 до 695 нм. При этом самый крупный размер частиц имеет золото: 630–695 нм. В количественном отношении частицы Ag существенно доминируют над Au-содержащими частицами: 40–165 против 4–45. Ассоциации золота и серебра с медью и цинком обнаружены в единичных количествах (1–16 частиц). Больше всего обнаружено частиц Ag-Cu.

На настоящий момент существуют две точки зрения относительно того, как образуются наночастицы благородных металлов: 1) наночастицы формируются за пределами растения в сильных восстановительных условиях среды [Ильенко, 2013]; 2) растворенные металлы (ионы или комплексы)

транспортируются в растения через корни, затем восстанавливаются и образуют наночастицы металлов. Например, ионы серебра из окружающей среды могут диффундировать в клеточную оболочку растения, где они восстанавливаются с образованием наночастиц Ag под влиянием органических компонентов мембраны, например, полисахаридов, которые будут служить восстановителями [Бобров и др., 2011]. Затем наночастицы Ag могут агрегироваться в более крупные образования.

Заключение

Полученные результаты показывают роль биогенного минералообразования в болотных системах, 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.

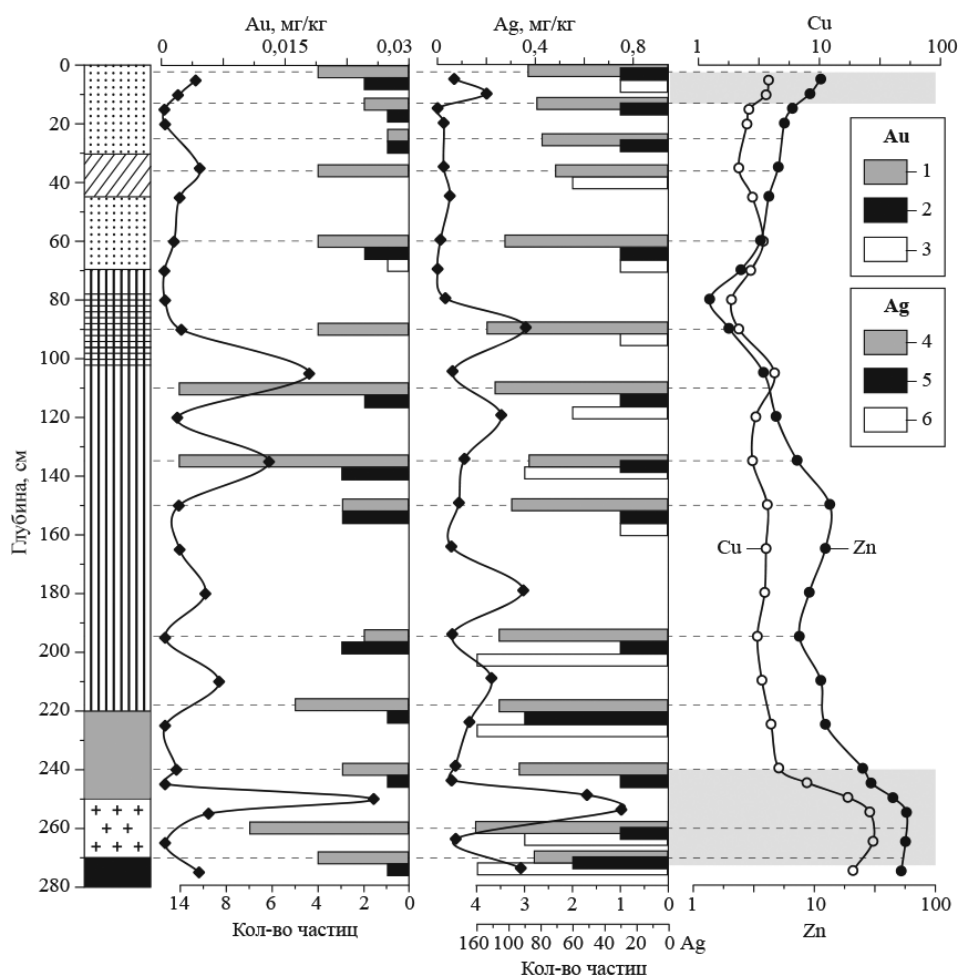


Рис. 5. Минеральные формы Au и Ag в пробах торфа Шерстобитовского рья

Значения Au и Ag даны в мг/кг, Cu и Zn — логарифмическая шкала. 1 — Au, 2 — Au-Ag, 3 — Au-Zn, 4 — Ag, 5 — Ag-Cu, 6 — Ag-Zn. Количество частиц дано в стандартной навеске торфа 150 мг

Fig. 5. Mineral forms of Au and Ag in peat samples from Sherstobitovo bog

Au and Ag are given in ppm, Cu and Zn are on a logarithmic scale. 1 — Au, 2 — Au-Ag, 3 — Au-Zn, 4 — Ag, 5 — Ag-Cu, 6 — Ag-Zn. The number of particles in a standard sample of peat 150 mg

В исследованных торфяниках функционируют два комплексных геохимических барьера, способствующих формированию аутигенных минералов и накоплению/ рассеиванию ряда химических элементов: 1) окислительный, расположенный в верхнем интервале; 2) карбонатный, восстановительный и сульфидный, расположенный в среднем и нижнем интервале торфа. На первом геохимическом барьере в процессе активной деструкции ОВ в аэробных условиях формируются кислые условия среды, в которых становятся подвижны Fe, Al, Ni, Mn, образуются гётит, аутигенные минералы Si, каолинит и интерметаллиды Ni-Cr. На втором геохимическом барьере значения pH сменяются на щелочные, а окислительные условия сменяются восстановительными, что приводит к накоплению в торфе Ca, Sr и миграции Si, происходит формирование пирита, сидерита, вивианита, кальцита.

мируются кислые условия среды, в которых становятся подвижны Fe, Al, Ni, Mn, образуются гётит, аутигенные минералы Si, каолинит и интерметаллиды Ni-Cr. На втором геохимическом барьере значения pH сменяются на щелочные, а окислительные условия сменяются восстановительными, что приводит к накоплению в торфе Ca, Sr и миграции Si, происходит формирование пирита, сидерита, вивианита, кальцита.

Список источников

- Архипов В.С., Бернатонис В.К.** Распределение кальция и железа в вертикальном профиле торфяных залежей таежной зоны Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. 2013. № 323 (1). С. 173–178.
- Бобров В.А., Богущ А.А., Леонова Г.А., Краснобаев В.А., Аношин Г.Н.** Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439, № 6. С. 784–788.
- Бахтин А.И., Кольчугин А.Н., Ескин А.А.** Геохимические особенности осаждения и устойчивости сульфатов кальция в природе // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. 2012. № 154 (4). С. 55–60.
- ГОСТ Р 57162-2016.** Вода. Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. М.: Стандартинформ. 2016. 19 с.
- Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Куценогий К.П., Онучин А.А., Переседов В.Ф.** Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи // Почвоведение. 2003. № 5. С. 557–567.
- Заякина С.Б., Аношин Г.Н.** Дуговой двухструйный плазматрон для анализа геологических проб // Химический анализ в геологии / науч. ред. Г.Н. Аношин; Рос. Акад. наук, Сибирское отделение, Ин-т геологии и минералогии им. В.С. Соболева. Новосибирск: Гео, 2016. С. 379–402.
- Ильенок С.С.** Самородные элементы в углях и золах углей Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323, № 1. С. 65–71.
- Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л., Хомич А.А., Генералова В.А.** Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск: Наука и техника, 1971. 284 с.
- 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.
- Наумов А.В., Косых Н.П., Паршина Е.К., Артымук С.Ю.** Верховые болота лесостепной зоны, их состояние и мониторинг // Сибирский экологический журнал. 2009. № 16 (2). С. 261–259.
- Орлова Л.А., Волкова В.С.** Голоцен Барабы (стратиграфия и радиоуглеродная хронология). Новосибирск: Наука, 1990. 125 с.
- ПНД Ф 14.1:2.96–97.** Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом. Ростов н/Д: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 2004. 19 с.
- ПНД Ф 14.1:2.159–2000.** Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом. М.: ФГУ «ФЦАО», 2005. 11 с.
- Прейс Ю.И.** Динамика гляциально-озерного комплекса Иксинского болота (Западная Сибирь) как отклик на изменения климата второй половины голоцена // География и природные ресурсы. 2016. № 2. С. 94–103.
- РД 52.24.493–2006.** Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. Ростов н/Д: Гидрохимический институт, 2006. 37 с.
- Рождествина В.И., Сорокин А.П.** Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Еркевецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. 2010. № 29 (6). С. 26–38.
- Савичев О.Г., Шмаков А.В.** Вертикальная зональность и внутригодовые изменения химического состава вод Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. 2012. № 320 (1). С. 156–172.
- Савичев О.Г., Наливайко Н.Г., Рудмин М.А., Мазуров А.К.** Микробиологические условия распределения химических элементов по глубине торфяной залежи в экосистемах восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. 2019. № 330 (9). С. 184–194.
- Савченко Н.В.** Озера южных равнин Западной Сибири. Новосибирск, 1997. 300 с.
- Симонова В.И.** Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 212 с.
- Степанова В.А., Волкова И.И.** Особенности генезиса Николаевского яма в лесостепи Западной Сибири // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2017. № 40. С. 202–223.
- Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н.** Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // Журнал аналитической химии. 2008. № 63 (11). С. 1197–1210.
- Хахинов В.В., Намсараев Б.Б., Доржиева Г.С.-С., Бурюхаев С.П.** Гидрохимическая и микробиологическая характеристики болотных экосистем перешейка полуострова Святой Нос (озеро Байкал) // География и природные ресурсы. 2012. № 4. С. 65–71.

- Хотинский Н.А.** О положении границы между лесом и степью в Западной Сибири в эпохи среднего и позднего голоцена // Почвоведение. 1970. № 6. С. 40–47.
- Шварцев С.Л., Серебrenникова О.В., Здвижков М.А., Савичев О.Г., Наймушина О.С.** Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области) // Геохимия. 2012. № 4. С. 403–417.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар : Геопринт, 2011. 742 с.
- Boquete M.T., Fernández J.A., Aboal J.R., Carballeira A.** Are terrestrial mosses good biomonitors of atmospheric deposition of Mn? // Atmos. Environ. 2011. No. 45. P. 2704–2710.
- Fischer W.R., Schwertmann U.** The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide // Clays and Clay Mineralogy. 1975. No. 23. P. 33–37.
- Garrels R.M., Christ C.L.** Solutions, minerals, and equilibria. New York : Harper & Row, 1965. 450 p.
- Gorham E., Janssens J.A.** The distribution and accumulation of chemical elements in five peat cores from the mid-continent to the eastern coast of North America // Wetlands. 2005. No. 25 (2). P. 259–278.
- Helmer E.H., Urban N.R., Eisenreich S.J.** Aluminum geochemistry in peatland waters // Biogeochemistry. 1990. No. 9 (3). P. 247–276.
- Kempton H., Krachler M., Shotyk W., Zaccone C.** Major and trace elements in Sphagnum moss from four southern German bogs, and comparison with available moss monitoring data // Ecological Indicators. 2017. No. 78. P. 19–25.
- Khazin L.B., Khazina I.V., Krivonogov S.K., Kuzmin Ya.V., Prokopenko A.A., Yi S., Burr G.S.** Holocene climate changes in southern West Siberia based on ostracod analysis // Russian Geology and Geophysics. 2016. No. 57 (4). P. 574–585.
- Lambers H., Chapin F.S., Pons T.L.** Plant Physiological Ecology. Second Edition. Springer, 2008. 540 p.
- Malawska M., Wilkomirski B.** Geochemistry and geochemical differentiation on major elements in selected peat bog profiles (south-east of Poland) // Soil Sci. Plant Nutr. 2004. No. 50 (6). P. 925–930.
- Preis Yu.I., Krutikov V.A., Polischuk V.Yu.** Consistency of Iksinskoe bog dynamics with extreme the Holocene climate events // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2020. V. 611. P. 012027. doi: 10.1088/1755-1315/611/1/012027.
- Savichev O.G.** Distribution of inorganic pollutants over the depth of upper peat deposit // Contemporary Problems of Ecology. 2015. No. 8 (1). P. 118–124.
- Shotyk W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cheburkin A.K., Gloor M., Reese S.** Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 ¹⁴C yr BP // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. No. 65 (14). P. 2337–2360.
- Steinmann P., Shotyk W.** Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland) // Chemical Geology. 1997. No. 138. P. 25–53.
- Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K.** Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage // Applied Geochemistry. 2015. No. 53. P. 53–70.

References

- Arkhipov V.S., Bernatonis V.K. *Raspredelenie kal'tsiya i zheleza v vertikal'nom profile torfyanykh zalezhey taizhnoy zony Zapadnoy Sibiri* [Distribution of calcium and iron in the vertical profile of peat deposits in the taiga zone of West Siberia. Bull.] // Tomsk. Polytechnical University. 2013. No. 323 (1). pp. 173–178. In Russian.
- Bobrov, V.A., Bogush A.A., Leonova G.A., Krasnobaev V.A., Anoshin G.N. Anomalous concentrations of zinc and copper in highmoor peat bog, southeast coast of Lake Baikal // Doklady Earth Science. 2011. No. 439 (2). pp. 1152–1156.
- Bakhtin A.I., Kolchugin A.N., Eskin A.A. *Geokhimicheskie osobennosti osazhdeniya i ustoychivosti sulfatov kal'tsiya v prirode* [Geochemistry of deposition and stability of calcium sulfates in nature. Transactions, Kazan University] // Natural Science Series. 2012. No. 154 (4). pp. 55–60. In Russian
- GOST R 57162-2016. *Voda. Opredeleniye soderzhaniya elementov metodom atomno-absorbtsionnoy spektrometrii s elektrotermicheskoy atomizatsiyey* [State Standard. Working Document GOST R 57162-2016. Water. Determination of Element Content by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry]. Moscow. Standardinform, 2016. 16 p. In Russian
- Efremova T.T., Efremov S.P., Kutsenogiy K.P., Onuchin A.A., Peresedov, V.F. Biogeochemistry of Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, and U in a low moor peat deposit of the Ob'-Tom' interfluvium // Eurasian Soil Science. 2003. No. 36 (5). pp. 501–510.
- Zayakina S.B., Anoshin G.N. Arc double-jet plasmatron for the analysis of geological samples // Chemical analysis in geology / scientific. ed. G.N. Anoshin; Institute of Geology and Mineralogy named after V.S. Sobolev. Novosibirsk, Academic publishing house "Geo", 2016. pp. 379–402. In Russian
- Ilienok S.S. Native Elements in Coals and Coal Ashes of the Azeisky Deposit of the Irkutsk Coal Basin // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. 2013. No. 323 (1). pp. 65–71. In Russian
- Lukashev K.I., Kovalev V.A., Zhukhovitskaya A.L., Khomich A.A., Generalova V.A. *Geokhimiya ozerno-bolotnogo litogeneza* [Geochemistry of Limnic and Peatland Lithogenesis]. Minsk: Nauka i Tekhnika, 1971. 284 p. In Russian
- Namsaraev B.B., Zemskaya T.I. *Mikrobiologicheskie protsessy krugovorota ugleroda v donnykh osadkakh ozera Baykal* [Microbiological Processes of Carbon Cycle in the Bottom Sediments of Lake Baikal]. Novosibirsk, GEO, 2000. 154 p. In Russian
- Naumov A.V., Kosykh N.P., Parshina E.K., Artymuk S.Yu. Raised bogs of the forest-steppe zone, their state and monitoring // Contemporary Problems of Ecology. 2009. No. 2 (6). pp. 671–677.
- Orlova L.A., Volkova V.S. *Golotsen Baraby (stratigrafiya i radiouglerodnaya khronologiya)* [Holocene Stratigraphy and Radiocarbon Chronology of the Baraba Steppe]. Novosibirsk, Nauka, 1990. 125 p. In Russian
- PND F 14.1.2.96–97. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii khloridov v probakh prirodnykh i ochishchennykh stochnykh vod argentometricheskimi metodami* [Conservation Norms and Regulations. Working Document PND F 14.1.2.3.96–97, 2004. Methods for Argentometric Measurements of Chloride Concentrations in Samples of Natural and Treated Waste Waters], Moscow. 2004. 19 p. In Russian.

PND F 14.1:2.159–2000. *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii sul'fat-ionov v probakh prirodnykh i stochnykh vod turbidimetricheskim metodom* [Conservation Norms and Regulations. Working Document PND F 14.1 2 159, 2000. Methods for Turbidimetric Measurements of Sulfate-Ion Concentrations in Samples of Natural and Treated Waste Waters], Moscow. 2005. 11 p. In Russian

Preis Yu.I. Dynamics of the ridge-lake complex of the Iksinsky bog (Western Siberia) as a response to climate changes in the second half of the Holocene // *Geography and natural resources*. 2016. No. 2. pp. 94–103. In Russian

RD 52.24.493–2006. *Massovaya kontsentratsiya gidrokarbonatov i velichina shchelochnosti poverkhnostnykh vod sushi i ochishchennykh stochnykh vod. Metodika vypolneniya izmereniy titrimetricheskim metodom* [Regulatory Document. Working document RD 52 24 493 2006. Mass Concentration of Bicarbonates and Alkalinity of Terrestrial Surface Waters and Treated Waste Waters. Titration Methods]. Rostov on Don. 2006. 37 p. In Russian

Rozhdestvina V.I., Sorokin A.P. First finds of native palladium, platinum, gold, and silver in brown coals of the Erkovets field (upper Amur region) // *Russian Journal of Pacific Geology*. 2010. No. 4 (6). pp. 483–494.

Savichev O.G., Shmakov A.V. *Vertikal'naya zonal'nost' i vnutrigodovye izmeneniya khimicheskogo sostava vod Timiryazevskogo bolota (Tomsk, Zapadnaya Sibir')* [Vertical zoning and seasonal water chemistry changes in the Timiryazevsky swamp (Tomsk, Western Siberia)] // *Bull. Tomsk Polytechnical University*. 2012. No. 320 (1). pp. 156–172. In Russian

Savichev O.G., Nalivaiko N.G., Rudmin M.A., Mazurov A.K. *Mikrobiologicheskie usloviya raspredeleniya khimicheskikh elementov po glubine torfyanoy zalezhi v ekosistemakh vostochnoy chasti Vasyuganskogo bolota (Zapadnaya Sibir')* [Microbiological conditions for depth-dependent element distribution in peat of the eastern Vasyugan swamp ecosystems (West Siberia)] // *Bull. Tomsk Polytechnical University*. 2019. No. 330 (9). pp. 184–194. In Russian

Savchenko, N.V. *Ozera yuzhnykh ravnin Zapadnoy Sibiri* [Plainland Lakes in Southern West Siberia]. Institute of Soil Science and Agrochemistry, Novosibirsk. 1997. 300 p. In Russian

Simonova V.I. *Atomno-absorbtsionnye metody opredeleniya elementov v porodakh i mineralakh* [Atomic Absorption Methods for Determination of Elements in Rocks and Minerals]. Nauka, Novosibirsk. 1986. 212 p. In Russian.

Stepanova V.A., Volkova I.I. Genesis features of the Nikolaevka ryam in the forest-steppe of Western Siberia // *Tomsk State University, Journal of Biology*. 2017. No. 40. pp. 202–223.

Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers // *J. Anal. Chem.* 2008. No. 63 (11). pp. 1094–1106.

Khakhinov V.V., Namsaraev B.B., Dorzhieva G.S.-S., Buryukhaev S.P. Hydrochemical and microbiological characteristics of bog ecosystems on the isthmus of Svyatoi Nos Peninsula (Lake Baikal) // *Geografiya i Prirodnye Resursy*. 2012. No. 33 (4). pp. 298–303.

Khotinsky N.A. The position of forest/steppe boundary in Middle and Late Holocene West Siberia // *Soveskoye Pochvovedenie*. 1970. No. 6. pp. 40–47. In Russian

Shvartsev S.L., Zdvizhkov M.A., Serebrennikova O.V., Savichev O.G., Naimushina O.S. Geochemistry of wetland waters from the lower Tom basin, southern Tomsk oblast // *Geochemistry International*. 2012. No. 50 (4). pp. 367–380.

Yudovich Y.E., Ketris M.P. *Geokhimicheskie indikator litogeneza (litologicheskaya geokhimiya)* [Geochemical Tracers of Lithogenesis (Lithological Geochemistry)]. Syktyvkar, Geoprint, 2011. 742 p. In Russian

Boquete M.T., Fernández J.A., Aboal J.R., Carballeira A. Are terrestrial mosses good biomonitors of atmospheric deposition of Mn? // *Atmos. Environ.* 2011. No. 45. pp. 2704–2710.

Fischer W.R., Schwertmann U. The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide // *Clays and Clay Mineralogy*. 1975. No. 23. pp. 33–37.

Garrels R.M., Christ C.L. *Solutions, minerals, and equilibria*. New York: Harper & Row, 1965. 450 p.

Gorham E., Janssens J.A. The distribution and accumulation of chemical elements in five peat cores from the mid-continent to the eastern coast of North America // *Wetlands*. 2005. No. 25 (2). pp. 259–278.

Helmer E.H., Urban N.R., Eisenreich S.J. Aluminum geochemistry in peatland waters // *Biogeochemistry*. 1990. No. 9 (3). pp. 247–276.

Kempton H., Krachlera M., Shotyk W., Zaccone C. Major and trace elements in Sphagnum moss from four southern German bogs, and comparison with available moss monitoring data // *Ecological Indicators*. 2017. No. 78. pp. 19–25.

Khazin L.B., Khazina I.V., Krivonogov S.K., Kuzmin Ya.V., Prokopenko A.A., Yi S., Burr G.S. Holocene climate changes in southern West Siberia based on ostracod analysis // *Russian Geology and Geophysics*. 2016. No. 57 (4). pp. 574–585.

Lambers H., Chapin F.S., Pons T.L. *Plant Physiological Ecology*. Second Edition. Springer. 2008. 540 p.

Malawskaand M., Wilkomirski B. Geochemistry and geochemical differentiation on major elements in selected peat bog profiles (south-east of Poland) // *Soil Sci. Plant Nutr.* 2004. No. 50 (6). pp. 925–930.

Preis Yu.I., Krutikov V.A., Polischuk V.Yu. Consistency of Iksinskoe bog dynamics with extreme the Holocene climate events // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. V. 611. 012027. doi: 10.1088/1755-1315/611/1/012027.

Savichev O.G. Distribution of inorganic pollutants over the depth of upper peat deposit // *Contemporary Problems of Ecology*. 2015. No. 8 (1). pp. 118–124.

Shotyk W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cheburkin A.K., Gloor M., Reese S. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Grue're, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 ¹⁴C yr BP // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001. No. 65 (14). pp. 2337–2360.

Steinmann P., Shotyk W. Geochemistry, mineralogy, and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland) // *Chemical Geology*. 1997. No. 138. pp. 25–53.

Stepanova V.A., Pokrovsky O.S., Viers J., Mironycheva-Tokareva N.P., Kosykh N.P., Vishnyakova E.K. Elemental composition of peat profiles in western Siberia: Effect of the micro-landscape, latitude position and permafrost coverage // *Applied Geochemistry*. 2015. No. 53. pp. 53–70.

Информация об авторах:

Мальцев А.Е., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Лаборатория геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия.

E-mail: maltsev@igm.nsc.ru

Леонова Г.А., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия.

E-mail: leonova@igm.nsc.ru

Прейс Ю.И., кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория геоинформационных технологий, Институт мониторинга климатических и экологических систем, Томск, Россия.

E-mail: preisyui@rambler.ru

Мирошниченко Л.В., научный сотрудник, лаборатория геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия.

E-mail: lv_mirosh@igm.nsc.ru

Заякина С.Б., доктор технических наук, старший научный сотрудник, лаборатория геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия.

E-mail: zayak@igm.nsc.ru

Шавекин А.С., младший научный сотрудник, лаборатория геохимии радиоактивных элементов и экогеохимии, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия.

E-mail: shavekin@igm.nsc.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Maltsev A.E., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Researcher, Laboratory of Geochemistry of Radioactive Elements and Ecogeochemistry, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: maltsev@igm.nsc.ru

Leonova G.A., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Leading Researcher, Laboratory of Geochemistry of Radioactive Elements and Ecogeochemistry, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: leonova@igm.nsc.ru

Preis Yu.I., Cand. Sci. (Biological), Leading Researcher, Laboratory of geoinformation technologies, Institute of Monitoring of Climate and Ecological Systems of SB RAS, Tomsk, Russia.

E-mail: preisyui@rambler.ru

Miroshnichenko L.V., Researcher, Laboratory of Cenozoic Geology, Paleoclimatology and Mineralogical Climate Indicators, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: lv_mirosh@igm.nsc.ru

Zayakina S.B., Dr. Sci. (Technical), Senior Researcher, Laboratory of Geochemistry of Radioactive Elements and Ecogeochemistry, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: zayak@igm.nsc.ru

Shavekin A.S., Junior Researcher, Laboratory of Geochemistry of Radioactive Elements and Ecogeochemistry, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS, Novosibirsk, Russia.

E-mail: shavekin@igm.nsc.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 25.07.2021; одобрена после рецензирования 16.09.2021; принята к публикации 12.09.2022

The article was submitted 25.07.2021; approved after reviewing 16.09.2021; accepted for publication 12.09.2022