

УДК 550.47:551.312.2

## БИОГЕОХИМИЯ ТОРФЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ГОЛОЦЕНОВОГО РАЗРЕЗА ВЫДРИНСКОГО БОЛОТА (ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

© 2024 г. А. Е. Мальцев<sup>а, \*</sup>, В. А. Бобров<sup>а</sup>, Г. А. Леонова<sup>а</sup>,  
Ю. И. Прейс<sup>б</sup>, М. А. Климин<sup>с</sup>, В. А. Бычинский<sup>д</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,  
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,  
Академический проспект, 10, Томск, 634055 Россия

<sup>с</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Дикопольцева, 56, Хабаровск, 680000 Россия

<sup>д</sup>Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: maltsev@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Детально исследованы керны бурения торфяных отложений Выдринского болота мощностью 4.4 м и возрастом 13.1 кал. тыс. л., сложенные низинным, переходным и верховым типами торфа. Рассмотрены процессы постседиментационных превращений болотных отложений в ходе раннего диагенеза, изучено распределение элементов, образование аутигенных минералов и химический состав болотных вод. Деструкция органического вещества начинается уже в верхних интервалах торфа на ранних стадиях диагенеза. Пирограммы не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, “зачатков” макромолекулярной структуры керогена, что указывает на малую степень преобразованности органического вещества торфа. Выявлена высокая численность органотрофных, аммонифицирующих, нитрифицирующих, фосфатмобилизирующих микроорганизмов, незначительное число Fe- и Mn-окисляющих микроорганизмов, сульфатредуцирующих бактерий. Присутствие органотрофных микроорганизмов по всему разрезу указывает на то, что биогеохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Малое количества S (II) свидетельствует о низкой интенсивности процессов сульфатредукции. Для низинного торфа характерны высокие содержания Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, Zr, La и аномальные — Cu, Zn, что является следствием формирования болота в условиях богатого минерального питания. В зольной части переходного торфа отмечается снижение содержаний Si, Fe, Sr, Br, K Si, Ca, Ba, Cu, Zn и La, которое отражает постепенное ослабевание связи торфяной залежи с подстилающими породами. В приповерхностном горизонте верхового торфа отмечается увеличение содержаний K, Mn, Zn, Hg, Pb и As, что связано с ростом запыленности атмосферы и антропогенным воздействием на болотную экосистему в XX и XXI веках. Для болотных вод низинного торфа характерны высокие содержания основных ионов, Al, Fe, Mn, Sr, для переходного — снижение PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Al, Fe, Ni, Ca, Mg. Олиготрофная толща характеризуется развитием оксидов и гидроксидов Fe, для переходных торфов отмечается присутствие вивианита, а эвтрофная часть торфяной залежи включает родохрозит и сульфиды Fe, Cu, Zn.

**Ключевые слова:** торфяник, биогеохимия, болотные воды, диагенез, аутигенное минералообразование, микробное разнообразие, органическое вещество, южное Прибайкалье

DOI: 10.31857/S0016752524080047, EDN: IYXHVК

### ВВЕДЕНИЕ

В торфяниках сохраняется информация о биогеохимических процессах (миграция элементов, деструкция органического вещества, аутигенное минералообразование и др.) проходящих на протяжении голоцена (Ефремова и др., 2003). Распределение химических элементов по глубине торфяной залежи является важной характеристикой процессов формирования и эволюции болот (Савичев и др., 2019). Исследования аккумуляции

химических элементов в болотах и механизмы аутигенного минералообразования представляют значительный интерес (Rudmin et al., 2018). Поэтому, с каждым годом растет число исследований по геохимии болотных экосистем, которые довольно разноплановы, как в отношении объектов исследования, так и в отношении применяемых подходов к их изучению (Веретенникова и др., 2021). Однако геохимия торфяников как Западной, так и Восточной Сибири изучена еще недостаточно полно, особенно это касается Прибайкалья, где

широко представлены евтрофные, мезотрофные и олиготрофные болота (Намсараев и др., 2009). Для Западной Сибири известны исследования общего содержания битуминозных компонентов торфа (Архипов, Маслов, 1998), изучения веществ гуминовой природы (Савельева и др., 2010), широкий спектр работ по геохимии болотных вод (Шварцев и др., 2012; Скороходова, Савичев, 2013; Савичев и др., 2013; Савичев, 2015; Иванова и др., 2017) и геохимии химических элементов (Савичев, Шмаков, 2012; Веретенникова, 2013; Архипов, Бернатонис, 2013, 2015; Савичев и др., 2019). Для Прибайкалья — это единичные работы по геохимии элементов (Бобров и др., 2011; Богуш и др., 2019; Леонова и др., 2022) и болотных вод (Намсараев и др., 2009), микробиологии (Хахинов и др., 2012). Но, комплексные биогеохимические исследования торфяников Прибайкалья, затрагивающие механизмы аутигенного минералообразования, миграцию химических элементов и геохимию диагенеза, практически не проводились.

Известно (Кизильштейн, 1975; Вышемирский, Ямковая, 1992), что диагенез болотных отложений, сформированных в торфогенном горизонте, заключаются в относительно медленном изменении их основных свойств при: 1) смене окислительно-восстановительных условий; 2) перераспределении химических элементов; 3) изменении и превращении форм их нахождения, 4) изменении гидрохимического режима торфяных отложений. Выделяется этап биохимического образования торфы в торфогенном горизонте (аэробный этап) и этап консервации торфа с медленными вторичными изменениями его свойств в анаэробных условиях (Бамбалов, 2013). Основные признаки диагенеза торфа — это изменение степени разложения и гумификации, уплотнение, химические изменения, в том числе выраженное в образовании ряда аутигенных минералов. Перечисленные изменения органической и минеральной составляющей в профиле торфяников происходят за счет изменения гидрохимических, гидрофизических, геомеханических и микробиологических процессов. В торфяной залежи биогеохимические процессы протекают в основном в анаэробных условиях, важнейшими признаками которых являются: метанообразование, денитрификация, разложение аминокислот, восстановление марганца, железа и др. (Намсараев и др., 2009; Хахинов и др., 2012; Савичев и др., 2019). Поэтому от комплексности изучения этих процессов зависит понимание механизмов диагенеза торфяных отложений.

Важность исследования разрезов голоценовых торфяников обусловлена расширением понимания геохимических превращений болотных отложений. Изучение геохимии раннего диагенеза торфяных отложений по-прежнему актуально, несмотря на уже установленные закономерности распределения в залежи и на ее поверхности химических

элементов (Ларгин, Трошичева, 1966; Лукашев и др., 1971; Раковский, Пигулевская, 1978; Бобров и др., 2011; Савичев, Шмаков, 2012; Веретенникова, 2013; Архипов, Бернатонис, 2013, 2015; Богуш и др., 2019; Савичев и др., 2019; Shotyk et al., 1966), поступающих в торфяники в составе взвешенных и растворенных продуктов выветривания. Последнее в болотной среде изменяют свой первоначальный состав, участвуя в процессах минералообразования, или вступают в новые формы связи, влияющие на дальнейшие этапы их миграции. По этой же причине требуются исследования биогеохимических процессов деструкции органического вещества торфов при участии различных физиологических групп микроорганизмов.

Таким образом, комплексные биогеохимические исследования торфяных отложений Выдринского болота позволят внести определенный вклад в понимание процессов континентального диагенеза органогенных отложений в данном регионе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования является торфяная залежь Выдринского болота, находящегося на территории Байкальского биосферного заповедника в 2.5 километрах от устья р. Выдриной (рис. 1).

Болото расположено на конечно-моренном валу на высоте 30 м над уровнем Байкала и занимает одно из многих понижений на поверхности морены. Моренные отложения представлены песком, суглинком, щебнем, гравием, слабоокатанной галькой, валунами и отдельными глыбами гнейсов. Мощность вскрытой торфяной залежи составляет 4.40 м (весь керн — 4.58 м), а возраст оценивается в 11.26 тыс. л. по  $^{14}\text{C}$  или 13.1 кал.<sup>1</sup> тыс. л. (табл. 1).

Бурение торфяника Выдринский было проведено под руководством д.г.-м.н. С. К. Кривоногова (ИГМ СО РАН) совместно с Институтом геохимии СО РАН (г. Иркутск) тонкостенным поршневым пробоотборником с помощью бурильной установки, состоящей из вышки с грузоподъемными механизмами и бура с набором штанг. Бурение было проведено в центральной части болота (после зондирования торфяника) в месте наибольшей мощности торфа. Координаты точки бурения: 51°29'39" с.ш. и 104°52'48" в.д. Вибрационная технология бурения позволила вскрыть всю толщу торфяной залежи до подстилающих пород и получить непрерывный керн торфа диаметром 7.5 см и длиной 4.58 м. После бурения керн был герметично упакован в пластиковые пеналы и в ненарушенном состоянии доставлен в Институт геологии и минералогии СО РАН для различных видов анализов.

<sup>1</sup>Здесь и далее если не указано  $^{14}\text{C}$ , то дается калиброванный возраст.



Рис. 1. Карта-схема расположения района исследования.

Определение остаточной активности <sup>14</sup>C выполнено на установке QUANTULUS-1220 в Институте геологии и минералогии СО РАН (аналитик Л. А. Орлова). Калибровка радиоуглеродных дат сделана с помощью программы OxCal 4.2. Расчет скорости прироста торфа и накопления минерального вещества осуществлялся с помощью калиброванных датировок. Ботанический состав торфа был выполнен к.с.-х.н. Е. В. Шейфер в Сибирском институте физиологии и биохимии растений СО РАН (г. Иркутск). Пыльцевые зоны взяты из работы (Шарова и др., 2015), в которой на основе спорово-пыльцевой диаграммы отложений торфяника Выдринский выделены пять зон, возраст которых был уточнен по кумулятивным массам соответствующих им слоев торфа и калиброванным радиоуглеродным датам.

Пиролитический метод в варианте Рок-Эвал (RE-пиролиз) применен для исследования химического состава органического вещества торфа, соответствующего разным этапам формирования торфяника. Пиролиз проведен в Институте нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН (г. Новосибирск) к.ф.-м.н. В. Н. Меленевским на анализаторе SR Analyzer, Humble Instruments. Микробиологические исследования проведены в Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск). Использована стандартная методика и ее модифицированные

версии посева проб суспензий торфа из кернов и подсчет колоний аэробных и анаэробных бактерий (Намсараев, Земская, 2000). Формы серы (общая, сульфатная и сульфидная) в образцах торфа были определены по стандартной методике в Институте катализа СО РАН (г. Новосибирск).

Цифровой материал по концентрациям химических элементов в сухом торфе получен методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА-СИ), нейтронно-активационного анализа (ИНАА) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Элементный анализ РФА-СИ проводился на станции элементного анализа с источником СИ от накопительного кольца ВЭПП-3 (Phedorin et al., 2000), определялись элементы: Ca, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Rb, Ba, Sr, Cs, La, Ce, Y, Zr, Nd, Sn, Sb, Br, I, Nb. В качестве стандартов для РФА-СИ использовался BIL-1 (Geostandards..., 1994). Содержания Eu, Sc, Sm, Yb, U, Th были получены методом ИННА, а содержания Al, Pb, As и Hg определены методом ААС. Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ использовали для одновременного определения распределения микрочастиц Cu и Zn по массе и концентрации искомым элементам в дисперсной пробе (аналитик д.т.н. С. Б. Заякина).

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) применяли для изучения микроморфологии, вещественного состава образцов торфа и содержащихся в них минеральных фаз согласно (Леонова и др., 2022; Rudmin et al., 2018) с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU с системами микроанализа Aztec Energy XMax 50+ и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis). Использовали различные режимы детектирования: режим вторичных электронов, позволяющий получить данные о морфологии рельефа; режим отраженных электронов или режим фазового контраста, который дает возможность получить картину распределения электронной плотности в исследуемой пробе; режим характеристического рентгеновского излучения, позволяющий провести рентгеноспектральный микроанализ и получить данные по элементному

Таблица 1. Результаты радиоуглеродного анализа образцов торфяника Выдринский

Интервал, см	Лабораторный индекс	Радиоуглеродный возраст, л.н.	Калиброванный возраст, л.н.	Датированный материал
42–48	СОАН-6548	730 ± 60	627–770	Торф
50–56	СОАН-7693	2520 ± 75	2470–2690	Торф
100–106	СОАН-7694	4415 ± 95	4920–5200	Торф
200–206	СОАН-7695	6120 ± 120	6850–7150	Древесина
300–306	СОАН-7696	7590 ± 140	8250–8550	Торф
400–406	СОАН-7697	8510 ± 130	9340–9680	Торф
444–446	СОАН-7698	11260 ± 180	12930–13290	ОМО

Примечания. Радиоуглеродные значения возраста пересчитаны в калиброванные значения с использованием программы OxCal 4.2. ОМО — органо-минеральные отложения.

составу образца, которая способствует идентификации минерала (Goldstein, 1981).

Болотную воду (свободная и связанная вода) из керна получали на месте бурения из 10-сантиметровых фрагментов торфа путем отжима в пресс-форме с помощью гидравлического пресса *Omec PI.88.00* в герметичные пробирки, чтобы ограничить доступ кислорода. Болотную воду на гидрохимический анализ (ионы) не консервировали. Воду на микроэлементный анализ фильтровали через мембранный фильтр с порами диаметром 0.45 мкм и консервировали добавлением концентрированной азотной кислоты. Определение содержания анионов в болотных водах проводили титриметрическим методом ( $\text{HCO}_3^-$ ) и методом капиллярного электрофореза ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ). Содержания  $\text{NH}_4^+$  определяли фотометрическим методом с реактивом Несслера. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в болотных водах определены концентрации Si, Al, B, Ba, Ca, Mg, Sr, Na, K, Li, Ni, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti. Определения содержаний растворенного органического углерода (РОУ) в отфильтрованных болотных водах проводили с использованием анализатора *Multi N/C2100S*.

Для расчета форм нахождения химических элементов в болотных водах применен программный комплекс “Селектор-С”. Расчет форм нахождения

был проведен в Институте геохимии СО РАН согласно методике (Карпов, 1981; Чудненко, 2010). Алгоритм данного комплекса основан на методе минимизации свободной энергии Гиббса гетерогенной системы. Теоретические основы физико-химического моделирования включают в себя условия равновесия в гетерогенных многокомпонентных системах с ограничениями в виде линейных уравнений баланса масс.

Степень накопления элемента в торфянике выражали отношением концентрации изучаемого  $i$ -го элемента к концентрации опорного элемента — “коэффициентом обогащения” (Enrichment Factor — EF), путем нормирования всех химических элементов в торфе на опорный элемент Sc, характеризующийся низкой растворимостью (подвижностью). Для выявления геохимической специфики исследуемых объектов в качестве образца сравнения использованы выдержанные по химическому составу природные объекты, глинистые сланцы (Li, 1991). Коэффициент EF рассчитывали по формуле (Shotyk et al., 1966):

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

где  $x_i$  образец — содержание  $i$ -го химического элемента в объекте исследования;  $x_{Sc}$  образец — содержание скандия в объекте исследования;

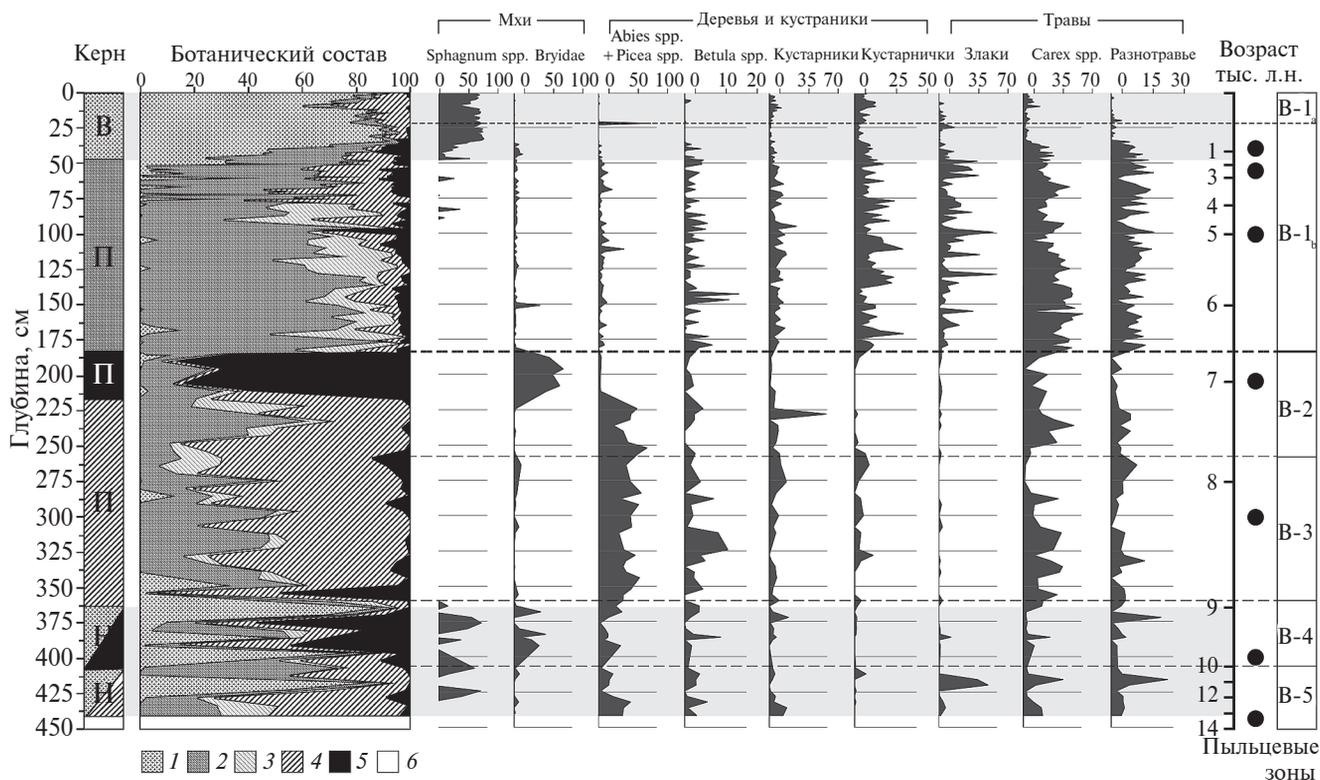


Рис. 2. Строение разреза, датировки, пыльцевые зоны и ботанический состав торфа (%): 1. Сфагновые мхи, 2. Разнотравье (осоки, злаки и т.д.), 3. Кустарники и кустарнички, 4. Древесные (хвойные и лиственные), 5. Гипновые мхи, 6. Подстилающие отложения. Тип торфа: В — верховой, П — переходный, Н — низинный. Черные круги на временной шкале — положение датированных уровней (см. табл. 1). Пыльцевые зоны (B1–B5) даны по (Шарова и др., 2015).

$X_i$  глини. сланец — содержание химического элемента в глинистом сланце;  $X_{Sc}$  глини. сланец — содержание скандия в глинистом сланце.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**Строение и ботанический состав торфяных отложений.** Современное Выдринское болото относится к олиго-мезотрофному типу с багульниково-осоково-сфагновым растительным сообществом с карликовой березкой и редкой угнетенной сосной. Микрорельеф поверхности болотного массива бугристо-западинный. Древесный ярус выражен слабо, сомкнутость не превышает 0.1. Ботанический анализ торфа позволил разделить отложения болота Выдринское на 6 петрографических горизонтов, условно отражающих стадии его развития (рис. 2). Для разделения двух нижних горизонтов использовался характер распределения остатков зеленых мхов и древесных растений.

Строение залежи Выдринского болота следующее: 440–408 см и 408–360 см — слоистые отложения древесных, сфагновых низинных и гипновых торфов; 360–220 см — древесный торф с прослойками травяного торфа; 220–180 см — в торфе доминируют остатки зеленых мхов с небольшим участием остатков кустарничков и трав; 180–48 см — торф преимущественно травянистого или кустарничково-травянистого состава с незначительным участием древесных и кустарниковых остатков; 48–0 см — сфагновый верховой торф с небольшим количеством остатков кустарничков и трав. В целом залежь состоит из маломощных прослоек, в которых преобладают остатки либо древесных, либо травянистых растений, а также сфагновых, иногда гипновых мхов. Встречаются также прослойки торфа смешанного состава — древесно-травяные, древесно-гипновые, древесно-сфагновые, травяно-древесно-сфагновые. Торф подстилают

органо-минеральные отложения (ОМО) в интервале 446–440 см. Ниже, в интервале 458–446 см залегает глина.

Используя данные по ботаническому составу торфа (рис. 2) и спорово-пыльцевые диаграммы (Шарова и др., 2015) установлены фазы развития Выдринского торфяника от евтрофного болота (440–360 см), к мезотрофному (360–48 см) с ~9.0 тыс. л. н. и с ~0.7 тыс. л. н. к олиготрофному (48–0 см).

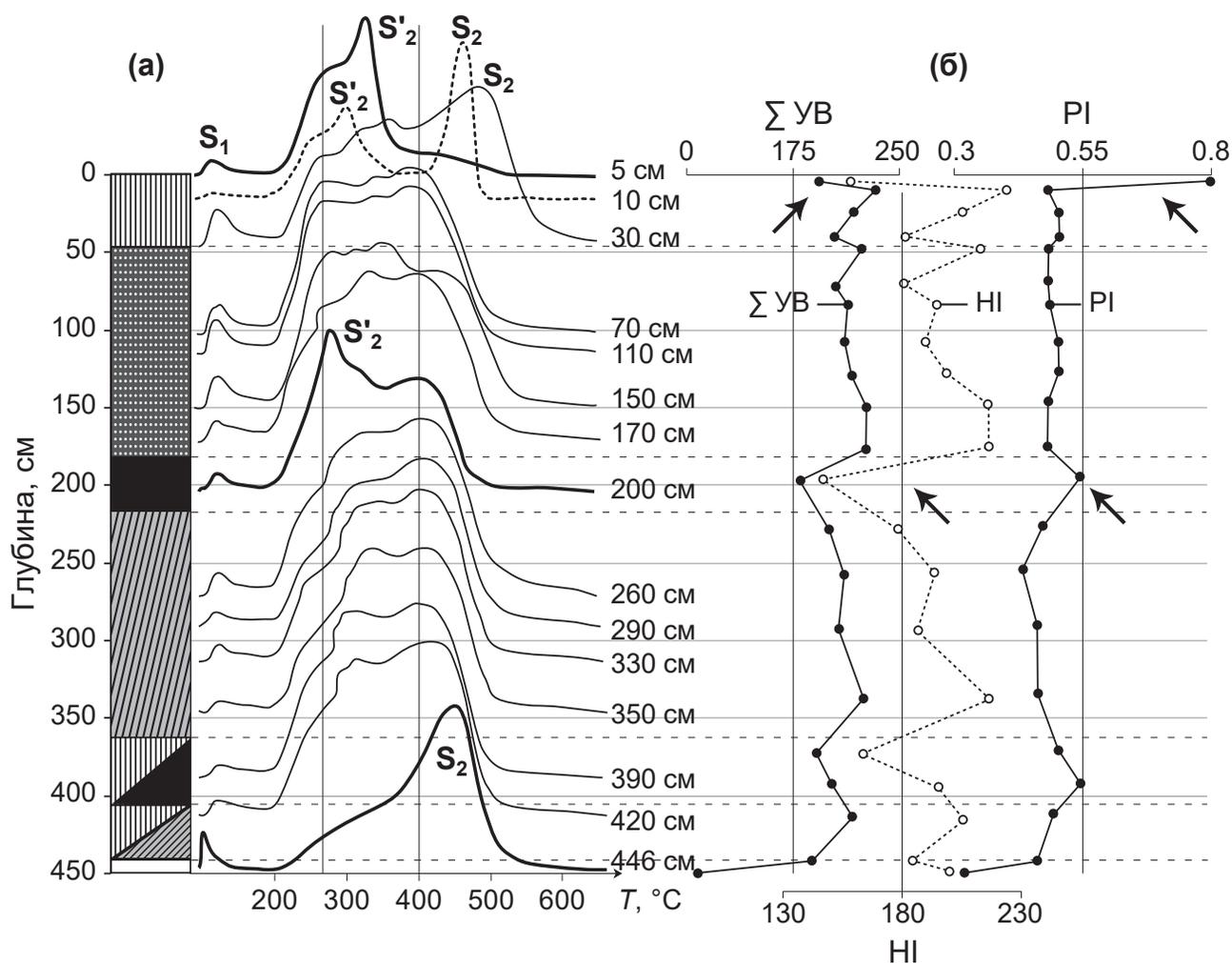
**Данные пиролитического анализа.** Анализ формы пирограмм (хроматографические спектры продуктов пиролиза) дает представление об изменении состава органического вещества по разрезу торфяных отложений, что хорошо видно по изменениям вида (формы) пирограмм и характера пиков  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S'_2$  (рис. 3а).

Высокотемпературный пик  $S_2$  (500 °С) свидетельствует о наличии в болотных отложениях макромолекулярных алифатических структур — керогена (диагенетически преобразованного ОВ, большей частью в анаэробных условиях). Низкотемпературный пик  $S_1$  (менее 300 °С) и пик  $S'_2$  (300–400 °С, зона незрелого керогена) представляют собой лабильные компоненты белково-углеводных веществ и более стойкие биополимеры (лигнин, целлюлоза). По данным пиролиза установлено, что самые верхние слои болотных отложений (48–0 см) существенно отличаются по составу органического вещества (ОВ) от нижележащих. Также по характеру пирограмм выделяется торф в интервале 220–180 см. Для этих двух интервалов отмечается наличие пика  $S'_2$ , что указывает на присутствие в торфе незрелого керогена, т.е. керогена низкой степени преобразованности. Органо-минеральные отложения (446–440 см) имеют хорошо выраженный пик  $S_2$ , что указывает на присутствие уже зрелого керогена.

**Таблица 2.** Распределение численности основных физиологических групп микроорганизмов по разрезу торфяника Выдринский

Глубина, см	СРБ	Fe-OX	Mn-OX	ФМБ	АМБ	НБ	ДНБ	ОМ	ОЧМ
	КОЕ/г					кл/г		КОЕ/г	
5–10	0	$1.8 \times 10^3$	822	$5.4 \times 10^3$	$47 \times 10^5$	$100 \times 10^3$	$0.3 \times 10^3$	$20 \times 10^4$	$6.9 \times 10^6$
25–30	0	$0.17 \times 10^3$	520	$13.0 \times 10^3$	$23 \times 10^4$	$10 \times 10^3$	$4.7 \times 10^4$	$15 \times 10^4$	$4.2 \times 10^6$
165–170	0	$0.05 \times 10^3$	110	$20.6 \times 10^3$	$2 \times 10^4$	0	$53 \times 10^4$	$8 \times 10^4$	$1.9 \times 10^6$
305–310	0	0	17	$46.0 \times 10^3$	$19 \times 10^4$	$1 \times 10^3$	$22 \times 10^4$	$19 \times 10^4$	$5.8 \times 10^6$
395–400	0	$0.03 \times 10^3$	0	$10.6 \times 10^3$	$21 \times 10^4$	0	$60 \times 10^4$	$23 \times 10^4$	$6.3 \times 10^6$
430–435	382	0	0	$88.0 \times 10^3$	$68 \times 10^4$	0	$58 \times 10^4$	$55 \times 10^4$	$15.4 \times 10^6$
440–446	1026	$0.03 \times 10^3$	0	$7.5 \times 10^3$	$0.1 \times 10^4$	0	$0.1 \times 10^4$	$2 \times 10^4$	$7.6 \times 10^6$

Примечания. СРБ — сульфатредуцирующие бактерии, Fe-OX — железooksисляющие бактерии, Mn-OX — марганцоокисляющие бактерии, ФМБ — фосфатмобилизирующие бактерии, АМБ — аммонифицирующие бактерии, НБ — нитрифицирующие бактерии, ДНБ — денитрификаторы, ОМ — органотрофные микроорганизмы, ОЧМ — общая численность микроорганизмов. КОЕ/г — колониеобразующие единицы на грамм, кл/г — клеток на грамм.



**Рис. 3.** Геохимическая характеристика органического вещества (ОВ) торфа. (а). Пирограммы болотных отложений.  $S_1$  — низкотемпературный пик до 325 °С,  $S_2$  — углеводородные продукты пиролиза керогена в диапазоне температур 325–650 °С,  $S'_2$  — зона незрелого керогена (300–400 °С). (б). Геохимические показатели ОВ, рассчитанные из данных пиролиза.  $\Sigma УВ$  — суммарное количество пиролитических углеводородов (мг УВ/г торфа),  $HI$  — эффективное значение водородного индекса (Hydrogen Index) (мг УВ/г ОВ),  $PI$  — индекс продуктивности (Production Index), который показывает диагенетическое преобразование ОВ. Строение разреза см. рис. 2.

Характер распределения по разрезу торфяника величины суммы углеводов, водородного индекса ( $HI$ ) и индекса диагенетического преобразования ОВ ( $PI$ ) подтверждает изменение вещественного состава ОВ по разрезу (рис. 3б). Так, для торфа, залегающего в интервалах 408–360 см и 220–180 см, отмечается рост значений  $PI$  и снижение значений  $HI$  и суммы углеводов. Отдельно выделяется самый верхний слой торфа (20–0 см), для которого характерно значимое увеличение  $PI$  на фоне резкого снижения  $HI$ -индекса. Значительное уменьшение  $PI$ -индекса и увеличение  $HI$ -индекса отбивает органо-минеральные отложения от залежи торфа.

**Микробиология.** Распределение различных физиологических групп микроорганизмов, участвующих в деструкции ОВ и накоплении определенных

химических элементов (Fe, S, Cu, Zn, Mn) в болотных отложениях, представлено в табл. 2.

Самая высокая численность органотрофных микроорганизмов (ОМ), использующих в качестве источников энергии широкий спектр органических соединений, отмечена в нижних (435–395 см) слоях болотных отложений. Максимальные содержания аммонифицирующих микроорганизмов (АМБ) установлены в самых верхних (10–5 см) и нижних (435–430 см) слоях торфа. Для верхних (30–5 см) торфяных слоев характерны максимальная численность нитрифицирующих (НБ), марганецоксилирующих (Mn-ОХ) и железооксилирующих (Fe-ОХ) бактерий. Отмечается рост численности денитрифицирующих бактерий (ДНБ) вниз по разрезу торфяника. Максимальная численность фосфатмобилизирующих (ФМБ) микроорганизмов была

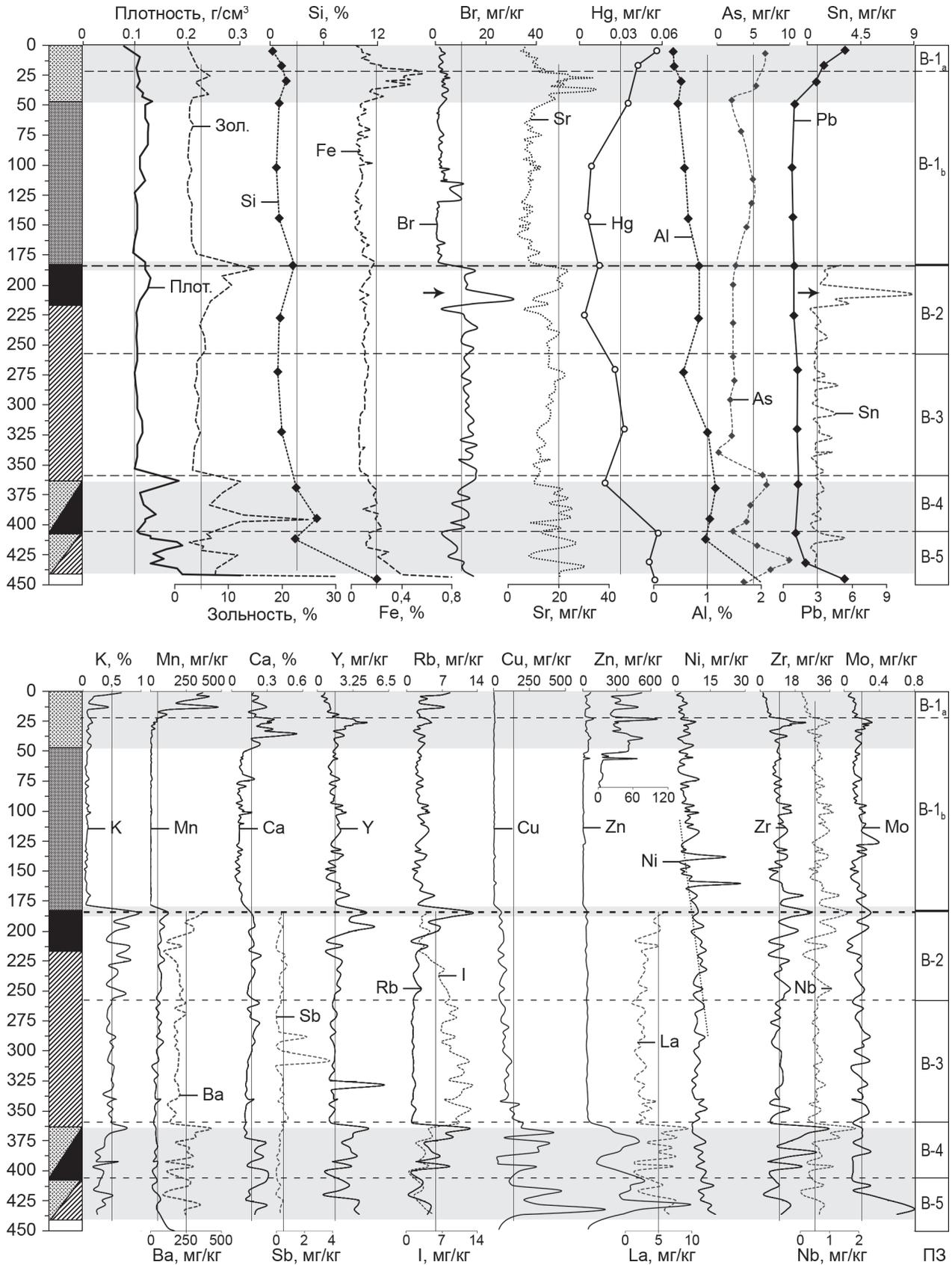


Рис. 4. Распределение зольности, плотности, химических элементов по глубине разреза болота Выдринское. Строение разреза и пыльцевые зоны см. рис. 2.

установлена в средней (310–305 см) и нижней (435–430 см) частях торфяной залежи. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) установлено только в самом нижнем интервале торфяной залежи (450–430 см).

**Распределение химических элементов** по разрезу торфяника Выдринский представлено на рис. 4. По виду полученных графиков выделяется группа элементов, характеризующаяся хорошо выраженными максимумами содержаний в самых нижних слоях торфяника (440–360 см): Al, As, Ba, Cu, Hg, Rb, La, Sr, Y, Zr и Zn. Для средней части торфяника (360–220 см) характерно увеличение содержаний Br, K, Mn, I и уменьшение — Cu, Fe, Rb, Zn, As, Hg. В залегающих выше слоях торфа (220–48 см) отмечается значительное уменьшение содержания K, Ca, Mn и Br, а количество Cu повсеместно близко к нулю. В верхних (48–21 см) слоях торфа установлено увеличение содержания ряда химических элементов: Fe, Sr, Ca, Zn, Y. Приповерхностные горизонты (21–0 см) Выдринского торфяника характеризуются ростом содержания K, Mn, халькофильных элементов (As, Hg, Pb, Zn) и падением Fe, Sr, Si, Zr.

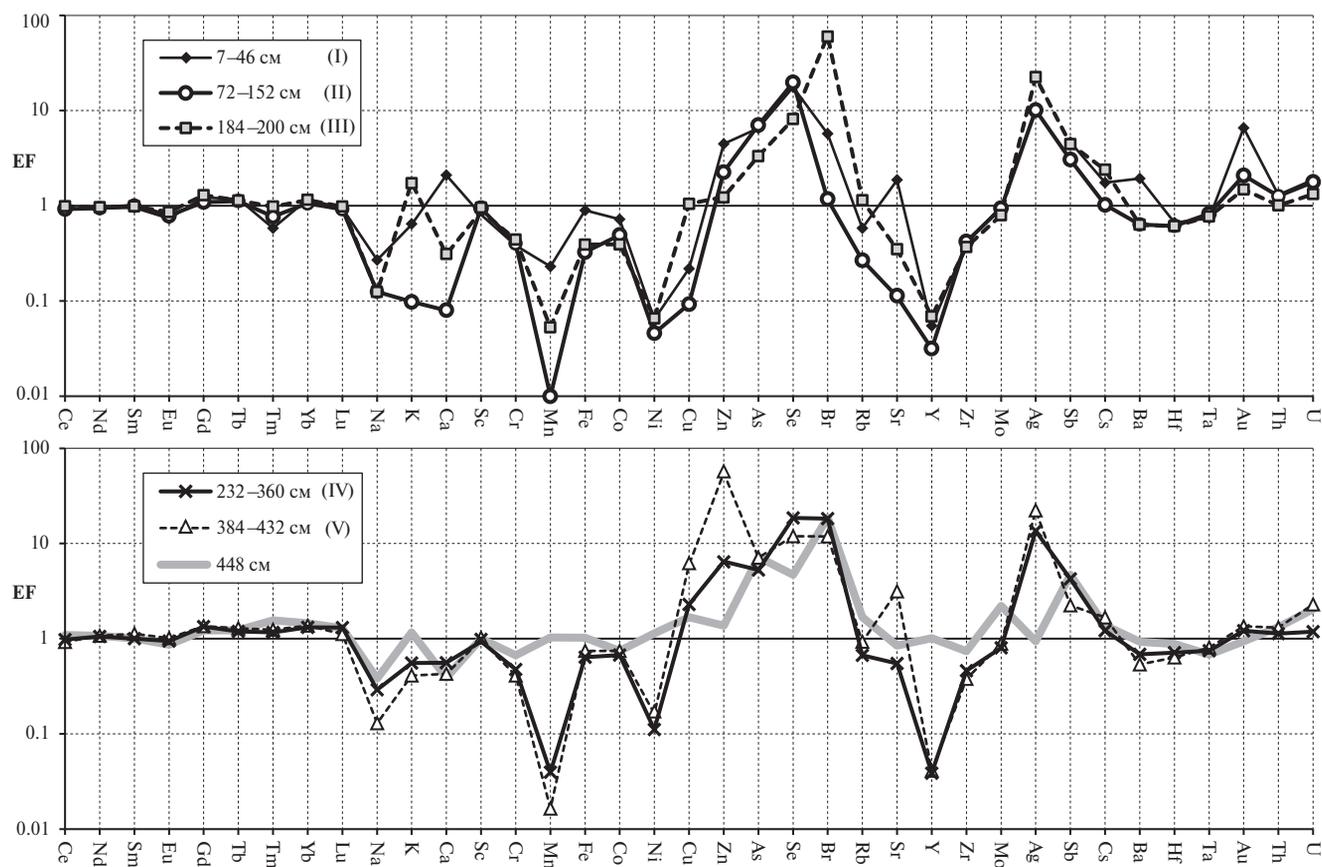
Данные по формам серы в болотных отложениях представлены в табл. 3. В самом верхнем, менее восстановленном интервале торфяных отложений,

**Таблица 3.** Распределение форм серы (мас. %) по разрезу торфяника Выдринский. S (VI) — сера в составе сульфатов, S (II) — восстановленные соединения серы (сульфидная S, H<sub>2</sub>S и т.д.).

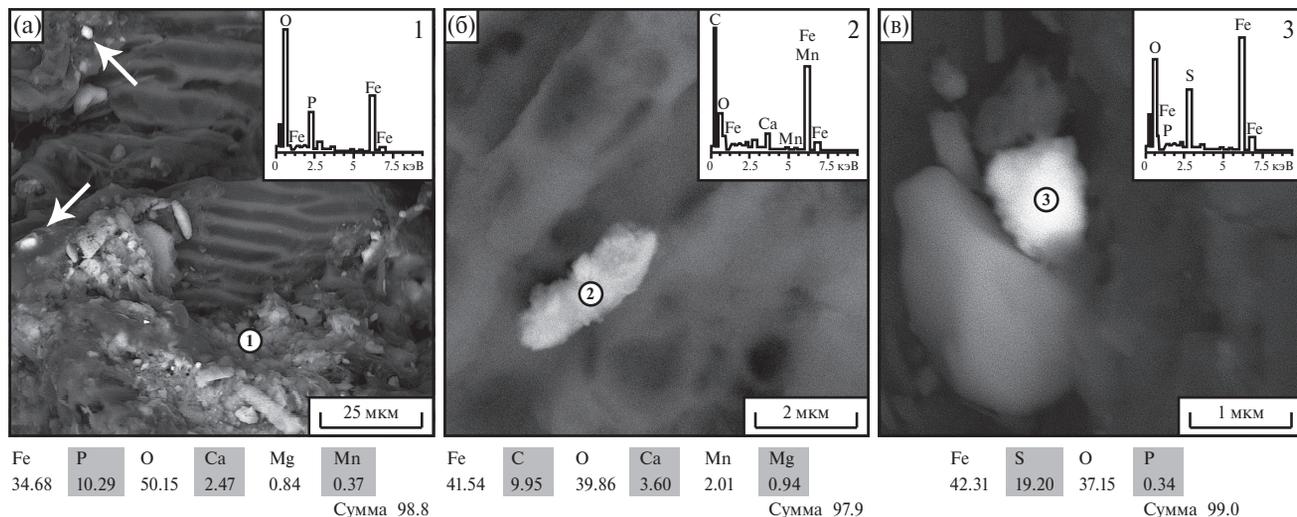
Горизонт, см	S <sub>общ</sub>	S (VI)	S (II)
5–10	0.124	0.108	0.016
50–55	0.105	0.035	0.070
185–190	0.130	0.056	0.074
300–305	0.128	0.038	0.090
425–430	0.356	0.026	0.330

преобладающей формой серы является S (VI) — сера в составе сульфатов. С глубиной начинают доминировать восстановленные формы S (II), т.е. сера в составе сульфидов металлов, H<sub>2</sub>S и др.

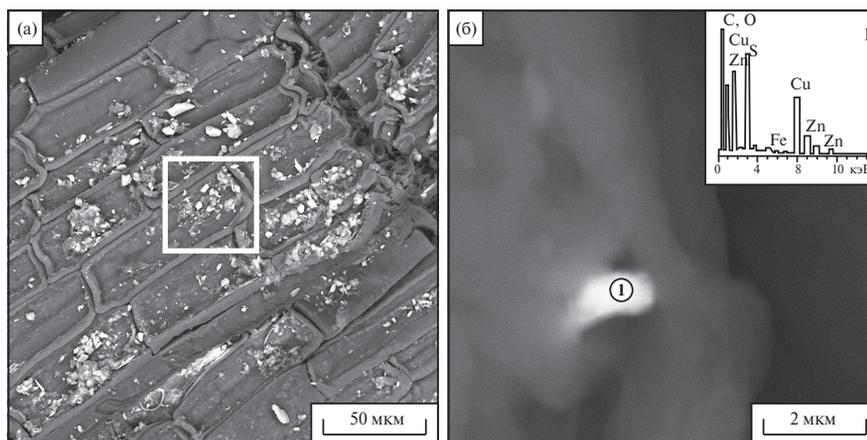
Коэффициенты обогащения химическими элементами (EF) разных интервалов торфа по профилю разреза представлены на рис. 5. Для всех торфяных слоев Выдринского болота характерно обогащение As (EF = 3.33–8.82), Br (10.43–59.19), Se (8.14–19.72), Ag (10.13–22.50), Zn (3.41–57.17) и обеднение Na (0.12–0.45), Mn (0.01–0.23), Ni (0.07–0.11), Y (0.03–0.07), Zr (0.37–0.74). В нижних слоях торфяника отмечается существенное обогащение Zn (57.2) и Cu (5.8), а также Ag (22.3),



**Рис. 5.** Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами торфяника Выдринский.



**Рис. 6.** Микрофотографии аутигенных минералов Fe, их энергодисперсионные спектры и элементный состав мас. %. (а). Фосфаты железа в органическом матриксе из интервала 305–310 см, стрелками показаны гидроксиды Fe (III). (б). Сидерит из интервала 425–430 см. в. Моносulfид железа (гидротроилит-?) из интервала 435–440 см.



**Рис. 7.** Микрофотографии сульфидов Cu, Zn и их энергодисперсионные спектры из интервала 400–410 см. (а). Остатки сфагнума с микрокристаллами сульфидов Cu и Zn. (б). Сульфид Cu и Zn.

Br (11.9), Se (11.9), As (7.1), Sr (4.1), незначительное — Sb (2.2). Для торфа средней части профиля установлено существенное обогащение Se (20.72) на фоне очень низких значений EF для K (0.48) и Ca (0.37). Самый верхний слой (48–0 см) характеризуется незначительным обогащением торфа Ca (5.10), Zn (7.06), Br (8.63), Sr (3.34) и Au (8.96).

**Аутигенные минералы Fe, Cu, Zn** обнаруженные методом СЭМ в материале торфа представлены на рис. 6, 7. Спектр рассеивания энергии первого образца (рис. 6а) показывает присутствие в его составе Fe (34.68), P (10.29), O (50.15 мас. %) и небольшие количества Ca, Mg и Mn в сумме занимающие 3.68 мас. %. Сравнивая с химической формулой Fe (33.40), P (12.35), H (3.22), O (51.03 мас. %) согласно (Семенов, 2002; Mineralogy Database), можем заключить, что данная частица является вивинитом. Гидроксиды железа (III) имели следующий состав: Fe (53.96–60.76) и O (35.92–38.51 мас. %),

который согласно (Mineralogy Database) близок по составу к гетиту Fe (62.85), H (1.13), O (36.01 мас. %). Спектр рассеивания энергии второго образца (рис. 6б) показывает присутствие в его составе Fe (41.54), C (9.95), O (39.86 мас. %) и небольшие количества Ca, Mg и Mn в сумме занимающие 6.55 мас. %. Сравнивая с химической формулой Fe (48.2), C (10.37), O (41.43 мас. %) согласно (Семенов, 2002; Mineralogy Database), можем заключить, что данная частица является сидеритом. Спектр рассеивания энергии третьего образца (рис. 6в) показывает присутствие в его составе Fe (42.31), S (19.2), O (37.15 мас. %) и небольшие количества P (0.34 мас. %). Сравнивая с химической формулой пирита Fe (46.55), S (53.45 мас. %) и пирротина Fe (62.33), S (37.67 мас. %) согласно (Mineralogy Database), можно предположить, что данная частица, скорее всего, является гидротроилитом (Fe(HS)(OH) • nH<sub>2</sub>O) или моносulfидом

Fe. Таким образом, для Выдринского торфяника установлено присутствие следующих минералов железа — гидро- и окислы Fe, сидерит, вивианит, сульфиды.

В нижних интервалах торфа (432–428 см) отмечается присутствие аутигенных сульфидов Cu и Zn размерностью 2–5 мкм (рис. 7). Спектр рассеивания энергии данного образца (рис. 7б) показывает присутствие в его составе Cu (50.38), Zn (18.96), S (30.1 мас. %) и небольшие количества Fe и P в сумме занимающие менее 1 мас. %.

**Химический состав болотных вод.** Основным показателем типа болота является химический состав болотных вод (табл. 4, 5). Концентрация основных ионов и химических элементов в болотных водах уменьшается от торфов низинного типа к верховым, т.к. в последних водно-минеральное питание осуществляется лишь за счет атмосферных аэрозолей и зольной части минерализующейся растительной биомассы. Болотные воды по преобладающим ионам относятся к типично глеевым, по щелочно-кислотным условиям они относятся к классу кислых с pH = 4.0–5.6 (табл. 4). Стоит отметить рост с глубиной  $\text{HCO}_3^-$  до 6.5 мг/л, при этом в верхних интервалах торфяной залежи присутствие данного аниона не установлено, что характерно для кислых болотных вод. В самых нижних интервалах отмечается значительное увеличение растворенного органического углерода (POУ),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , а в верхних — установлен рост  $\text{NO}_2^-$ .

Распределение макро- и микроэлементов в болотных водах представлено в табл. 5. В болотных водах из торфов низинного типа (440–360 см) по сравнению с водной фазой торфов переходного типа (360–48 см) заметно выше средние содержания Al (2.17 и 0.89 мг/л), Ca (11.61 и 8.68 мг/л), Cu (0.226 и 0.014 мг/л), Fe (1.69 и 0.74 мг/л), Mn (0.031 и 0.015 мг/л), Ni (0.081 и 0.031 мг/л) и Zn (0.074 и 0.019 мг/л) и близкие значения средних содержания B, Ba и Li. В водной фазе верхового торфа (48–0 см) отмечаются самые низкие содержания Ca (0.69), K (0.39), Mg (1.26) и Si (2.9 мг/л). Однако в этих слоях торфяника, характеризующих современное состояние болотной экосистемы, по сравнению с нижележащей толщей переходного торфа (360–48 см), отмечаются более высокие содержания Cu (0.037), Fe (2.56), Ni (0.054), Ti (0.035) и Zn (0.036 мг/л).

С глубиной в болотных водах наблюдается увеличение минерализации, изменение отношения основных катионов  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ , с заметным ростом данного показателя с 0.25 до 0.54–0.65 в интервале 300–140 см. Такое изменение химического состава болотных вод характерно для болот, перешедших от евтрофного к олиготрофному питанию. Для подстилающих торф органо-минеральных отложений отмечается значительное увеличение общей минерализации болотных вод и содержания в воде почти всех химических элементов.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### *Основные закономерности преобразования органического вещества торфа*

Диagenетическое преобразование органического вещества (ОВ) в торфянике Выдринский проходят, в основном, в анаэробных условиях (табл. 4). В значительной степени диагенез ОВ торфяников зависит от устойчивости отдельных групп остатков растений и поэтому имеет не явную связь с возрастом торфа (Козловская и др., 1978). Преобразование ОВ включает в себя две группы процессов — деструкцию и новообразование ОВ. Последняя группа выражается в образовании гумуса, активно участвующего в геохимических процессах. Именно она связана в анаэробных условиях с внешними факторами воздействия на торфяник через водную и газовую фазы торфа (Лиштван, Король, 1975; Козловская и др., 1978; Раковский, Пигулевская, 1978; Лиштван и др., 1989).

Процессы преобразования ОВ отражены в формах пирограмм — хроматографических спектрах продуктов пиролиза (рис. 3а). Они являются суперпозицией трех пиков максимального выхода углеводов ( $T_{\text{пик}}$ ): низкотемпературный пик с  $T_{\text{пик}} < 300$  °С, промежуточный, представленный углеводородами, образовавшимися за счет разложения лабильного компонента ОВ, с  $T_{\text{пик}} \approx 300$ –400 °С и высокотемпературный пик с  $T_{\text{пик}} \approx 400$ –500 °С, характерный для зрелого ОВ — керогена (Меленевский и др., 2015, 2019). Наличие в пирограммах двух последних пиков указывает на присутствие в материале торфа углеводородных продуктов пиролиза — керогена и смолисто-асфальтеновых веществ (300–650 °С, мг УВ/г породы).

**Таблица 4.** Распределение основных ионов (мг/л), растворенного органического углерода (POУ), Eh (мВ) и pH по разрезу торфяника Выдринский

Глубина, см	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	POУ	pH	Eh
0–10	0	2.9	0.007	0.42	2.5	0.031	0.24	27.6	4.0	+257
140–150	0	7.7	0.017	0	1.9	0.022	0.24	48.3	4.3	–64
230–240	0.5	9.1	0.082	1.26	3.1	0.028	4.16	54.1	4.9	–167
430–440	6.5	12.2	0.198	4.89	17.2	0.006	12.5	98.6	5.6	–228

**Таблица 5.** Распределение макро- и микроэлементов (мг/л) в болотных водах торфяника Выдринский

Тип торфа	Глубина, см	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Li	Mg
В	10–20	0.670	0.0030	0.032	6.69	0.037	2.56	0.39	0.0040	1.26
П	60–70	0.980	0.0052	0.053	8.70	0.011	0.71	0.51	0.0046	1.54
	140–150	0.833	0.0030	0.045	7.21	0.020	0.78	0.61	0.0052	1.39
	230–240	0.580	0.0063	0.038	7.21	0.007	0.31	0.97	0.0052	1.39
	290–300	1.020	0.0092	0.037	9.54	0.011	0.78	1.24	0.0063	1.76
	340–350	1.023	0.0080	0.045	10.72	0.023	1.10	0.99	0.0046	1.88
Н	370–380	2.083	0.0057	0.034	10.49	0.017	1.91	1.06	0.0034	1.96
	390–400	2.945	0.0092	0.047	13.10	0.837	2.10	0.91	0.0034	2.16
	410–420	2.437	0.0030	0.045	12.07	0.041	1.45	0.78	0.0046	2.21
	430–440	1.221	0.0063	0.034	10.77	0.009	1.28	0.88	0.0034	2.10
ОМО	444–448	6.003	0.0075	0.138	19.08	0.032	1.75	2.69	0.0046	4.69
П-ср	<b>60–370</b>	<b>0.887</b>	<b>0.0063</b>	<b>0.044</b>	<b>8.68</b>	<b>0.014</b>	<b>0.74</b>	<b>0.86</b>	<b>0.0052</b>	<b>1.59</b>
Н-ср	<b>370–440</b>	<b>2.172</b>	<b>0.0061</b>	<b>0.040</b>	<b>11.61</b>	<b>0.226</b>	<b>1.69</b>	<b>0.91</b>	<b>0.0037</b>	<b>2.11</b>

Стадия	Глубина, см	Mn	Na	Ni	Si	Sr	Ti	Zn	Na+K/ Ca+Mg	M
В	10–20	0.008	2.09	0.054	2.9	0.071	0.035	0.036	0.31	22.79
П	60–70	0.021	2.03	0.013	7.1	0.092	0.026	0.010	0.25	28.80
	140–150	0.006	4.94	0.039	6.5	0.076	0.018	0.017	0.65	21.99
	230–240	0.014	4.48	0.032	5.9	0.079	0.010	0.010	0.63	23.62
	290–300	0.008	4.85	0.045	7.3	0.099	0.011	0.023	0.54	30.24
	340–350	0.025	4.16	0.028	8.0	0.114	0.027	0.034	0.41	33.78
Н	370–380	0.012	4.23	0.078	5.0	0.109	0.010	0.017	0.42	31.77
	390–400	0.043	4.02	0.076	7.2	0.130	0.029	0.212	0.32	39.53
	410–420	0.039	3.75	0.059	7.7	0.125	0.025	0.045	0.32	37.88
	430–440	0.028	4.41	0.109	8.8	0.112	0.016	0.021	0.41	42.13
ОМО	444–448	0.065	8.05	0.161	17.0	0.167	0.229	0.045	0.45	90.35
П-ср	<b>60–370</b>	<b>0.015</b>	<b>4.09</b>	<b>0.031</b>	<b>6.96</b>	<b>0.092</b>	<b>0.018</b>	<b>0.019</b>	<b>0.50</b>	<b>27.69</b>
Н-ср	<b>370–440</b>	<b>0.031</b>	<b>4.10</b>	<b>0.081</b>	<b>7.18</b>	<b>0.119</b>	<b>0.020</b>	<b>0.074</b>	<b>0.37</b>	<b>37.83</b>

Примечания. М — минерализация, В — верховой, П — переходный, Н — низинный торф, ОМО — органо-минеральные отложения, ср — средние значения.

Сравнительный анализ форм пирогамм по разрезу торфяника показывает, что в их составе почти повсеместно отсутствуют лабильные белково-углеводные вещества, представленные низкотемпературными пиками (рис. 3а). Исключение составляют интервалы торфа 48–0 и 220–180 см (а также ОМО) существенно отбивающиеся по формам пирогамм и характеру распределения  $\Sigma_{УВ}$ , НИ- и РІ-индексов (рис. 3). Причины различия форм пирогамм и распределения НИ- и РІ-индексов обусловлены, прежде всего, изменением химического состава торфа, связанного со сменой условий торфонакопления, а также степенью преобразования ОВ в диагенезе. Условия промерзания, поверхностного зазольнения и уплотнения торфа, а также пестрота ботсостава (рис. 2), указывают на резкие трансформации фациальных условий, что также нашло отражение в смене форм пирогамм и распределения НИ- и РІ-индексов.

Присутствие низкотемпературного пика S'<sub>2</sub> в верхнем аэробном слое (25–0 см) торфяника свидетельствует как о меньшей степени преобразованности ОВ (это торфогенный горизонт, где ОВ еще не является торфом) в сравнении с нижележащими горизонтами, так и особенностью сфагнового торфа, который более устойчив к разложению в отличие от травянистых растений и кустарничков (Вишнякова и др., 2012; Головацкая, Никонова, 2013). Так, для интервала 30–0 см доля сфагновых мхов достигает максимальных значений (до 84 %), с одновременным значительным уменьшением участия (до полного исчезновения) всех остальных групп растений (рис. 2). При этом с 30 до 48 см, с уменьшением доли остатков сфагновых мхов, формы пирогамм отражают, вероятно, некоторый рост степени разложения сфагнового торфа и резкое повышение зольности — это уменьшение крутизны пика S'<sub>2</sub> (снижение в торфе доли незрелого

керогена), появление высокотемпературного пика  $S_2$  и, далее, потеря органическим веществом торфа лабильных белково-углеводных веществ, представленных низкотемпературными пиками, что выражается в сглаживании форм пирограмм в температурном диапазоне ( $T_{\text{пик}}$ ) 300–500 °С (рис. 3а).

Для интервала (220–180 см) смена форм пирограмм — это свидетельство более сложных процессов: около 7.3–6.5 тыс. л. н. на болоте произошла смена (сукцессия) лесных сообществ (Шарова и др., 2015). В это время стали господствовать слабооблепленные травяно-бриевые сообщества (рис. 2), что нашло отражение в смене характера форм пирограмм (рис. 3а), значительным изменениям  $HI$ -,  $PI$ -индексов и суммы углеводов (рис. 3б). Такое кардинальное изменение ботанических и биогеохимических параметров торфа является следствием смены климатических условий — похолодание (Bobrov et al., 2023). Наличие на пирограмме характерного пика  $S'_2$  и увеличение  $PI$ -индекса указывает на кардинальную смену ботанического состава торфа. На начальной стадии торфообразования (48–0 см) в составе торфа возрастает содержание водорода ( $HI$ ) за счет процессов дегидроксиляции и декарбоксиляции (Меленевский и др., 2019). Локальное снижение  $HI$ -индекса может быть следствием изменения исходного состава продуцентов  $OB$  торфа, а также более окислительными условиями в процессе торфообразования.

В целом, характер форм пирограмм торфа в сравнении с исследованными нами озерными сапропелями Прибайкалья (Меленевский и др., 2015; Leonova et al., 2019) показывает меньшую преобразованность  $OB$  в диагенезе и большую однородность по разрезу (на что указывает и довольно выдержанное распределение  $PI$ -индекса). Пирограммы торфа не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, “зачатков” макромолекулярной структуры керогена — это высокотемпературная ( $T_{\text{пик}} > 400$  °С) часть пирограмм, соответствующая углеводам, находящимся в биополимере в химически связанном состоянии с высокой энергией связи. Отсутствие выраженных высокотемпературных пиков свидетельствует, во-первых, об ином источнике поставке  $OB$ , во-вторых, о меньшей степени деструкции захороненного органического вещества торфяника (Меленевский и др., 2019). Растения-торфообразователи состоят преимущественно из трудногидролизуемых веществ, в частности содержат значительное количество целлюлозы, битумов и лигнина (Раковский, Пигулевская, 1978), что способствует большей “устойчивости”  $OB$  торфа в диагенезе (Козловская и др., 1978; Лиштван и др., 1989). Органо-минеральные отложения, напротив, имеют хорошо выраженный высокотемпературный пик  $S_2$  (рис. 3а), что указывает на присутствие зрелого керогена.

#### *Роль микроорганизмов в деструкции органического вещества и минералообразовании*

Данные микробиологических исследований (табл. 2) могут указывать на активное участие микроорганизмов в трансформации  $OB$ . В этом процессе одним из ключевых аспектов является круговорот углерода, с которым тесно сопряжены циклы азота, серы, фосфора и других химических элементов (Ковалев, 1985; Намсараев и др., 2009; Инишева и др., 2015). Установлено, что при трансформации захороненного  $OB$  важная роль принадлежит микроорганизмам, принимающим участие в цикле азота, таким как аммонифицирующие ( $AMB$ ), нитрифицирующие ( $НБ$ ) и денитрифицирующие бактерии ( $ДНБ$ ). Высокая численность  $AMB$  и  $НБ$  в верхних интервалах торфа свидетельствует о присутствии азотсодержащих органических веществ, способных вовлекаться в процессы аммонификации. Согласно (Раковский, Пигулевская, 1978; Савичев и др., 2019) падение численности  $НБ$  с глубиной является следствием ухудшения аэробных условий в торфяной залежи. Присутствие  $AMB$  по всему разрезу свидетельствует об активном развитии в торфе факультативно-анаэробных форм данных микроорганизмов (Бубина, 2010). Рост численности  $ДНБ$  вниз по разрезу торфяника указывает на то, что ведущая роль в круговороте азота в глубоких горизонтах торфа (в анаэробных условиях) принадлежит данной группе микроорганизмов, которая для завершения процессов деструкции  $OB$  использует продукты аммонификации и нитрификации — результат жизнедеятельности  $AMB$  и  $НБ$  при деструкции азотсодержащих органических соединений верхних интервалов торфа (Сергеева, Инишева, 2008). Увеличение содержания  $NO_3^-$  и  $NH_4^+$  (табл. 4) в болотных водах с глубиной является косвенным показателем активной деятельности микроорганизмов, участвующим в цикле азота:  $AMB$ ,  $НБ$  и  $ДНБ$ .

Отмечается довольно высокая численность по всему разрезу торфяника органотрофных микроорганизмов ( $OM$ ), использующих в качестве источников энергии широкий спектр органических соединений. Таким образом, биогеохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Однако, так как интенсивность и направленность данного процесса в разных горизонтах торфа согласно (Сергеева, Инишева, 2008) определяется генезисом захороненного органического вещества и длительностью торфообразования — нижние горизонты торфа, в случае с наиболее преобразованным  $OB$ , характеризуются максимальной активностью данной группы микроорганизмов (табл. 2). Меняющаяся гидродинамика торфяника, уплотнение и разуплотнение торфа влияет на его органическую часть: продвигающийся водообмен между подстилающими отложениями и торфяной залежью, приток вод разного

характера и сток формирующихся болотных вод за несколько тысячелетий, в частности, может приводить к большей деструкции ОВ нижележащих слоев торфа и росту РОУ в составе болотных вод (табл. 4). А высокая численность разных физиологических групп микроорганизмов в самых нижних интервалах Выдринского болота свидетельствует о жизнеспособном состоянии микробного комплекса на глубине.

Для торфяной залежи характерна высокая численность фосфатмобилизирующих бактерий (ФМБ), которые участвуют в минерализации фосфора, входящего в состав органических и минеральных веществ. Данная группа микроорганизмов способна переводить фосфор в растворимые формы в виде фосфат-аниона (Lambers et al., 2008), что, по-видимому, может способствовать росту  $\text{PO}_4^{3-}$  с глубиной (табл. 4). Максимальная численность ФМБ установлена в низинных торфах и составляет  $88 \text{ КОЕ/г} \times 10^3$  (табл. 2), а минимальная численность наблюдается в самых верхних интервалах торфа —  $5.4 \text{ КОЕ/г} \times 10^3$ . Т.е. характер распределения ФМБ по глубине разреза торфяника зависит от окислительно-восстановительных условий среды и степени доступности минеральных соединений фосфора — верховой (слаборазложившийся) торф является не благоприятной средой для развития данной группы микроорганизмов.

Наиболее информативными для понимания процессов преобразования минерального вещества торфа является послойное распределение численности железоокисляющие (Fe-ОХ) и марганцеокисляющие бактерий (Mn-ОХ). Данная группа микроорганизмов участвует в процессах окисления Fe (II) до Fe (III) и Mn (II) до Mn (IV) из растворенных в болотных водах соединений при участии кислорода. Согласно (Гранина, 2008), основные факторы, влияющие на численность и распределение Fe-ОХ и Mn-ОХ бактерий, это окислительно-восстановительные условия среды, содержание органического вещества в отложениях и наличие растворенных форм Fe и Mn в болотных водах. Железоокисляющие и марганцеокисляющие микроорганизмы активно развиваются только в самых верхних, “окисленных” ( $E_h = +257 \text{ мВ}$ ) слоях торфяника, где их численность составляет до 1800 и 822 КОЕ/г осадка соответственно (табл. 2). Мы предполагаем, что, как и в случае озерных осадков (Гранина, 2008; Юдович, Кетрис, 2014), Fe-ОХ и Mn-ОХ микроорганизмы играют ведущую роль в процессах окисления восстановленных форм железа и марганца в болотных отложениях. Не исключено, что деятельность именно данной группы микроорганизмов способствует существенному росту растворенного Fe (до 2.56 мг/л) в верхних интервалах торфа (табл. 5). Именно в верхних интервалах торфяника методом СЭМ было установлено присутствие в большом количестве гидроксидов Fe

(III), а участие Fe-ОХ микроорганизмов в формировании гидроксидов железа в торфе описано в литературе (Савичев и др., 2019).

Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), участвующие в процессах восстановления  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{H}_2\text{S}$  с использованием лабильных компонентов органического вещества играют важную роль в процессах диагенеза торфа (Кизильштейн, 1975; Ковалев, 1985). Данная группа микроорганизмов в небольшом количестве (382–1026 КОЕ/г) установлена только в самых нижних слоях торфяника (табл. 2). Согласно (Trudinger et al., 1972; Иванов, Каравайко, 2004; Юдович, Кетрис, 2011) СРБ способны использовать только низкомолекулярное органическое вещество (прежде всего ацетат, лактат, летучие жирные кислоты и пируват), прошедшее предварительную деградацию сложных органических молекул, катализируемую другими группами микроорганизмов. Это означает, что присутствие в болотных отложениях большого количества слабо разложившегося органического вещества в анаэробных условиях не благоприятствует развитию СРБ, которые требуют более глубокой предварительной деструкции ОВ. Таким образом, масштаб сульфатредукции зависит не от валового содержания ОВ, а от количества легкоусвояемых органических соединений, образовавшихся в результате деятельности других микроорганизмов. В низинных торфах (446–360 см), более высокое содержание зольности (рис. 4) и иной вещественный состав ОВ (рис. 2) способствуют максимально эффективной его “переработке” органотрофными микроорганизмами до низкомолекулярных компонентов (рис. 3), что отражается в присутствии здесь СРБ.

Стоит также отметить, что верховой торф не благоприятен для развития СРБ, т.к. бактериальные ассоциации верховых торфяников значительно беднее как в количественном, так и в качественном отношении по сравнению с низинными торфами (Кизильштейн, 1975; Волкова и др., 2010). Это может отражаться в низкой степени разложения верховых торфов, зависящей от характера деструкции первичного состава ОВ, которая лишает СРБ необходимых органических соединений. Кислые условия среды ( $\text{pH} = 4.0\text{--}4.9$ ) верхового торфа тоже не способствуют развитию СРБ. Так, например, согласно (Волков, 1984) оптимальный интервал значений pH для развития рода *Desulfovibrio* составляет 6.3–8.6 (в общих случаях СРБ развиваются в средах с pH равным 4–10). Поэтому рост значительный pH до 5.6 в низинном торфе может благоприятно сказываться на развитии сульфатредуцирующих микроорганизмов.

Таким образом, изменение концентрации минеральных соединений, интенсивности разложения ОВ, значений pH и  $E_h$  регулирует процессы бактериальной сульфатредукции, что в свою очередь приводит к неравномерному распределению серы

и ее форм по разрезу торфяника (табл. 3). Деятельность СРБ способствует резкому увеличению в низинном торфе валовой серы и восстановленных форм S (II) до максимальных значений (0,33 %). Помимо этого, рост восстановленной серы может быть связан с изменением гидрохимического режима болота и, вероятно, с ростом содержания железа и гумуса в торфе. Так, изменение гидрохимического режима определяет рост содержания сульфатов в болотных водах низинных торфов (табл. 4), что может влиять на интенсивность процессов бактериальной сульфатредукции согласно (Кизильштейн, 1975). Однако, малое количества восстановленных форм S (менее 1 %) косвенно свидетельствует об относительно низкой интенсивности сульфатредукции, что характерно для большинства болот Прибайкалья (Намсараев и др., 2009; Бобров и др., 2011; Леонова и др., 2022), где доминирующим терминальным процессом является метаногенез (Хахинов и др., 2012).

*Распределение химических элементов и аутигенное минералообразование*

**Распределение элементов.** В характере распределения химических элементов по разрезу торфяника можно выделить закономерности связные, как со сменой типа торфа, так и с условиями торфонакопления в голоцене. Рост концентраций Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Zr, La (рис. 4) в низинном торфе является следствием формирования болота в условиях богатого минерального питания, что отразилось в химическом составе болотных вод — увеличение в них суммарного содержания растворенных солей и ряда микроэлементов (табл. 4, 5). Это привело к обогащению минеральной части торфа в интервале 440–360 см рядом химических элементов: Zn (EF = 57,2), Cu (5,8), Ag (22,3), Br (11,9), Se (11,9), Sr (4,1) и Sb (2,2) (рис. 5). Близость залегания подстилающих пород, а также разрушение ряда минералов и фильтрация грунтовых вод через подошвенный горизонт залежи привело к повышению в пробах воды низинных торфов концентраций Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn и Ca, Mg. Так, в условиях повышенной кислотности Al становится подвижным и способен легко переходить в состав болотных вод из твердой фазы торфяников, а восстановительные условия среды способствуют накоплению в болотных водах Fe, Mn, Cu и Zn (Zaccoppe et al., 2007; Скороходова, Савичев, 2013; Иванова и др., 2017). Также, органическое вещество играет большую роль в разрушении структур алюмосиликатных минералов и выносе алюминия (Helmer et al., 1990). Рост концентраций Mn в болотных водах низинного торфа может быть связан с образованием комплексных соединений марганца с органическим веществом гуминового типа (Шварцев и др., 2012).

По мере торфонакопления связь с подстилающими породами постепенно ослабевает

и происходит снижение концентраций химических элементов в зольной части торфа. На начальной стадии формирования мезотрофного болота (360–220 см) в торфе существенно снизились только значения зольности, Si, Ca, Ba, Cu, Zn и La, а концентрации остальных элементов уменьшались незначительно, либо такового уменьшения не произошло (Mn, K, Sb, Br, Sn, Nb, Mo, Ni). Для йода отмечен даже рост его содержаний. Более существенно изменился состав болотных вод (табл. 4, 5). Переход болота на мезотрофную фазу развития совпадает с уменьшением в их составе содержаний PO<sub>4</sub>, Al, Fe, Ni, Ca, Mg. Снижение значений pH способствовало падению концентраций гидрокарбонат иона, вплоть до его полного исчезновения.

Отдельно выделяется средний интервал переходного торфа (220–180 см) для которого характерно значительное изменение в распределении ряда химических элементов (рис. 4). Во это время на болоте произошла деградация древесного яруса и здесь стали господствовать слабооблесенные травяно-бриевые сообщества (рис. 2). Факторы повышения зольности и плотности торфа при доминировании зеленых мхов в начале атлантической фазы голоцена (~7,3–6,5 тыс. л. н.) указывают на тенденцию похолодания и роста увлажнения, что характеризуется условиями близкими к условиям лесотундры. Это привело к резкому увеличению глинистых частиц в питающих водах. Рост зольности на фоне похолодания указывает на повышение водности болота и его промывной характер, что привело к росту содержаний Si, Al, Br, Sn, Rb, Ba, Y и образованию торфов не нормальной зольности.

В иной геохимической обстановке происходило образование верхней части переходного торфа (180–48 см) — в условиях существенного снижения минерального питания, указывающего на естественный ход торфонакопления с образованием нормальнозольных торфов. Это привело к падению зольности и содержания ряда химических элементов (Al, Ca, Sr, Br, K, Mn, Zn и Cu), что указывает на наметившийся тренд перехода болота к олиготрофному типу. Изменение регионального климата в период 6,5–2,3 тыс. л. н., который из влажного и теплого сменялся более холодным и континентальным (Bobrov et al., 2023), привело к смене растительных сообществ в районе Выдринского болота. Согласно (Шарова и др., 2015) около 6,8–6 тыс. л. н. в районе исследования завершилось оптимальное время для расцвета влажных пихтовых и еловых лесов, произошла коренная перестройка структуры ландшафтов и состава растительного покрова. Данное изменение и отразилось в характере накопления ряда химических элементов, особенно заметное по распределению K, Mn и Br (рис. 4).

Переход болота на олиготрофную стадию развития (48–0 см) совпадает со значительным увеличением на глубине 48–23 см средних содержаний Fe

(до 0.36 %), Ca (до 0.29 %) и Sr (с 9.27 до 22.77 мг/кг), а также — Si, Al, Zr, Y (рис. 4). Возрастание зольности и указанных химических элементов, несмотря на переход болота на олиготрофную стадию развития и снижение минерализации болотных вод (табл. 4, 5), обусловлено, возможно, воздушным поступлением минеральных веществ, не повышающих трофность болотных субстратов. Выше по разрезу (23–0 см) отмечается закономерное снижение зольности и валовых содержаний Si, Al, Zr, Sr, Fe и Ca, характерное для олиготрофных болот и их естественного развития. Сходство в накоплении Fe и Ca в верховом торфе обусловлено преимущественно атмосферным питанием болота (Архипов, Бернатонис, 2013).

Заметное увеличение содержаний Mn в верхних 15-ти см торфа может указывать на резкую смену окислительно-восстановительных условий среды, которые определяют поведение данного элемента в профиле торфяника, т.к. марганец наиболее чувствительный к смене значений Eh (Ефремова и др., 2003; Юдович, Кетрис, 2014). Это приводит к различию в поведении Fe и Mn в верхних интервалах — снижение валовых значений железа в торфе и увеличение растворенного Fe в болотных водах с 0.71 до 2.56 мг/л на фоне довольно низких содержаний Mn 0.008–0.021 мг/л (табл. 5). Стоит также отметить рост в верхней части профиля торфяника концентраций Zn (с 6 до 43 мг/кг), что может быть следствием связывания его в кислородных условиях с менее гумифицированным органическим веществом и/или образование неустойчивых связей Zn с гуминовыми кислотами (Zaccone et al., 2007).

Также рост содержаний Mn и Zn может быть обусловлен фактором воздушной миграции (Архипов, Бернатонис, 2015), т.е. связан с антропогенным воздействием на болотную экосистему в XX и XXI веках. Такое воздействие подтверждается ростом концентраций Hg (0.055 мг/кг), Pb (4.3 мг/кг) и As (6.2 мг/кг) в верхних горизонтах торфа (рис. 4). Таким образом, вследствие современного загрязнения атмосферы, обусловленного проложенной в 1 км от объекта исследования автодорогой, сжиганием топлива в промышленных центрах, благоприятными розами ветров, происходит поступление и осаждение группы халькофильных элементов (Zn, Hg, Pb, As) в приповерхностных горизонтах торфяной залежи. Увеличение содержаний K до 0.29 % в интервале 15–0 см свидетельствует о возросшем количестве атмосферного аэрозоля в XX и XXI веках. Еще одним локальным источником привноса в атмосферу халькофильных элементов являются учащающиеся за последнее столетие лесные пожары на юго-восточном побережье оз. Байкал (Ходжер, 2005).

**Минералы Fe.** Для исследованного торфяника характерно образование различных минералов железа — гидро- и окислы Fe, сидерит, вивианит,

сульфиды. Наблюдается смена вниз по разрезу ассоциаций аутигенных минеральных фаз железа (рис. 6): верховые торфа характеризуются развитием оксидов и гидроксидов, для переходных торфов отмечается присутствие гидроксидов и фосфатов Fe (в нижней части), низинная часть торфяной залежи характеризуется присутствием уже карбонатов и сульфидов Fe. Т.е. изменение окислительно-восстановительных условий среды (вследствие микробиологических процессов) вниз по разрезу залежи торфа приводит к смене ассоциаций минеральных новообразований — главным образом снижение доли оксидов, гидроксидов Fe и появление вивианита. Так как при всей совокупности находящихся в торфах химических компонентов, в первую очередь, образуются фосфаты железа, поскольку произведение растворимости для вивианита ниже произведения растворимости для сидерита или ферригидрита (Лукашев и др., 1971; Ковалев, 1985). Фосфаты железа в материале торфа Выдринского болота встречаются в виде псевдоморфоз по растительным остаткам и приурочены к скоплениям минерального вещества (рис. 6а). Присутствие данных минералов тяготеет к нижним интервалам переходного торфа (280–260 и 320–300 см) и нередко фосфаты железа встречались совместно с гидроксидами Fe (III).

Источниками фосфора для образования фосфатов железа в исследованном торфянике может быть:

1. Разложение растительных остатков в ходе торфообразования и инфильтрация растворов, содержащих  $\text{PO}_4^{3-}$ , из верхнего жизнедеятельного горизонта вглубь торфяника.

2. Поступление фосфора с болотными водами из подстилающих торфяник органо-минеральных отложений. При этом согласно (Лукашев и др., 1971; Ковалев, 1985) количество вивианита в торфе определяется главным образом фосфатным ионом, а не ионом железа, который будет находиться в избытке (для Выдринского болота — до 2.6 мг/л). Поэтому значительный рост в болотных водах  $\text{PO}_4^{3-}$  вниз по разрезу торфяника с 0.007 до 0.198 мг/л (табл. 4) создает благоприятные условия для образования фосфатов железа. Образование аутигенного вивианита в торфе может происходить по следующей схеме (Шерышева, Морозов, 2012): накопление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в болотных водах → образование аморфных соединений двухвалентного железа (центров кристаллизации) → выпадение нерастворимого минерального осадка. Данные физико-химического моделирования подтверждают, что с глубиной в болотных водах начинает доминировать восстановленная форма железа —  $\text{Fe}^{2+}$  (табл. 6).

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

в реакционноспособное состояние. Так, в интервалах торфа, где было установлено присутствие фосфатов Fe (320–300 см), значительно возрастает численность фосфатмобилизирующих бактерий (табл. 2), которые способны переводить минеральный и органический фосфор в его растворимые формы в виде  $\text{PO}_4^{2-}$  (Lambers et al., 2008).

Ниже по разрезу (430–390 см) было установлено присутствие единичных хлопьевидных микрочастиц сидерита размерностью 4–6 мкм (рис. 6б). Сидерит располагался на поверхности растительных остатков, часто включал в свой состав примесь Mn (до 3 %) и Ca (до 4 %). Элементный анализ сидерита показал повышенное содержание марганца по сравнению с оксидами и гидроксидами железа. Согласно (Лукашев и др., 1971) образование твердой сидеритовой фазы в болотах возможно при частичной потере  $\text{CO}_2$  в более глубоких интервалах торфа. Также, как мы предполагаем, аутигенному образованию сидерита способствует снижение кислотности среды, появление в составе болотных вод гидрокарбонат-иона (табл. 4) и рост доли  $\text{FeHCO}_3^+$ , по данным физико-химического моделирования (табл. 6). Таким образом, смена химического состава болотных вод по глубине разреза торфяных отложений, выраженная в росте концентраций  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (табл. 4), привела, в свою очередь, к изменению форм нахождения ряда растворенных химических элементов: прежде всего Fe, а также Cu, Zn.

В слоях низинного торфа, лежащих в непосредственной близости от органо-минеральных отложений (440–435 см), обнаружено присутствие

сульфидов железа, которые представляют собой аморфные хлопьевидные частицы микронной размерности (рис. 6в). Образование сульфидов железа по большей части не характерно для условий олиготрофных болот и относится почти исключительно к низинным типам торфа (Кизильштейн, 1975). Недостаточное количество сульфатов в болотных водах, отсутствие “доступного” органического вещества и высокая кислотность среды являются сдерживающим фактором для развития процесса сульфидообразования в Выдринском болоте, что ограничивает накопление сульфидной серы в торфянике (табл. 3). По-видимому, только в самых нижних интервалах торфа создаются благоприятные условия для сульфидообразования, которые выражаются в росте pH, валового содержания Fe в зольной части торфа (рис. 4, 5) и концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  в болотных водах до 12.2 мг/л (табл. 4). Однако низкая интенсивность бактериальной сульфатредукции не приводит к образованию пирита, конечного продукта превращения бактериального сероводорода (Волков, 1984). Обнаруженные нами минералы представляют собой сульфиды железа (II) следующего состава: Fe (42), S (19), O (37 мас. %), что предположительно является гидротроилитом. Почти полное отсутствие сульфидов железа в торфе можно объяснить также прочным связыванием реакционных форм Fe в металлоорганические комплексы с гуминовыми и фульвокислотами (Иванова и др., 2017), которое приводит в условиях присутствия в среде бактериального  $\text{H}_2\text{S}$  к формированию еще и сульфидов Cu, Zn, о чем будет сказано ниже.

**Таблица 6.** Долевое распределение (%) химических форм элементов в болотных водах

Форма элемента	0–10 см	140–150 см	230–240 см	430–440 см
<b>C</b>				
$\text{HCO}_3^-$	0	0	92.97	95.67
$\text{CO}_2^0$	4.33	8.96	2.13	1.98
$\text{CO}_3^{2-}$	0	0	0.71	0.3
$\text{H}_2\text{CO}_3^0$	95.67	91.04	4.19	2.05
<b>Fe</b>				
$\text{Fe}^{2+}$	45.88	76.86	83.85	81.06
$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	54.12	23.14	11.02	7.81
$\text{FeHCO}_3^+$	0	0	5.13	11.13
<b>Mn</b>				
$\text{Mn}^{2+}$	98.94	99.37	99.7	99.82
$\text{MnOH}^+$	0.13	0.13	0	0.11
$\text{MnSO}_4^0$	0.93	0.5	0.3	0.07
<b>Cu</b>				
$\text{Cu}^{2+}$	91.97	79.07	40.86	35.11
$\text{CuHCO}_3^+$	8.03	20.93	59.14	64.89
<b>Zn</b>				
$\text{Zn}^{2+}$	90.75	84.29	50.97	32.12
$\text{ZnHCO}_3^+$	9.25	15.71	49.03	67.88

**Таблица 7.** Распределение и размер (мкм) микрочастиц Cu и Zn в торфянике Выдринский

Глубина, см	Cu			Zn					
	Сумма	<500	>500	Сумма	150	200	250	300	500
320–325	67	67	0	51	45	4	1	1	0
365–370	764	739	25	805	387	296	102	15	5
390–395	748	701	47	723	189	239	179	82	34
430–435	279	279	0	101	90	8	2	1	0
435–440	5	4	1	6	3	2	0	1	0
440–445	2	2	0	4	3	1	0	0	0
445–450	0	0	0	1	1	0	0	0	0

Примечания. Количество частиц дано в навеске торфа массой 150 мг.

Можно заключить, что оксиды и гидроксиды Fe, вивианит, сидерит и гидротроилит — это члены одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через режим кислотности, углекислого газа и водородного показателя. Т.е. в условиях неустойчивости болотной системы процесс формирования минералов Fe близок к начальным стадиям диагенеза. О незавершенности процессов минералообразования в торфянике свидетельствуют гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов.

**Аномальные проявления концентраций Cu и Zn.** Нижние интервалы торфа (432–428 см) характеризуются аномально высокими содержаниями Cu и Zn на уровне 500 и 600 мг/кг соответственно (рис. 4), а коэффициенты обогащения (EF) подтверждают интенсивное накопление в данном интервале Cu (EF = 5.8) и Zn (57.2) (рис. 5). В подстилающих торф минеральных отложениях содержания Cu и Zn снижаются до 39.5 и 81.2 мг/кг соответственно. Сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ показал, что Cu и Zn накапливаются в виде микрочастиц размерностью от 150 до 500 мкм, при этом количество частиц резко уменьшается в подстилающих торфяник минеральных отложениях (табл. 7).

Источником поступления данных элементов мог быть значительный поверхностный сток до 11 тыс. л. н. (Bobrov et al., 2023), особенно в периоды непродолжительных потеплений молодого дриаса (Bezrukova et al., 2011). Похолодание ~12 тыс. л. н. (Bobrov et al., 2023), вызывающее промораживание торфяника, могло приводит к нарушению внутризалежного водообмена — в результате избыточная вода, насыщенная минералами, также могла формировать неконституционную, балластную часть зольной части торфа. Все это приводило к накоплению Cu и Zn в материале торфа в условиях кислой среды и восстановительной обстановки, т.к. данные элементы являются активными водными мигрантами в коллоидной, взвешенной и растворенной формах (Скорородова, Савичев, 2013). Согласно (Геворгян и др., 2018), сорбционная емкость

торфа по цинку довольно высокая и составляет 14 мг/г, поэтому данные элементы при постоянном (и достаточном) поступлении “извне” могли интенсивно накапливаться в торфянике. Существенное накопление Cu и Zn в слое торфа 432–428 см приводило, по-видимому, к последующему выщелачиванию данных элементов в болотную воду вышележащих интервалов, по мере нарастания торфяной залежи, что способствовало росту концентраций растворенного Cu (до 0.84 мг/л) и Zn (0.21 мг/л) в слое 400–390 см (табл. 5).

Деятельность сульфатредуцирующих бактерий могла вносить дополнительный вклад в накопление данных элементов (Бобров и др., 2011; Богуш и др., 2019). В восстановительных условиях среды при разложении ОВ группами органотрофных, ДНБ, ФМБ, АМ микроорганизмов и при участии СРБ медь и цинк образует сульфиды на поверхности сфагнома (рис. 7). Исследования показывают (Gstoettner, Fisher, 1997) пассивную биоаккумуляцию Zn как живым, так и уже отмершим сфагновым мхом, который активно концентрирует данный металл из болотных вод. Известно (Буторова и др., 2010), что СРБ рода *Desulfovibrio* способны при наличии в субстрате  $Cu^{2+}$  образовывать сульфиды меди — ковеллин ( $CuS$ ) и халькоцит ( $Cu_2S$ ). Таким образом, сфагнум может служить неким сорбционным центром (Ларгин, Трошичева, 1966), стягивая на себя ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , где далее, под действием бактериального сероводорода, возможно образование аутигенных сульфидов.

Однако, высокие значения Cu и Zn в интервале 440–360 см являются в первую очередь отражением характерных условий торфонакопления, а микробная деятельность приводила только к еще большему концентрированию Cu и Zn на локальных участках торфа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преобразование органического вещества торфа Выдринского болота происходит, в основном, в анаэробных, восстановительных условиях. Верховой торф, сложенный из сфагновых мхов,

показывает наименьшую преобразованность ОВ, что выражается в присутствии низкотемпературных пиков (лабильные компоненты ОВ) в составе пирограмм. Отмечается постепенное сглаживание форм пирограмм и исчезновение низкотемпературных пиков с глубиной. Пиролиз показал, что органическое вещество переходного и низинного торфа уже не содержит в своем составе лабильных белково-углеводных веществ. В целом, пирограммы торфа не имеют четко выраженных высокотемпературных пиков, “зачатков” макромолекулярной структуры керогена (преобразованное ОВ).

Высокая численность аммонифицирующих и нитрифицирующих микроорганизмов в верхних горизонтах торфа свидетельствует о присутствии здесь азотсодержащих органических веществ, способных вовлекаться в процессы аммонификации. В более глубоких горизонтах торфа в анаэробных условиях ведущую роль в цикле азота начинают играть денитрифицирующие бактерии. Железо- и марганецоксилирующие микроорганизмы участвуют в процессах окисления восстановленных форм Fe и Mn в самых верхних горизонтах болотных отложений в аэробных условиях. Характер распределения фосфатмобилизирующих бактерий в торфе зависит от окислительно-восстановительных условий среды и степени доступности минеральных соединений фосфора, которое выражается в росте численности данной группы микроорганизмов в средних и нижних слоях торфа, что способствует формированию здесь фосфатов Fe. Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к образованию аутигенных сульфидов железа, меди и цинка в самых нижних интервалах торфа. Малое количество S (II) косвенно свидетельствует об относительно низкой интенсивности процессов бактериальной сульфатредукции. Высокая численность органотрофных микроорганизмов по всему разрезу торфяника указывает на то, что биохимические процессы цикла углерода охватывают всю толщу торфяной залежи. Высокая численность большинства физиологических групп микроорганизмов в самых нижних интервалах торфа свидетельствует о жизнеспособном состоянии микробного комплекса на глубине.

Для низинного типа торфа характерно увеличение Si, Al, Fe, Ca, Sr, Ba, Zr, La, что является следствием формирования болота в условиях богатого минерального питания, которое выражается в химическом составе болотных вод — рост суммарного содержания основных ионов и ряда микроэлементов (Al, Fe, Mn, Sr). Нижние слои имеют достаточно высокие содержания Cu (500) и Zn (600 мг/кг), обусловленные значительным поверхностным стоком на начальных этапах образования болота. В зольной части переходного торфа отмечается снижение содержания Si, Fe, Sr, Br, K Si, Ca, Ba, Cu, Zn и La, которое отражает постепенное ослабевание связи торфяной

залежи с подстилающими породами и указывает на переход болота к верховому типу, что приводит к уменьшению в составе болотных вод содержания  $PO_4$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ , Al, Fe, Ni, Ca, Mg. Переход Выдринского болота на олиготрофную стадию развития ознаменовался увеличением Si, Al, Fe, Ca, Sr, обусловленного поступлением минеральных веществ, путем эолового привноса. Олиготрофная стадия характеризуется падением содержания большинства химических элементов. В приповерхностном горизонте торфа отмечается увеличение содержания K, Mn, Zn, Hg, Pb и As, что связано с ростом запыленности атмосферы и антропогенным воздействием на болотную экосистему в XX и XXI веках.

Вниз по разрезу торфяника происходит смена ассоциаций аутигенных минеральных фаз железа, что связано с изменением окислительно-восстановительных условий среды. Олиготрофная толща характеризуется развитием оксидов и гидроксидов Fe, для переходных торфов отмечается присутствие гидроксидов и фосфатов Fe, а эвтрофная часть торфяной залежи характеризуется присутствием уже карбонатов и сульфидов Fe. Оксиды и гидроксиды Fe, вивианит, сидерит и гидротроилит обнаруженные в торфе — это члены одного минералогического ряда, в пределах которого они связаны между собой через режим кислорода, углекислого газа и водородного показателя. В условиях неустойчивости болотной системы процесс формирования минералов Fe близок к начальным стадиям диагенеза, что выражается в незавершенности процессов минералообразования, о котором свидетельствует гелеобразное агрегатное состояние минеральных масс, псевдоморфозы, отсутствие четко выраженной структуры кристаллов.

*Авторы выражают благодарность д.г.-м.н. С. К. Кривоногову за организацию и проведение буровых работ, к.ф.-м.н. В. Н. Меленевскому за помощь в интерпретации данных пиролитического анализа, научному редактору М. И. Дину и анонимным рецензентам за ценные замечания и предложения.*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-05-00655 А и № 18-35-00072 мол.а. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (проект № 122041400193–7) в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и государственного задания Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН (проект № 121031300155-8).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архипов В. С., Маслов С. Г. (1998) Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири. *Химия растительного сырья*. 4, 9–16

- Архипов В. С., Бернатонис В. К. (2013) Распределение кальция и железа в вертикальном профиле торфяных залежей таежной зоны Западной Сибири. *Известия Томского политехнического университета. Гидрология*. **323** (1), 173–178.
- Архипов В. С., Бернатонис В. К. (2015) Распределение марганца в торфяных залежах Томской области. *Известия Томского политехнического университета*. **326** (7), 27–35.
- Бамбалов Н. Н. (2013) Соотношение биотических и абиотических процессов при формировании торфяных и сапропелевых отложений. *Междисциплинарный научный и прикладной журнал "Биосфера"*. **5** (2), 211–222.
- Бобров В. А., Богуш А. А., Леонова Г. А., Краснобаев В. А., Аношин Г. Н. (2011) Аномальные проявления концентраций цинка и меди в торфянике верхового болота Южного Прибайкалья. *ДАН*. **439** (6), 784–788.
- Богуш А. А., Бобров В. А., Климин М. А., Бычинский В. А., Леонова Г. А., Кривоногов С. К., Кондратьева Л. М., Прейс Ю. И. (2019) Особенности формирования отложений и концентрирования элементов в профиле торфяника Выдринский (южное Прибайкалье). *Геология и геофизика*. **60** (2), 194–208.
- Бубина А. Б. (2010) Характеристика микрофлоры торфов эвтрофного болота. *Вестник ТГПУ*. **93** (3), 142–148.
- 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**, 19–28.
- Веретенникова Е. Э. (2013) Содержание и распределение химических элементов в торфах южнотаежной подзоны Западной Сибири. *География и природные ресурсы*. **2**, 89–95.
- Веретенникова Е. Э., Курьина И. В., Дюкарев Е. А., Головацкая Е. А., Смирнов С. В. (2021) Геохимические особенности торфяных залежей олиготрофных болот южно-таежной зоны Западной Сибири. *Геохимия*. **66** (6), 562–576.
- Veretennikova E. E., Kuryina I. V., Dyukarev E. A., Golovatskaya E. A., Smirnov S. V. (2021) Geochemical Features of Peat Deposits at Oligotrophic Bogs in the Southern Taiga Subzone of West Siberia. *Geochem. Intl*. **59** (6), 618–631.
- Волков И. И. (1984) Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 272 с.
- Волкова Е. М., Головченко А. В., Самощенко Н. В., Музафаров Е. Н. (2010) Микробиологическая характеристика торфов Тульской области. *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. **1**, 204–214.
- Вишнякова Е. К., Миронычева-Токарева Н. П., Косых Н. П. (2012) Динамика разложения растений на болотах Васюганья. *Вестник ТГПУ*. **7** (122), 87–93.
- Вышемирский В. С., Ямковская Л. С. (1992) К диагенезу органического вещества. Новосибирск, 76 с.
- Геворгян С. А., Айрапетян С. С., Мартиросян Д. А. (2018) Определение сорбционной емкости торфа по Sr, Zn и Fe. *Химический журнал Армении*. **71** (1–2), 62–67.
- Головацкая Е. А., Никонова Л. Г. (2013) Разложение растительных остатков в торфяных почвах олиготрофных болот. *Вестник Томского государственного университета. Биология*. **3** (23), 137–151
- Гранина Л. З. (2008) Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 156 с.
- Ефремова Т. Т., Ефремов С. П., Кущеногий К. П., Онучин А. А., Переседов В. Ф. (2003) Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи. *Почвоведение*, **5**, 557–567.
- Иванова Е. С., Харанжевская Ю. А., Миронов А. А. (2017) Латеральное распределение и миграция химических элементов в водах болот бассейнов рек Бакчар и Икса (западная Сибирь). *Вестник Московского университета. Серия 5. География*. **4**, 55–64.
- Иванов М. В., Каравайко Г. И. (2004) Геологическая микробиология. *Микробиология*. **73** (5), 581–597.
- Инишева Л. И., Головченко А. В., Сергеева М. А. (2015) Биохимические процессы и газовый режим болот разного генезиса. *Сибирский экологический журнал*. **22** (4), 570–582.
- Карпов И. К. (1981) Физико-химическое моделирование в геохимии. Новосибирск, Наука, 246 с.
- Кизильштейн Л. Я. (1975) Генезис серы в углях. Р-Дону: Изд-во РГУ, 200 с.
- Ковалев В. А. (1985) Болотные минералого-геохимические системы. Минск: Наука и техника, 327 с.
- Козловская Л. С., Медведева В. М., Пьявченко Н. И. (1978) Динамика органического вещества в процессе торфообразования. Л.: Наука, 176 с.
- Ларгин И. Ф., Трошичева Т. В. (1966) Вторичные минеральные образования в растениях-торфообразователях. Калинин: Калининский политехнический институт.
- Лиштван И. И., Король Н. Т. (1975) Основные свойства торфа и методы их определения. *Минск: Наука и техника*, 319 с.
- Лиштван И. И., Базин Е. Т., Гамаюнов Н. И., Терентьев А. А. (1989) Физика и химия торфа. М.: Недра, 304 с.
- Леонова Г. А., Мальцев А. Е., Айсуева Т. С., Бобров В. А., Меленевский В. Н., Бычинский В. А., Мирошниченко Л. В. (2022) Геохимия раннего диагенеза болотных отложений на примере голоценового разреза торфяника Дулиха (Восточное Прибайкалье). *Геология и геофизика*. **63** (6), 830–850.
- Лукашев К. И., Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А., Генералова В. А. (1971) Геохимия озерно-болотного литогенеза. М.: Наука и техника, 280 с.
- Меленевский В. Н., Леонова Г. А., Бобров В. А., Каширцев В. А., Кривоногов С. К. (2015) Трансформация органического вещества в голоценовых осадках

- озера Очки (Южное Прибайкалье) по данным пиролиза. *Геохимия*. **60** (10), 925–944.
- Melenevskii V. N., Leonova G. A., Bobrov V. A., Kashirtsev V. A., Krivonogov S. K. (2015) Transformation of Organic Matter in the Holocene Sediments of Lake Ochki (South Baikal Region): Evidence from Pyrolysis Data. *Geochem. Int.* **53** (10), 903–921.
- Меленевский В. Н., Климин М. А., Толстокоров С. В. (2019) Диагенез органического вещества торфа по данным пиролиза Рок Эвал. *Геохимия*. **64** (2), 206–211.
- Melenevskii, V.N., Klimin, M.A., Tolstokorov, S.V. (2019) Diagenesis of Organic Matter in Peat: Rock–Eval Pyrolysis Data. *Geochem. Int.* **57** (2), 227–231.
- Намсараев Б. Б., Хахинов В. В., Турунхаев А. В. (2009) Болотные экосистемы перешейка полуострова Святой Нос. *География и природные ресурсы*. **4**, 66–71.
- Намсараев Б. Б., Земская Т. И. (2000) Микробиологические процессы круговорота углерода в донных осадках озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН филиал “Гео”, 154 с.
- Раковский В. Е., Пигулевская Л. В. (1978) Химия и генезис торфа. М.: Недра, 231 с.
- Савельева А. В., Юдина Н. В., Инишева Л. И. (2010) Состав гуминовых кислот торфов разной степени гумификации. *Химия твердого топлива*. **5**, 21–25.
- Савичев О. Г. (2015) Геохимические показатели болотных вод в таежной зоне Западной Сибири. *Известия РАН. Серия географическая*. **4**, 47–57.
- Савичев О. Г., Шмаков А. В. (2012) Вертикальная зональность и внутригодовые изменения химического состава вод Тимирязевского болота (Томск, Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета*. **320** (1), 156–172.
- Савичев О. Г., Гусева Н. В., Куприянов Е. А., Скороходова А. А., Ахмед-Оглы К. В. (2013) Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ. *Известия Томского политехнического университета*. **323** (1), 168–172.
- Савичев О. Г., Наливайко Н. Г., Рудмин М. А., Мазуров А. К. (2019) Микробиологические условия распределения химических элементов по глубине торфяной залежи в экосистемах восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь). *Известия Томского политехнического университета*. **330** (9), 184–194.
- Семенов Е. И. (2002) Минералогический справочник. М.: ГЕОС, 214 с.
- Сергеева М. А., Инишева Л. И. (2008) Биохимические процессы в олиготрофных торфяных залежах Васюганского болота. *Вестник ТГПУ*. **4** (78), 57–63.
- Скороходова А. А., Савичев О. Г. (2013) Содержания и формы миграции меди и цинка в природных водах васюганского болота. *Вестник Томского государственного университета*. **368**, 166–172.
- Хахинов В. В., Намсараев Б. Б., Доржиева Г. С., Бурюхаев С. П. (2012) Гидрохимическая и микробиологическая характеристики болотных экосистем перешейка полуострова Святой Нос (озеро Байкал). *География и природные ресурсы*. **4**, 65–71.
- Ходжер Т. В. (2005) Исследование состава атмосферных выпадений и их воздействия на экосистемы Байкальской природной территории: автореф. дис. ... докт. географических наук. Москва: ИСЭМ СО РАН, 12–28.
- Чудненко К. В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск, Академическое издательство “Гео”, 287 с.
- Шарова О. Г., Безрукова Е. В., Летунова П. П. (2015) Растительность и климат Танхойской подгорной равнины (южное побережье оз. Байкал) в позднеледниковье и голоцене. *Известия Иркутского Государственного Университета*. **11**, 86–102.
- Шварцев С. Л., Серебренникова О. В., Здвижков М. А., Савичев О. Г., Наймушина О. С. (2012) Геохимия болотных вод нижней части бассейна Томи (юг Томской области). *Геохимия*. **50** (4), 403–417.
- Shvartsev S. L., Serebrennikova O. V., Zdvizhkov M. A., Savichev O. G., Naimushina O. S. (2012) Geochemistry of wetland waters from the lower Tom basin, Southern Tomsk oblast. *Geochem. Int.* **50** (4), 367–380.
- Шерышева Н. Г., Мороз В. П. (2012) Динамика образования вивианита в накопительных культурах метанотрофных и водородокисляющих бактерий в процессе анаэробного Fe(III) восстановления. *Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии*. **21** (3), 16–24.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Юдович Я. Э., Кетрис М. П. (2014) Геохимия марганца. Изд-во: Геопринт, Сыктывкар, 540 с.
- Bezrukova E. V., Tarasov P. E., Kulagina N. V., Abzaeva A. A., Letunova P. P., Kostrova S. S. (2011) Palynological study of Lake Kotokel’ bottom sediments (Lake Baikal region). *Russian Geology and Geophysics*. **52** (4), 458–465
- Bobrov V. A., Maltsev A. E., Krivonogov S. K., Preis Yu. I., Klimin M. A., Leonova G. A. (2023) Peatland history under post-glacial climate changes in the southern Baikal region: Biogeochemical evidence from the Vydrino Bog (Tankhoi piedmont plain). *Quaternary Int.* **672** (30), 14–29
- Geostandards Newsletter. (1994) Elsevier, Netherland, Special Issue XVIII, 53.
- Goldstein G. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Fiori C., Lifshin E. (1981) Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York: Plenum Press, 235 p.
- Gstoettner E. M., Fisher N. S. (1997) Accumulation of Cadmium, Chromium, and Zinc by the Moss Sphagnum Papillosum Lindl. *Water, Air, & Soil Pollution*. **93**, 321–330.
- Helmer E. H., Urban N. R., Eisenreich S. J. (1990) Aluminum geochemistry in peatland waters. *Biogeochemistry*. **9** (3), 247–276.
- Lambers H., Chapin F. S., Pons T. L. (2008) Plant Physiological Ecology. Second Edition. Springer, 605 p.
- Leonova G. A., Maltsev A. E., Melenevsky V. N., Krivonogov S. K., Kondratyeva L. M., Bobrov V. A., Suslova M. Y. (2019) Diagenetic transformation of organic

