

УДК 550.47

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИСТОЧНИКА МЕЖМЕРЗЛОТНЫХ ВОД СУЛЛАР: ВТОРИЧНОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И ПОТОКИ МЕТАНА

Солдатова Евгения Александровна^{1,2},
2a61@mail.ru

Сидкина Евгения Сергеевна²,
SidkinaES@yandex.ru

Кирюхин Богдан Александрович¹,
bogdan.kirukhin67@gmail.com

Максимов Прокопий Николаевич³,
pnm1@tpu.ru, yakutprosh@gmail.com

Кривенок Людмила Алексеевна⁴,
krivenok@ifaran.ru

Иванов Владимир¹,
v.ivanov@utmn.ru

Тананаев Никита Иванович^{5,6},
tanni@s-vfu.ru

¹ Тюменский государственный университет,
Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6.

² Геологический институт РАН,
Россия, 119017, г. Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 1.

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 635050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

⁴ Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН,
Россия, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3.

⁵ Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН,
Россия, 670010, г. Якутск, ул. Мерзлотная, 36.

⁶ Северо-Восточный федеральный университет,
Россия, 670013, г. Якутск, ул. Кулаковского, 46.

Актуальность и объект исследования. Межмерзлотные водоносные горизонты и области их разгрузки с приуроченными к ним сезонными наледями подземных вод – особые мерзлотно-гидрогеологические и гидрохимические системы, нетипичные для мощной сплошной криолитозоны центральной Якутии. Различия в содержании хлорфторуглеродов указывают на анаэробный статус некоторых источников, предполагающий микробную деградацию этих соединений метаногенными бактериями. В области разгрузки таких источников происходит резкая смена геохимической обстановки, приводящая к трансформации химического состава вод и запуская процессы вторичного минералообразования в этой буферной области. В данной работе рассмотрена геохимическая система источника Суллар – самого северного и наименее изученного в группе источников межмерзлотных вод правобережья р. Лены. В ходе экспедиционных исследований в зоне разгрузки источника нами была обнаружена интенсивная аккумуляция аутигенных минералов, в первую очередь соединений железа, а также формирующиеся на них бактериальные маты в виде опалесцирующей пленки. Ряд исследователей связывает трансформацию соединений железа при оттаивании многолетнемерзлых пород с процессами миграции и преобразования органического вещества, в том числе его микробного потребления с выделением метана. Мы предположили наличие взаимосвязи между особенностями вторичного минералообразования и содержанием и эмиссией метана в зоне разгрузки источника. Представленная работа – первое комплексное описание гидрохимии источника межмерзлотных вод Суллар.

Целью работы было выявить влияние геохимических условий и микробных сообществ на формирование вторичных минералов и потоков метана с поверхности источника, в частности, оценить влияние смены геохимической обстановки при разгрузке межмерзлотных вод на осаждение Fe и проанализировать связь между этим процессом и потоками метана. Для этого были изучены химический состав воды источника Суллар, потоки парниковых газов с его поверхности, а также минеральный и микробиологический состав корок вторичных минералов и элювия, отобранных в долине источника в непосредственной близости от точек отбора проб воды.

Методы. Содержание основных ионов определялось методом ионной хроматографии. Концентрация гидрокарбонат иона и растворенной углекислоты рассчитаны методом равновесного моделирования исходя из значений pH и Eh системы. Содержание микрокомпонентов определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для выявления сезонной и годовой изменчивости был проведен ретроспективный анализ данных о химическом составе воды источника Суллар за период с 1962 по 2020 гг. Удельные потоки были измерены при помощи камерного метода. Концентрация метана определялась методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Текстурно-структурные особенности корок вторичных минералов и элювия определены с помощью петрографического микроскопа. Химический состав отдельных минеральных фаз оценивался с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного детектором для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Концентрацию ДНК измеряли на флуориметре. Библиотеки ампликонов создавали с помощью полимерной цепной реакции с универсальными праймерами для области V4. Равновесное моделирование проведено в программе HCh. За исходные данные приняты аналитические данные о химическом составе изучаемых проб воды.

Результаты и выводы. Основным минералом, образующимся из природных вод источника Суллар является гетит. Его образование является преобладающим механизмом вывoda Fe из раствора. Окислительный (кислородный) барьер имитирован в

модели изменением окислительно-восстановительных условий. Модельные результаты согласуются с натурными наблюдениями: уменьшением содержания Fe практически сразу после разгрузки межмерзлотных вод и формированием красно-бурых корок вторичных минералов в долине источника. Наличие корок окислов железа на терригенном материале и преобладание (гидро)окислов железа в минеральном составе осадка, выпавшего из пробы воды источника Суллар в лабораторных условиях, фиксируется по данным СЭМ. Был сделан вывод, что удаление из раствора основной массы Fe связано с образованием (гидро)окислов при его переходе из хорошо растворимой восстановленной формы в менее растворимую, окисленную на кислородном барьере. Механизмом образования железо-карбонатных пленок, обнаруженных на терригенном материале, является испарительное концентрирование в сочетании с увеличением pH при взаимодействии разгружающихся межмерзлотных вод с атмосферой. Железо связывается карбонатными пленками за счет функционирования сорбционного карбонатного барьера: в связи с малым значением произведения растворимости многих карбонатов двухвалентных элементов эти элементы еще до образования своих карбонатов соосаждаются с карбонатом кальция. Помимо Fe, на сорбционном карбонатном барьере осаждаются и небольшое количество Mn. Высокая относительная распространенность метанотрофов и низкое количество метаногенов в элювии, отобранном со дна источника Суллар, указывают на то, что метан поступает из межмерзлотного водоносного горизонта и начинает окисляться бактериальными сообществами в приповерхностных условиях, однако значительная часть метана расходуется на эмиссию. Железевосстанавливающие бактерии обнаружены на уже сформировавшихся корках вторичных минералов на высохших участках русла и почти отсутствуют в донном элювии, что исключает их влияние на метаногенез.

Ключевые слова:

Подземные воды, геохимия углерода, геохимия железа, парниковые газы, аутигенные минералы, микробные сообщества, Центральная Якутия.

Введение

Межмерзлотные водоносные горизонты и области их разгрузки с приуроченными к ним сезонными наледями подземных вод – особые мерзлотно-гидрогеологические и гидрохимические системы, нетипичные для мощной сплошной криолитозоны центральной Якутии. Первые описания выходов подмерзлотных вод в долинах правобережья р. Лены южнее Якутска относятся к середине 1920-х гг., а с начала 1950-х гг. эти постоянно действующие источники и питающие их водоносные горизонты начали изучаться систематически [1]. Доля межмерзлотного питания этих источников различна: у одних она превышает 90 %, у других может снижаться до 50 % в полноводные годы с обильными атмосферными осадками [2]. Период водообмена водоносных горизонтов оценивается в 40–55 лет и более по данным тритиевой съёмки [3]. Различия в содержании хлорфторуглеродов указывают на анаэробный статус некоторых источников, предполагающий микробную деградацию этих соединений метаногенными бактериями [3]. В области разгрузки таких источников происходит резкая смена геохимической обстановки, приводящая к трансформации химического состава вод и запускающая процессы вторичного минералообразования в этой буферной зоне.

Изучение вторичного минералообразования на геохимических барьерах позволяет детально описать фундаментальные механизмы, определяющие формирование геохимического фона [4], состава природных вод, а также решить практическую задачу – оценить влияния сельскохозяйственного и горно-добывающего производств на окружающую среду [5–7].

В данной работе рассмотрена геохимическая система источника Суллар – самого северного и наименее изученного в группе источников межмерзлотных вод правобережья р. Лены. В ходе экспедиционных исследований в зоне разгрузки источника нами была обнаружена интенсивная аккумуляция аутигенных минералов, в первую очередь соединений железа, а

также формирующиеся на них бактериальные маты в виде опалесцирующей пленки. Очевидно, что смена геохимической обстановки запускает здесь и процессы преобразования химического состава вод, и формирование вторичных минералов. Ряд исследователей связывает трансформацию соединений железа при оттаивании многолетнемерзлых пород с процессами миграции и преобразования органического вещества, в том числе его микробного потребления с выделением метана [8, 9]. Поскольку признаки анаэробии и метаногенеза, а также наличие растворенного метана ранее были описаны в аналогичных условиях [3], мы предположили наличие взаимосвязи между особенностями вторичного минералообразования и содержанием и эмиссией метана в зоне разгрузки источника. Наша работа – первое комплексное описание гидрохимии источника межмерзлотных вод Суллар.

Район исследований

Источник Суллар расположен на правобережье р. Лены, в 32 км к северо-северо-востоку от г. Якутска, в Мегино-Кангаласском улусе (районе) Республики Саха (Якутия) (рис. 1, а). Район исследований расположен в сплошной криолитозоне, мощность которой составляет от 200 до 400 м [10]. Согласно почвенно-географическому районированию Якутии, район относится к среднетаежной подзоне умеренно холодного (бореального) пояса Восточно-Сибирской мерзлотно-таежной области. Источник и долина, в которой он разгружается, относятся к памятникам природы, имеющим региональное значение.

Долина источника Суллар вложена в III надпойменную (Бестяхскую) террасу р. Лены [11] на глубину порядка 30 м. Нижняя часть долины открывается в современную высокую пойму р. Лены, которая на этом участке перекрыта конусом выноса ручья Суллар, аккумулятирующим выносимый из долины материал. Бестяхская терраса сложена однородными по разрезу тонко- и среднезернистыми желтоватыми песками [12], возраст террасы в настоящее время дискуSSIONный, однако современные исследователи схо-

дятся на быстром накоплении её основного объёма в середине и финале последнего ледникового максиму-

ма и последующей переработке оловыми и термокарстовыми процессами [13–15].

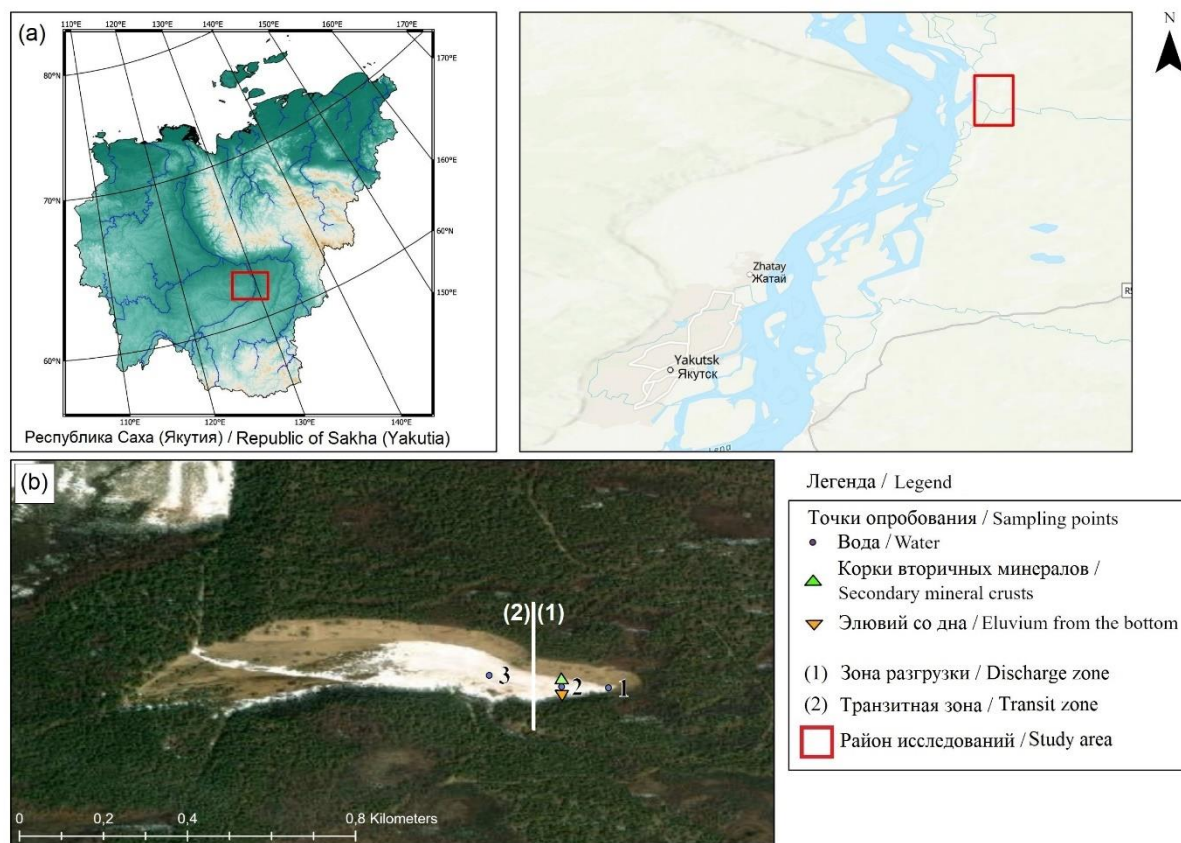


Рис. 1. Схема расположения района исследований (а) и долины источника Суллар с точками опробования (б)

Fig. 1. Scheme of location of the study area (a) and the Sullar spring with sampling points (b)

Бестяхская терраса – область распространения уникальных межмерзлотных таликов, нетипичных для остальной территории центральной Якутии, и приуроченных к ним водоносных горизонтов [1, 16, 17]. Подземные воды этих горизонтов разгружаются вдоль тылового шва долины р. Лены, образуя постоянно действующие выходы напорных вод, хорошо выработанные долины и крупные наледы, из которых наиболее известные и изученные – источники Булуус, Улахан-Тарын, Ерюю. К таким выходам относится и источник в долине Суллар, где также ежегодно образуются сезонные наледы подземных вод. В пределах долины выделяются две зоны (рис. 1, б): (1) привершинная, или собственно зона разгрузки межмерзлотных вод, длиной около 100 м и шириной в нижней части порядка 60–65 м; (2) транзитная, протяженностью около 300 м и шириной от 120 м в верхней части до 170 м в примыкании к пойме р. Лены.

Суммарный дебит источника Суллар в летний период составляет порядка 10 л/с и складывается, как правило, из дебита нескольких очагов разгрузки, приуроченных к вершине долины Суллар и примыкающему к ней участку правого борта долины. Выходы подземных вод представлены грифонами в котлах диаметром в первые дециметры, а также сериями небольших грифонов диаметром не больше первых сантиметров, распределенных на площади от 0,5 до 1,5 м². Вторичные минеральные образования оса-

ждаются из воды источника и в зоне разгрузки, и в транзитной зоне, частично покрывают дно водотока и растительные остатки в тех местах, где скорость течения замедляется. Также корки вторичных минералов наблюдаются на участках пересохшего русла, то есть потенциально они отлагались под телом наледи.

Материалы и методы

Опробование

Опробование природных вод и донных отложений источника Суллар проводилось в июле 2021 г. В результате было отобрано три пробы воды для определения общего химического состава и содержания микрокомпонентов и две пробы осадочных отложений, представляющие собой корки вторичных минералов, формирующиеся рядом с источником, и элювиальный материал со дна источника для определения микробиологического и минерального состава.

На точке опробования определялись быстроменяющиеся физико-химические показатели, характеризующие воду, – температура, pH, Eh, УЭП (мультиметр WTW 3620 с pH-электродом Sentix 940 и датчиком проводимости TetraCon 925, Германия), содержание растворенного кислорода (AZ8401 DO Meter, AZ Instruments, КНР). Пробы воды фильтровали через стерильные нейлоновые фильтры с размером пор 0,22 мкм в пробирки типа Фалькон.

Отбор корок вторичных минералов для минерального и микробиологического анализа (S1) производился из хемогенно-осадочного чехла рядом с водотоком в непосредственной близости от места отбора пробы воды 2 (рис. 1). Отобранный образец содержал значительное количество элювиального материала, представленного мелкообломочными рыхлыми отложениями (песком) серого и желтовато-серого цвета. Для микробиологического анализа также был отобран элювиальный материал со дна источника Суллар (S2). Отбор проб вторичных минералов и элювия производился в стерильные зип-пакеты. Пробы, отобранные на микробиологический анализ, сразу после отбора были заморожены при температуре -7°C .

Химический анализ воды

Содержание основных элементов определялось в лаборатории функциональной экологии и окружающей среды (Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement – LEFE) Университета Тулузы, Франция, методом ионной хроматографии (Dionex ICS-1100, Thermo Fischer Sci., США). Концентрации гидрокарбонат-иона и растворенной углекислоты были рассчитаны методом равновесного моделирования исходя из значений pH и Eh системы. Содержание микрокомпонентов определялось в лаборатории наук о Земле и окружающей среде (Géosciences et

Environnement Toulouse – GET) Обсерватории Юг-Пиренеи, Франция, методом трехквadrупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (iCAP TQ, Thermo Fischer Sci., США). Кроме того, был сделан ретроспективный анализ химического состава воды источника Суллар за период с 1962 по 2020 гг., по данным, собранным сотрудниками Института мерзлотоведения имени П.И. Мельникова СО РАН (г. Якутск).

Анализ донных отложений и аутигенных минералов

Для определения качественного минерального состава образцы корок вторичных минералов и элювиального материала позднелюциен-эоплейстоценовых осадков Бестяхской террасы (рис. 2, а–с) были высушены до воздушно-сухого состояния.

Кроме того, чтобы подтвердить возможность осаждения вторичных минералов из водного раствора и выявить доминирующие формы осаждения, был проанализирован осадок, высадившийся из пробы воды источника Суллар в течение двух месяцев после отбора непосредственно в пробирке (рис. 2, d). Осадок, выпавший в пробирке, представлял собой аморфный материал, дифференцированный по слоям, в соответствии с которыми он был разделен на образцы, которые были высушены до воздушно-сухого состояния.



Рис. 2. Фото корок вторичных минералов в долине источника Суллар (а–с) и гидрогенных минералов, высадившихся из отобранной пробы воды источника Суллар в лабораторных условиях (d) с разделением по визуально выделенным слоям: Слой 1 – верхний, светло-желтый (осаждился последним); Слой 2 – средний, красновато-бурый; Слой 3 – ядро, светло-бурый (не показан на рисунке); Слой 4 – нижний, темно-бордовый (осаждился первым)

Fig. 2. Photo of secondary mineral crusts in the Sullar spring valley (a–c) and authigenic minerals precipitated from Sullar water under laboratory conditions (d) with visual separation by the layers: Layer 1 – upper, light yellow (precipitated last); Layer 2 – medium, reddish-brown; Layer 3 – core, light brown (not shown in the Figure); Layer 4 – lower, maroon (deposited first)

Определение минералогических особенностей проводилось комплексом макро-микроструктурных исследований с сопровождением химического анали-

за хемогенного и терригенного материала. Характеристика текстурно-структурных особенностей проводилась с помощью петрографического микроскопа.

Химический состав отдельных минеральных фаз оценивался с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 SBU (TESCAN, Чехия), оснащенного детектором для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа X-Max 50 (OXFORD Instruments, Великобритания) в Томском политехническом университете.

Измерения удельных потоков метана и его растворенной концентрации

Удельные потоки (УП) метана и углекислого газа были измерены при помощи камерного метода с использованием двух плавающих пластиковых покрытых светоотражающей пленкой камер с закрепленными на них поплавками, обеспечивающими погруже-

ние камеры в воду на глубину нескольких сантиметров. Надводный объем камер 9,12 и 9,24 л, площадь основания 0,08 м². Камеры устанавливались рядом друг с другом (рис. 3), одна – над зоной разгрузки крупного грифона, другая – над зоной разгрузки грифона, имеющего, по визуальной оценке, меньший дебит. Экспозиция одного измерения составляла 16–22 мин, с каждой камеры УП измерялся в трехкратной повторности. Одновременно замерялась температура воды при помощи температурного регистратора iButton DS1925L-F5 (Maxim Integrated, США), воздуха, скорость ветра и атмосферное давление вблизи поверхности воды с помощью портативной метеостанции Kestrel 5000 (Kestrel Instruments, США).



Рис. 3. Плавающие камеры над грифонами на источнике Суллар

Fig. 3. Floating chambers in the Sullar spring

Газовая фаза после отбора через шприц закачивалась в предварительно заполненные солевым раствором герметичные стеклянные флаконы [18]. Во время камерных измерений были отобраны пробы воды для определения концентрации растворенного метана (у дна в непосредственной близости от каждого грифона, у поверхности вблизи расположения камер и в 10 м от них). Отбор производился методом паровфазной экстракции: каждый образец воды объемом 40 мл отбирался в пластиковый шприц и после добавления 20 мл атмосферного воздуха энергично встряхивался в течение трех минут для экстракции растворенного в воде метана [19]. Экстрагированный метан также закачивался в герметичные стеклянные флаконы, заполненные солевым раствором.

Концентрация метана определялась методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) в Лаборатории математической экологии Института физики атмосферы (г. Москва) с азотом 99,9999 % чистоты в качестве газа-носителя.

УП и концентрации метана рассчитывались по методике [18].

Микробиологический анализ донных отложений

ДНК из образцов выделяли с помощью набора Fast DNA Spin Kit for Soil согласно методике производителя (MP Biomedicals, США). Концентрацию из-

меряли на флуориметре Qubit 2.0 с набором реагентов dsDNA Sreagent KIT (InvitrogenTM, США). Библиотеки ампликонов создавали в Институте микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН (г. Москва, Россия) с помощью полимерной цепной реакции (метод ПЦР) с универсальными праймерами для области V4 в соответствии с ранее описанной методикой [20]. Праймеры были выбраны для наиболее объективного соотношения доменов бактерий и архей: 515F (5'-GTGBCAGCMGCCGCGGTAA-3') [21] и Pro-mod-805R (5'-GACTACNVGGGTMTCTAATCC-3') [22]. Секвенирование проводили на системе MiSeq (Illumina, США) в ООО «Биоспарк» (г. Троицк, Россия) с использованием реакции Miseq Reagent Micro KITv2, считывающей 150 нуклеотидов с каждого конца. Всего было получено 34670 последовательностей.

Демультиплексирование, а также последующую обработку и анализ последовательностей проводили с использованием соответствующих алгоритмов в программе QIIME 2 ver 2019.1 [23]. Оперативные таксономические единицы (ОТЕ) идентифицировали с помощью программ SILVAngs 1.4 pipeline и BLAST [24, 25].

Равновесное моделирование

Равновесное моделирование было проведено в программе HCh [26]. Модель включала в себя независимые компоненты: H, O, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Fe, Al, Si, Mn. При настройке модели были включены

ионы и водорастворенные комплексные частицы, состоящие из вышеперечисленных химических элементов. Также в модель был включен представительный перечень минералов, которые потенциально могут выпадать из природных вод в рассматриваемых условиях. За исходные данные приняты аналитические данные о химическом составе трех изучаемых проб воды. Равновесные составы этих проб были рассчитаны при Eh-pH условиях и температурах, измеренных в полевых условиях.

Согласно полевым данным, а также общим представлениям, с удалением от выхода на поверхность величина pH и температура воды увеличивается, а Eh, наоборот, снижается. В нашей модели мы несколько экстраполировали эти показатели для того, чтобы продемонстрировать их влияние на вторичное минералообразование и тренды изменения химического состава воды источника.

Результаты

Химический состав воды источника Суллар

Воды источника, отобранные в 2021 г., ультрапресные, среднее значение удельной электропроводности (УЭП) составляет 347 мкСм/см (таблица). По химическому типу вода относится к гидрокарбонатному магниевое-кальциево-натриевому типу с практически эквивалентным содержанием магния и кальция, порядка 35 мг-экв/%, содержание натрия несколько ниже и составляет 25–28 мг-экв/%. Содержание растворенного органического углерода растет с удалением от зоны разгрузки.

Значения pH и температуры увеличиваются по мере удаления от зоны разгрузки (рис. 4). Таким же образом изменяется и содержание кислорода: в зоне

разгрузки концентрация растворенного кислорода (dissolved oxygen (DO)) составляет 1,89 мг/л, в нижнем течении – 10,04 мг/л (насыщение 94 %). Содержание растворенной углекислоты и Fe, наоборот, уменьшается с удалением от зоны разгрузки. Концентрация Mn также уменьшается вниз по потоку, но позже, чем концентрация Fe.

Таблица. Химический состав источника Суллар в августе 2021 г.

Table. Chemical composition of the Sullar spring in August 2021

Параметр/Parameter	Единица измерения Unit	Точка опробования Sampling point		
		1	2	3
Расстояние от зоны разгрузки Distance from the discharge area	м/м	0	20	120
Электропроводность/EC	μS/cm	323	362	355
pH	–	7,63	7,78	7,83
Eh	мВ/mV	209	202	190
Температура/Temperature	°C	1,0	1,2	12,2
O ₂	мг/л mg/L	1,89	4,69	10,04
POY/DOC		4,67	5,28	6,21
CO ₂		8,52	7,15	5,36
HCO ₃ [–]		224	238	238
Cl [–]		1,41	1,55	1,70
SO ₄ ^{2–}		<1,5	<1,5	<1,5
NO ₂ [–]		<0,02	<0,02	<0,02
NO ₃ [–]		<0,02	<0,02	0,02
NH ₄ ⁺		0,51	0,47	0,56
Na ⁺		21,3	24,3	25,1
K ⁺		1,98	2,05	2,12
Mg ²⁺		16,9	17,4	17,0
Ca ²⁺		26,9	28,0	27,8

Примечание: POY – растворенный органический углерод.
Notes: EC – electrical conductivity; DOC – dissolved organic carbon.

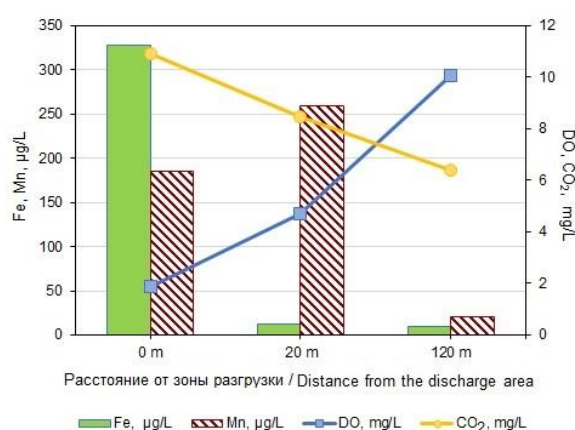
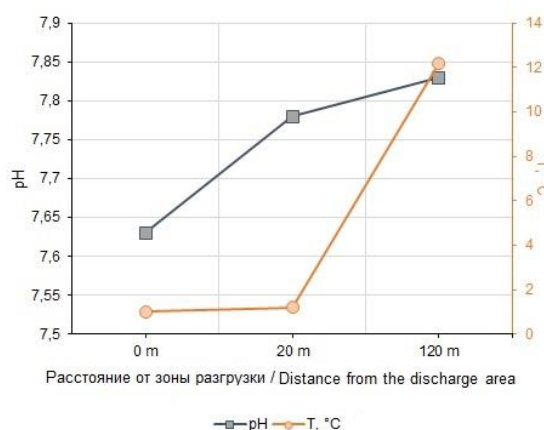


Рис. 4. Изменение физико-химических показателей состава воды по мере удаления от зоны разгрузки. T – температура воды; DO – концентрация растворенного кислорода.

Fig. 4. Changes of physico-chemical parameters of the water chemical composition with the increase of distance from the discharge area. T – temperature; DO – dissolved oxygen content.

Ретроспективный анализ химического состава показал отсутствие существенных изменений в химическом составе источника за период наблюдений (рис. 5), что характерно для всех исследованных источников межмерзлотных вод, независимо от вклада атмосферного питания [2, 17]. Кислотно-щелочной

показатель изменялся в интервале от 6,76 до 8,58. Минерализация варьировала 126 до 222 мг/л, показатель электропроводности изменялся от 250 до 370 μS/cm. Преобладающим анионом всегда являлся гидрокарбонат. В 1960-х гг. наблюдались повышенные концентрации хлорид-иона, однако это может быть свя-

зано с аналитической ошибкой или низкой точностью аналитических методов. Также несколько повышенные концентрации хлорид и сульфат ионов наблюдались в 1973, 2004, 2008 и 2020 гг., однако их относительные содержания оставались на уровне первых процентов от суммы анионов. Катионный состав на

протяжении периода наблюдений остается смешанным, в основном преобладающими являлись магний и кальций, реже, в основном в межсезонье, натрий. Концентрация Fe обычно отмечалась на уровне десятых мг/л.

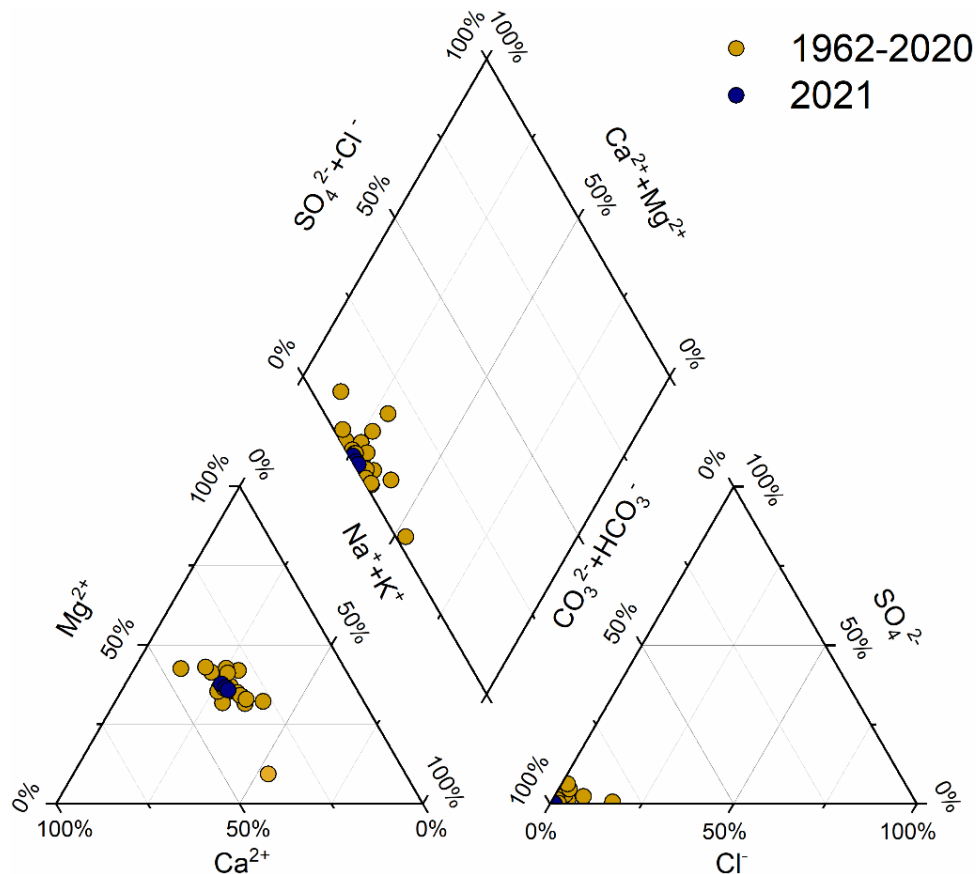


Рис. 5. Диаграмма Пайпера с нанесением данных по химическому составу источника Суллар за период с 1962 по 2021 гг.

Fig. 5. Piper diagram with the data on the chemical composition of the Sullar spring for 1962–2021

Проба воды, из которой происходило осаждение гидрогенных минералов, характеризовалась следующими параметрами: pH 7,78, T 1,2 °C, УЭП 362 мкСм/см, DO 4,69 мг/л (насыщение 36 %).

Содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в трёх точках пробоотбора вод источника (1, 2, 3, сверху вниз по течению), водах озера в области питания источника и остатках наледи, сохранившейся в тени левого борта долины Суллар, указывает на общность происхождения данных вод (рис. 6). Исследованные воды обеднены легкими РЗЭ, с $(La/Sm)_{UCC}$ между 0,5 и 0,7, $(La/Er)_{UCC}$ между 0,1 и 0,4. Во всех образцах проявляется иттриевая аномалия, определяемая по гольмию как $(Y/No)_{UCC}$ (рис. 6), происхождение которой предполагается геогенным; иттрий в меньшей степени подвержен аккумуляции на минеральных частицах и более мобилен. Ещё одна характерная общая черта спектра РЗЭ – положительная аномалия Eu, выраженная в большей степени в водах источника ($Eu/Eu^*=14...38$), в меньшей степени – в наледи ($Eu/Eu^*=6,8$) и озерных водах ($Eu/Eu^*=1,5$). В под-

земных водах криолитозоны положительные европиевые аномалии ранее не были установлены, их происхождение мы считаем унаследованным от выветривания полевых шпатов [27], которые должны быть обильно представлены в песчаных отложениях бесстяхской террасы, а также с выраженными восстановительными условиями в толще водоносного горизонта.

В поверхностных водах озера отмечаем отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^*=0,51$), наличие которой, напротив, говорит об окислительных условиях. Питание озера, по всей видимости, смешанное, поскольку в спектре РЗЭ наблюдаются признаки участия и межмерзлотного стока (положительная аномалия Eu, Y), и надмерзлотного (отрицательная аномалия Ce). Последняя, однако, может указывать на каталитическое окисление Ce(III) до Ce(IV) на частицах взвеси, покрытых корками Fe, Mn-(окси)гидроксидов [29], тогда нет противоречий в характеристике окислительно-восстановительной обстановки и вклад надмерзлотного питания незначителен. Косвенно по-

следнее подтверждается высокими значениями отношения U/Th , которое для всех образцов находится в пределах от 22 до 67, что скорее соответствует подземным водам. Предполагаем, что механизм каталитического окисления Se отвечает также за возникно-

вание слабых отрицательных цериевых аномалий в образцах ручья Суллар, отобранных непосредственно ниже зоны разгрузки, поскольку оно следует за резким снижением содержания в воде Fe и Mn и активным минералообразованием.

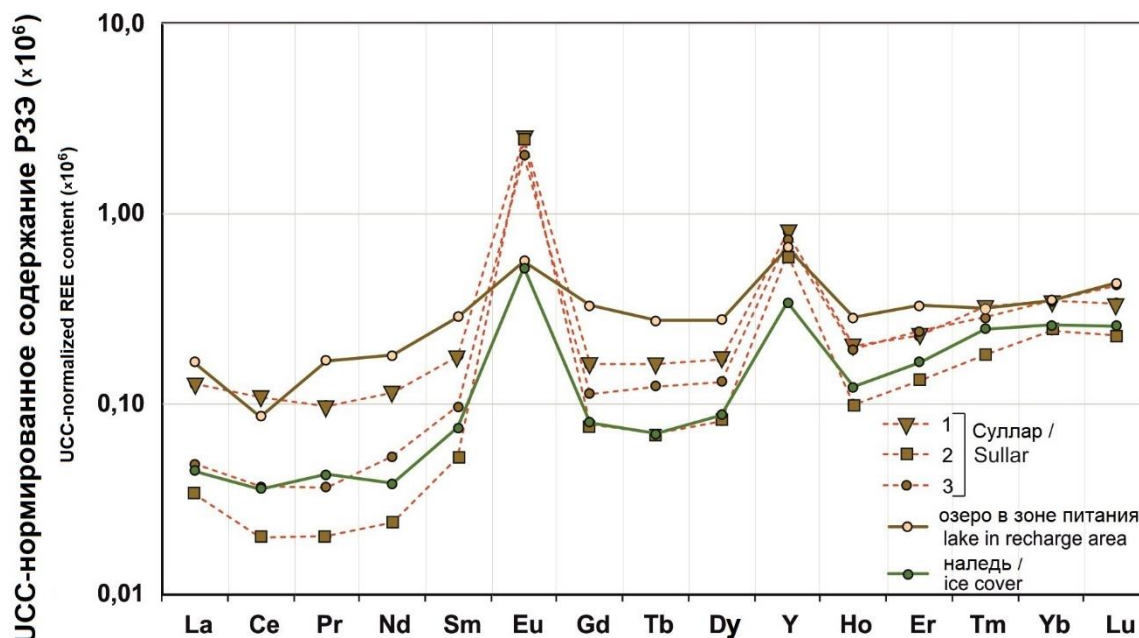


Рис. 6. Содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в воде источника Суллар, нормированное к их содержанию в верхней континентальной коре (upper continental crust (UCC)) по [28]

Fig. 6. Content of rare earth elements (REE) in Sullar water normalized to upper continental crust (UCC) according to [28]

Минеральный состав донных отложений и аутигенных минералов

Согласно проведенному анализу, в состав терригенных минералов входит кварц, полевые шпаты, магнетит, ильменит, циркон и рутил. Акцессорные минералы встречаются в виде микровключений в породообразующих минералах. Отмечаются также микровключения фосфатов РЗЭ, преимущественно с калиевыми полевыми шпатами (КПШ). Особого внимания заслуживают железо-карбонатные пленки вокруг терригенного материала. Мощность пленок не превышает 10 мкм (рис. 7, а), определить форму нахождения в них железа не представляется возможным. Вокруг зерен терригенного материала также формируются корки окислов и гидроокислов железа (рис. 7, b, c).

Осадок, выпавший непосредственно из воды источника Суллар (рис. 2, d, 6, d), в соответствии с результатами макро-микроструктурного и химического анализа, состоит преимущественно из окислов и/или гидроокислов железа (рис. 7, e). Слой 4, который, очевидно, осаждался первым (рис. 2, d), содержит практически исключительно минералы железа, в то время как в Слое 2 и ядре (Слой 3) возрастает количество кварца, в Слое 1 – КПШ. Наличие кварца и минералов класса алюмосиликатов, возможно, связано со сносом исходного обломочного материала с близлежащих отложений, и сопровождается их гидроген-

ной модификацией, поскольку проба воды, из которой выпал осадок аутигенных минералов, не была отфильтрована.

Удельные потоки и концентрация метана

Концентрация растворенного метана у дна в зоне разгрузки большого грифона составляла 4,15 мг/л, в зоне разгрузки малого грифона – 2,96 мг/л, у поверхности воды над местом разгрузки – 3,9 мг/л. В 10 м от выклинивания концентрация метана падала до 2,64 мг/л. Эти значения довольно высоки: так, в приповерхностном слое воды других исследованных нами озер центральной Якутии максимальная концентрация метана составляла 0,40 мг/л со средними значениями 0,35 мг/л для термокарстового озера и 0,04 мг/л для озера в центре аласной котловины.

Медианный УП метана с поверхности воды источника Суллар составлял 23,1 мгС/м²/ч, что несколько выше, чем УП с поверхности термокарстового озера, и значительно выше, чем УП из озера аласной котловины (рис. 8).

Состав микробных сообществ донных отложений

В образце корок вторичных минералов преобладали филумы *Pseudomonadota* и *Actinomycetota*, тогда как в образце элювия значительно преобладал филум *Pseudomonadota* (рис. 9).

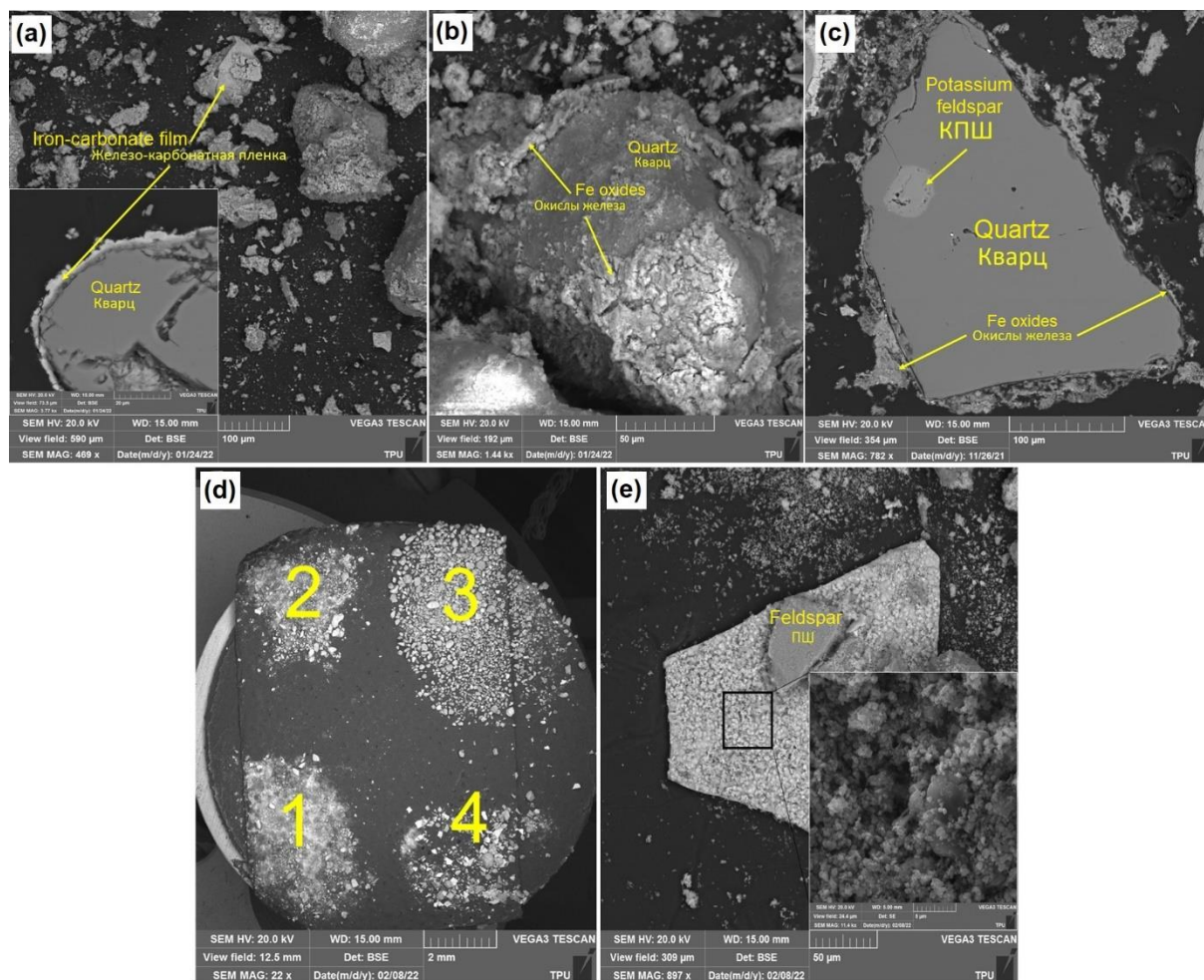


Рис. 7. СЭМ-изображения донных отложений источника Суллар: а) железо-карбонатная пленка вокруг вторичного материала; б, с) корки окислов и/или гидроокислов железа на зернах первичных минералов; д) осадок, выпавший из пробы воды с пронумерованными слоями (описание слоев 1–4 приведено в разделе «Методика. Анализ донных отложений и аутигенных минералов»); е) аморфная структура окисла и/или гидроокисла железа из Слоя 4

Fig. 7. SEM-images of bottom sediments of the Sullar spring: а) iron-carbonate film around the secondary material; б, с) crusts of Fe oxides and/or hydroxides on grains of primary minerals; д) sediment precipitated from the water sample with numbered layers (layers 1–4 are described in the «Методика. Анализ донных отложений и аутигенных минералов»); е) amorphous Fe oxide and/or hydroxide structure from Layer 4

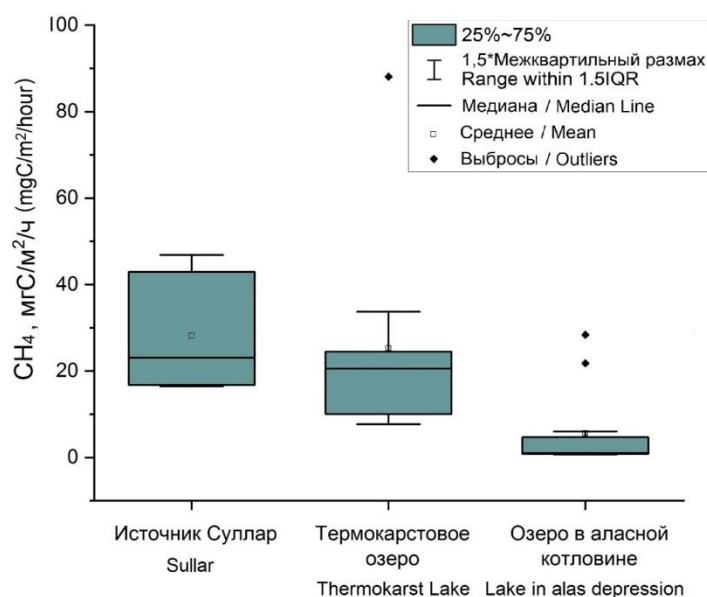


Рис. 8. Статистические характеристики удельных потоков метана с поверхности источника Суллар и озер Центральной Якутии

Fig. 8. Statistical parameters of methane fluxes from the water surface of the Sullar spring and lakes of Central Yakutia

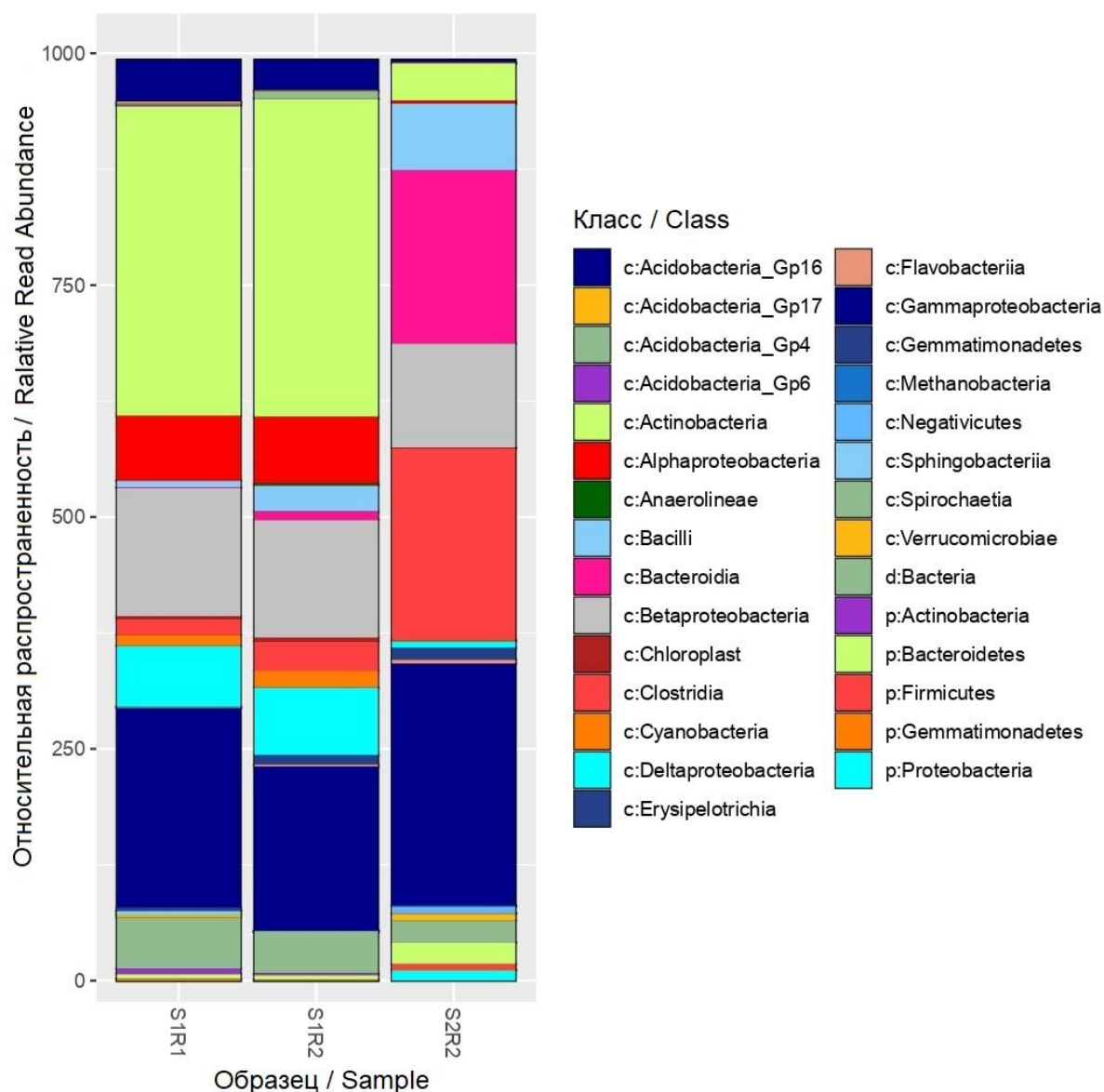


Рис 9. Относительная распространенность ОТЕ в исследуемых отложениях. S1R1 и S1R2 – ДНК, выделенные из образца корок вторичных минералов (в двух повторностях), S2R2 – ДНК, выделенные из элювиальных отложений, отобранных со дна источника

Fig. 9. Relative read abundance operational taxonomic unit in the studied waters. S1R1 and S1R2 – RNA, isolated from the sample of secondary mineral crust (in duplicate), S2R2 – RNA, isolated from eluvium collected from the spring bottom

Среди ОТЕ были выявлены потенциальные участники циклов железа и метана. Среди них преобладали представители родов *Crenothrix*, *Methylobacter*, *Methylothera*, *Geobacter*, *Gallionella*, а также семейств *Methylomonadaceae* и *Geobacteriaceae* [30].

Crenothrix polyspora, которому на 96,4 % родственны обнаруженные нами ОТЕ, является как известным окислителем железа, так и метанотрофом [31, 32]. Еще в XIX в. было показано, что *Crenothrix polyspora* образует слизистые и студенистые отложения оксида железа [33]. *Gallionella* (*G. ferruginea* – 98,0 % сходства с обнаруженным ОТЕ) [34] также является известной железобактерией. В работе [35] показано, что клетки *Gallionella* представляют собой «стебель», состоящий из фибрилл мико-

плазмодияльного клеточного тела, покрытых бактериальным оксидом железа [30].

В отличие от вышеупомянутых, семейство *Geobacteriaceae* и рода *Geobacter* *Desulfovibrio*, *Desulfuromonas* и *Rhodospirillum rubrum* включают в себя железоредущие бактерии, которые способны окислять органические соединения, используя Fe^{3+} в качестве акцептора электронов [36–39].

Метанотрофными бактериями являются представители рода *Methylobacter* (99,2 % – *M. psychrophilus* Z-0021^T) [40], а представители рода *Methylothera* – метилотрофными бактериями [41]. Семейство *Methylomonadaceae* включает аэробных потребителей одноуглеродных органических соединений, в том числе метана [42].

Следует отметить, что относительная распространенность потенциальных метанотрофов и железобактерий выше в отложениях элювия, отобранных со дна источника Суллар, в то время как корки вторичных минералов характеризуются большей распространенностью железовосстанавливающих бактерий. Распространенность потенциальных метаногенов в изучаемых отложениях в целом можно охарактеризовать как низкую, поскольку эти организмы являются строгими анаэробами.

Обсуждение

Модель вторичного минералообразования

Как уже было описано в методике на первом этапе моделирования были рассчитаны равновесные составы трех отобранных проб. Основным образующимся минералом является гетит (рис. 10). Он образуется во всех рассмотренных водах при естественных условиях (pH, Eh, температура). Наибольшее количество гетита выпадает в пробе 1 с наибольшим содержанием железа. Кроме гетита из воды образуется хлорит, его количество также наибольшее в пробе 1, но все же пренебрежительно мало по сравнению с количеством образующегося гетита и поэтому не показано на рисунке.

Таким образом, по данным расчетов, основным минералом, образующимся из природных вод источника Суллар, является гетит. Его образование является основным механизмом удаления из раствора Fe. Сделанный вывод согласуется с данными СЭМ, которая показала наличие корок окислов железа на терриген-

ном материале и преобладание (гидро)окислов железа в минеральном составе осадка, выпавшего из пробы воды источника Суллар в лабораторных условиях.

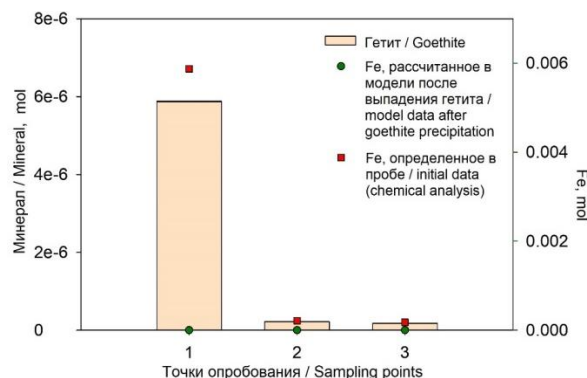


Рис. 10. Равновесный расчет вторичного минералообразования и содержания железа в водах источника Суллар

Fig. 10. Equilibrium calculation of secondary mineral formation and Fe content in the Sullar spring waters

Чтобы оценить влияние окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий, а также температуры на вторичное минералообразование в природных водах источника Суллар мы экстраполировали значения этих показателей и рассчитали равновесия для пробы 1 в рамках выбранных диапазонов (рис. 11).

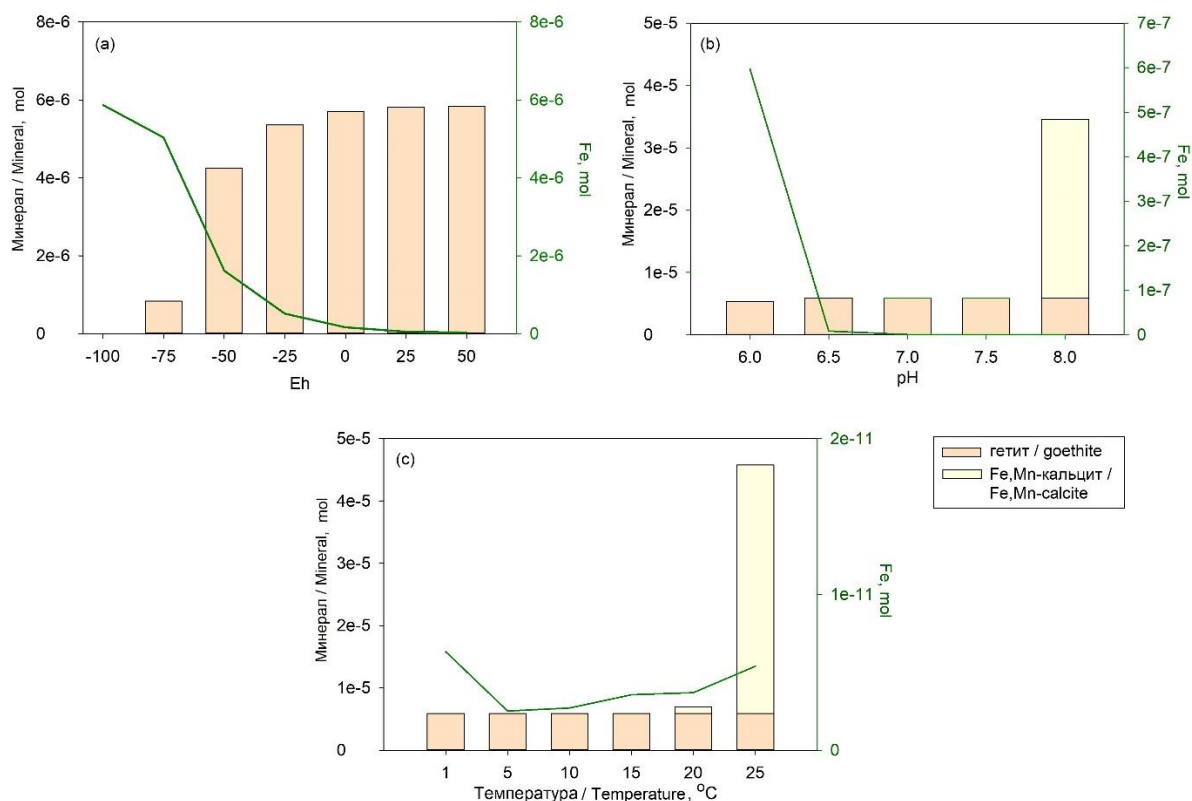


Рис. 11. Модельные данные вторичного минералообразования и содержания Fe в воде источника Суллар в зависимости от Eh (a), pH (b) и температуры (c)

Fig. 11. Model data on secondary mineral formation and Fe content in the Sullar spring water depending on Eh (a), pH (a) and temperature (c)

Основным фактором, контролирующим поведение Fe, как и следовало ожидать, оказалась величина Eh. В восстановительных условиях при значении Eh 100 mV все Fe находится в растворе в форме Fe^{2+} . С увеличением Eh часть Fe окисляется и выпадает в виде гетита, а в переходных окислительно-восстановительных условиях все заданное в баланс модели Fe выпадает в виде гетита (рис. 11, а). Расчет модели с изменяющимися окислительно-восстановительными условиями согласуется с натурными наблюдениями: уменьшением содержания Fe в пробах 2 и 3 (рис. 4), т. е. практически сразу после разгрузки источника, а также формированием обширных полей красно-бурых корок вторичных минералов в долине источника (рис. 2, а–с). Таким образом, можно заключить, что в области разгрузки межмерзлотных вод формируется окислительный (кислородный) геохимический барьер, в результате чего железо из хорошо растворимой восстановленной формы переходит в менее растворимую окисленную [4] с образованием (гидро)окислов железа.

Сдвиг величины pH в более кислую область имитирует, по нашему мнению, околоповерхностные условия в грифоне, и расчет показывает несколько меньшее образование гетита и удержание части Fe в растворенном виде (рис. 11, b). При увеличении pH количество образующегося гетита увеличивается, хотя и незначительно. При достижении значения pH 8,0, что имитирует кислотно-щелочные условия природных вод, находящихся в равновесии с атмосферой, из воды образуется кальцит, содержащий Fe и Mn. В образующемся кальците металлы распределяются следующим образом: Ca 92,5 %, Mn 0,075 %, Fe 6,9e-08 %. Иными словами, основная масса Fe выпадает в виде гетита, но небольшая его доля соосаждается с кальцитом. При настройке модели была также учтена возможность образования сидерита и родохрозита, как отдельных минеральных фаз Fe и Mn, однако они не осаждаются.

Удаление от места разгрузки межмерзлотных вод в физическом смысле также проявляется в увеличении температуры воды. Расчет равновесного состава пробы 1 при различных температурах демонстрирует образование гетита во всем интервале рассмотренных условий (рис. 11, d). При увеличении температуры до 20 °C начинает образовываться Fe,Mn-содержащий кальцит.

Осаждение Fe,Mn-содержащего кальцита при значительном увеличении pH и температуры согласуется с уменьшением концентрации Mn в пробе 3 (рис. 4), т. е. на значительном удалении от места разгрузки. Небольшое содержание Mn в железо-карбонатных пленках обнаруживается и по данным СЭМ.

Таким образом, вероятным механизмом образования железо-карбонатных пленок, обнаруженных на терригенном материале, является испарительное концентрирование при повышении температуры выходящих на поверхность межмерзлотных вод, а местами

и полным их испарении (рис. 2, а, с) в сочетании с увеличением pH при взаимодействии разгружающихся межмерзлотных вод с атмосферой. Железо связывается карбонатными пленками за счет функционирования сорбционного карбонатного барьера: в связи с малым значением произведения растворимости многих карбонатов двухвалентных элементов эти элементы еще до образования своих карбонатов соосаждаются с карбонатом кальция [4].

Влияние микробных сообществ на поток метана и осаждение вторичных минералов

Значительный поток метана с поверхности источника Суллар при крайне низкой относительной распространенности метаногенов в донных отложениях говорит о том, что метан поступает из межмерзлотного водоносного горизонта. Это подтверждает и высокая относительная распространённость метанотрофов в элювии. Наличие железовосстанавливающих бактерий на корках вторичных минералов, отобранных с высохших участков долины, говорит о том, что развитие этой функциональной группы микроорганизмов определяется образованием Fe-(гидро)окислов, а не наоборот. Таким образом, в данном случае железовосстанавливающие бактерии, не оказывают влияния на метаногенез, как было описано в работе [9]. При этом поток метана имеет скорее диффузионный характер. Сравнение источника Суллар и термокарстового озера Центральной Якутии, исследованного нами, показывает, что при почти равных УП метана с их поверхности (рис. 8) растворенная концентрация метана в воде термокарстового озера почти в 10 раз меньше, чем в воде источника Суллар. Из этого можно сделать вывод, что УП метана с поверхности термокарстового озера формируется за счет пузырьковой эмиссии, а измеренные УП метана с поверхности источника Суллар диффузионные.

Распространенность железоокисляющих бактерий в элювии, отобранном со дна источника, и опалесцирующие пленки на поверхности воды и корках вторичных минералов говорят о том, что в формирование (гидро)окислов железа вносят вклад не только геохимические, но и биохимические процессы.

Можно заключить, что растворенные метан и железо, поступающие при разгрузке межмерзлотных вод, начинают окисляться бактериальными сообществами в приповерхностных условиях. В совокупности со сменой геохимической обстановки деятельность микробных сообществ вызывает образование (гидро)окислов железа, а метан в значительном количестве эмитирует в атмосферу (рис. 12). Оценить масштабы окисления метана по имеющимся данным затруднительно, однако значительного подкисления водного раствора не происходит и УП метана с поверхности источника значительны, что позволяет сделать вывод о несущественности этого процесса, по крайней мере в непосредственной близости от зоны разгрузки, где проводились наблюдения.

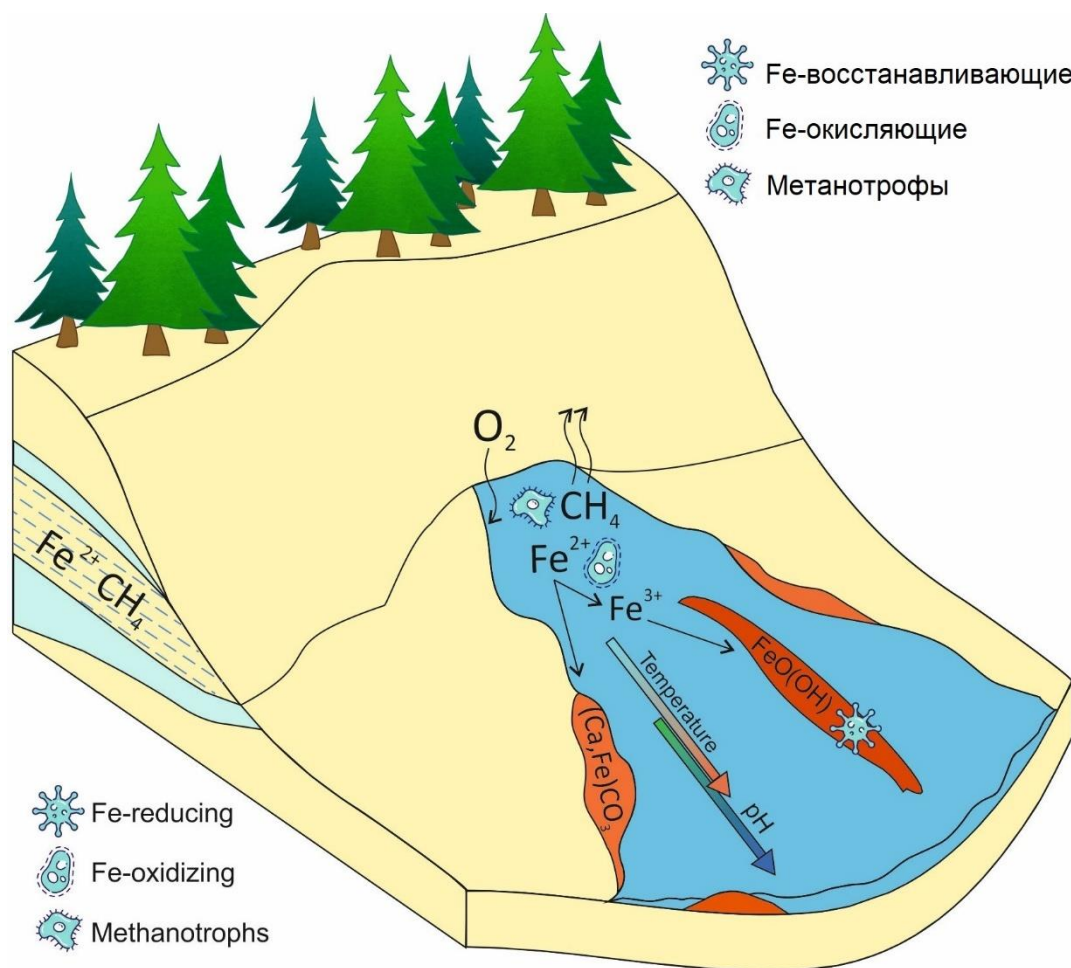


Рис. 12. Концептуальная модель формирования геохимических барьеров и их влияния на потоки метана и осаждение вторичных минералов в источнике Суллар

Fig. 12. Concept model of formation of biogeochemical barriers and their influence on methane fluxes and secondary mineral formation

Закключение

Результаты комплексного анализа геохимической обстановки источника Суллар, минерального и микробиологического состава его донных отложений позволяют заключить, что формирование вторичных (гидро)окислов железа тесно связано как со сменой геохимической обстановки при разгрузке межмерзлотных вод, так и с развитием железобактерий в донных отложениях источника. В области разгрузки межмерзлотных вод формируется окислительный геохимический барьер, в результате чего железо в присутствии железобактерий переходит из хорошо растворимой восстановленной формы в менее растворимую окисленную. Благоприятным условием для образования карбонатов является увеличение температуры и величины pH при взаимодействии разгружающихся межмерзлотных вод с атмосферой. Сорбционный карбонатный барьер обуславливает образование железо-карбонатных пленок, зафиксированных по данным СЭМ. Помимо железа на сорбционном карбонатном барьере осаждается и небольшое количество марганца.

Высокая относительная распространённость метанотрофов и низкое количество метаногенов в элю-

вии, отобранном со дна источника Суллар, указывает на то, что метан поступает из межмерзлотного водоносного горизонта и начинает окисляться бактериальными сообществами в приповерхностных условиях, однако значительная часть метана расходуется на эмиссию. Железобактерии обнаружены на уже сформировавшихся корках вторичных минеральных на высохших участках русла и почти отсутствуют в донном элювии, что исключает их влияние на метаногенез.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-55-75004 (экспедиционные исследования, общий химический и элементный анализ, определение удельных потоков метана) и программы развития Тюменского государственного университета (программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»). Коллектив авторов благодарит Екатерину Сергеевну Караевскую (ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН) за участие в полевых работах и помощь в обработке данных, а также выражает благодарность Александру Юрьевичу Меркелю, Александре Антоновне Ключиной и Николаю Алексеевичу Черных (ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН) за проведение микробиологического анализа, а также Надежде Анатольевне Павловой (ИМЗ СО РАН) за предоставленные исторические данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ефимов А.И. Незаморазающий пресный источник Улахан-Тарын в Центральной Якутии // Исследования вечной мерзлоты в Якутской республике. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – Вып. 3. – С. 60–105.
- Гидрохимия подземных вод надмерзлотно-межмерзлотного стока на участках их разгрузки (центральная Якутия) / Н.А. Павлова, В.В. Шепелев, А.А. Галанин, В.С. Ефремов // Водные ресурсы. – 2020. – Т. 47. – № 4. – С. 391–401.
- Estimation of the residence time of permafrost groundwater in the middle of the Lena River basin, eastern Siberia / T. Hiyama, K. Asai, A. Kolesnikov, L. Gagarin, V. Shepelev // Environmental Research Letters. – 2013. – V. 8. – 035040.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеи В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.
- Metal speciation in water of the flooded mine «Arsenic» (Karelia, Russia): equilibrium-kinetic modeling with a focus on the influence of humic substances / E.V. Cherkasova, A.A. Konyshov, E.A. Soldatova et al. // Aquatic Geochemistry. – 2011. – V. 27. – P. 141–158.
- Sidkina E.S., Mironenko M.V., Cherkasova E.V. Application of equilibrium-kinetic modeling for predicting the chemical composition of subdump waters of the Udokan deposit (Russia) // Geochemistry International. – 2020. – V. 58. – P. 1419–1429.
- Geochemical conditions of natural wetland and paddy fields in the Poyang Lake area, China / E. Soldatova, Y. Dong, J. Li et al. // SN Applied Sciences. – 2021. – V. 3. – Article 134.
- Iron redistribution upon thermokarst processes in the Yedoma Domain / A. Monhonval, J. Strauss, E. Mauclet, C. Hirst, N. Bemelmans, G. Grosse, L. Schirmeister, M. Fuchs, S. Opfergelt // Frontiers in Earth Science. – 2021. – V. 9. – Article 629.
- Free iron and iron-reducing microorganisms in permafrost and permafrost-affected soils of northeastern Siberia / E.M. Rivkina, D.G. Fedorov-Davydov, A.G. Zakharyuk, V.A. Shcherbakova, T.A. Vishnivetskaya // Eurasian Soil Science. – 2020. – № 53. – P. 1455–1468.
- Иванов М.С. Криогенное строение четвертичных отложений Лено-Алданской впадины. – Новосибирск: Наука, 1984. – 126 с.
- Спектор В.В., Бакулина Н.Т., Спектор В.Б. Рельеф и возраст аллювиального покрова долины р. Лены на «Якутском разбеге» // Геоморфология. – 2008. – № 1. – С. 87–94.
- Камалетдинов В.А., Минюк П.С. Строение и характеристика отложений Бестяхской террасы // Бюллетень Комиссии по изучению четвертичного периода. – 1991. – № 6. – С. 68–78.
- Рельеф, строение и возраст четвертичных отложений долины р. Лены в Якутской излучине / С.А. Правкин, Д.Ю. Большинов, О.А. Поморцев, Л.А. Савельева, А.Н. Молодьков, М.Н. Григорьев, Х.А. Арсланов // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2018. – Т. 63. – Вып. 2. – С. 209–229.
- Новые данные о строении и возрасте Бестяхской террасы реки Лены в окрестностях Якутска (Усть-Ботомское обнажение) / А.А. Галанин, Р.Н. Курбанов, Г.И. Шапошников, А.Н. Васильева, В.М. Лыткин // Пути эволюционной географии: Материалы II Всероссийской научной конференции, посвященной памяти профессора А.А. Величко. – М.: ИГ РАН, 2021. – Вып. 2. – С. 76–81.
- Тананаев Н.И., Котов П.И. Палеоклимат и криолитозона центральной Якутии в позднем плейстоцене и голоцене // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции. – Якутск: Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, 2021. – С. 436–439.
- Бойцов А.В. Условия формирования и режим подземных вод надмерзлотно и межмерзлотно стока в Центральной Якутии: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Якутск: ИМЗ СО РАН, 2002. – 23 с.
- Химический состав подземных вод межмерзлотных таликов в центральной Якутии / Н.А. Павлова, А.Б. Колесников, В.С. Ефремов, В.В. Шепелев // Водные ресурсы. – 2016. – Т. 43. – № 2. – С. 216–227.
- Methane emissions from lakes: dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate / D. Bastviken, J. Cole, M. Pace, L. Tranvik // Global Biogeochemical Cycles. – 2004. – V. 18. – GB4009.
- Methane emissions from Pantanal, South America, during the low water season: toward more comprehensive sampling / D. Bastviken, A.L. Santoro, H. Marotta et al. // Environmental Science & Technology. – 2010. – V. 44. – № 14. – P. 5450–5455.
- An improved dual-indexing approach for multiplexed 16S rRNA gene sequencing on the Illumina MiSeq platform / D.W. Fadrosh, B. Ma, P. Gajer, N. Sengamalay, S. Ott, R.M. Brotman, J. Ravel // Microbiome. – 2014. – V. 2 (1). – Article 6.
- DegePrime, a program for degenerate primer design for broad-taxonomic-range PCR in microbial ecology studies / L.W. Hugerth, H.A. Wefer, S. Lundin, H.E. Jakobsson, M. Lindberg, S. Rodin, L. Engstrand, A.F. Andersson // Applied and Environmental Microbiology. – 2014. – V. 80 (16). – P. 5116–5123.
- Анализ систем праймеров на ген 16S рРНК для профилирования термофильных микробных сообществ / А.Ю. Меркель, И.Ю. Тарновецкий, О.А. Подосокорская, С.В. Тошаков // Микробиология. – 2019. – Т. 88. – № 6. – С. 655–664.
- Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2 / E. Bolyen, J.R. Rideout, M.R. Dillon et al. // Nature Biotechnology. – 2019. – V. 37 (8). – P. 852–857.
- SILVAngs 1.4 pipeline. URL: <https://ngs.arb-silva.de/silvangs/> (дата обращения 26.07.2021).
- BLAST URL: <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi> (дата обращения 26.07.2021).
- Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
- Möller P., Dulski P., De Lucia M. REY patterns and their natural anomalies in waters and brines: The correlation of Gd and Y anomalies // Hydrology. – 2021. – V. 8 (3). – Article 116.
- Rudnick R.L., Gao S. 3.01 – Composition of the Continental Crust // Treatise on Geochemistry / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. – Oxford: Pergamon, 2003. – V. 3. – P. 1–64.
- Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – P. 695–703.
- Изучение прокариотного разнообразия сезонно-талого слоя районов Нелегер и Суллар (Центральная Якутия) с помощью профилирования V4 фрагмента гена 16S рРНК / Е.С. Караевская, М.Ю. Чербунина, А.Ю. Меркель, Л.А. Кривенко, В.С. Казанцев, Е.А. Солдатова, В.С. Ефремов, Н.И. Тананаев // Мониторинг в криолитозоне: Шестая конференция геокриологов России. – Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. – С. 1055–1062.
- Crenothrix are major methane consumers in stratified lakes / K. Oswald, J.S. Graf, S. Littmann, D. Tienken, A. Brand, B. Wehrli, J. Milucka // The ISME journal. – 2017. – V. 11. – № 9. – P. 2124–2140.
- Cohn's Crenothrix is a filamentous methane oxidizer with an unusual methane monooxygenase / K. Stoecker, B. Bendinger, B. Schöning, P.H. Nielsen, J.L. Nielsen, C. Baranyi, E.R. Toenshoff, H. Daims, M. Wagner // Proceedings of the national academy of sciences. – 2006. – V. 103 (7). – P. 2363–2367.
- Cohn F. Über den Brunnenfaden (Crenothrix polyspora) mit Bemerkungen fiber die mikroskopische Analyse des Brunnenwassers // Beiträge zur Biologie der Pflanzen. – 1870. – V. 1. – P. 108–131.
- Hallbeck L.E.L., Pedersen K. Gallionella. Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria. – USA: John Wiley & Sons, Inc., in association with Bergey's Manual Trust, 2015. – P. 1–10.
- Anderson C.R., Pedersen K. In situ growth of Gallionella biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides // Geobiology. – 2003. – V. 1 (2). – P. 169–178.
- Childers S.E., Ciuffo S., Lovley D.R. Geobacter metallireducens accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis // Nature. – 2002. – № 416. – P. 767–769.
- Finneran K.T., Johnsen C.V., Lovley D.R. Rhodoferrax ferrireducens sp. nov., a psychrotolerant, facultatively anaerobic bacterium that oxidizes acetate with the reduction of Fe(III) // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. – 2003. – № 53 (Pt 3). – P. 669–673.

38. *Desulfuromonas svalbardensis* sp. nov. and *Desulfuromusa ferrireducens* sp. nov., psychrophilic, Fe(III)-reducing bacteria isolated from Arctic sediments, Svalbard / V. Vandieken, M. Mußmann, H. Niemann, B.B. Jørgensen // International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology. – 2006. – № 56 (Pt 5). – P. 1133–1139.
39. Водяницкий Ю.Н., Шелоболina Е.С. Биологическая редукция (гидр)оксидов железа (III) в почвах и роль природного органического вещества в этом процессе // Агрохимия. – 2007. – № 8. – P. 87–96.
40. The phylogenetic position of *Methylobacter psychrophilus* sp. nov. / T.P. Tourova, M.V. Omel'chenko, K.V. Fegeding, L.V. Vasil'eva // Microbiology (Mikrobiologiya). – 1999. – Т. 68. – № 4. – С. 493–495.
41. Novel methylotrophic isolates from lake sediment, description of *Methylotenera versatilis* sp. nov. and emended description of the genus *Methylotenera* / M.G. Kalyuzhnaya, D.A. Beck, A. Vorobev, N. Smalley, D.D. Kunkel, M.E. Lidstrom, L. Chistoserdova // International journal of systematic and evolutionary microbiology. – 2012. – V. 62. – № 1. – P. 106–111.
42. Anaerobic oxidation of methane and associated microbiome in anoxic water of Northwestern Siberian lakes / L. Cabrol, F. Thalasso, L. Gandois, A. Sepulveda-Jauregui, K. Martinez-Cruz, R. Teisserenc, N. Tananaev, A. Tveit, M.M. Svenning, M. Barret // Science of the Total Environment. – 2020. – V. 736. – 139588.

Поступила: 18.04.2023 г.

Прошла рецензирование: 23.06.2023 г.

Информация об авторах

Солдатова Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Центра изотопной биогеохимии, Тюменский государственный университет; младший научный сотрудник, Геологический институт РАН.

Сидкина Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Геологический институт РАН.

Кирюхин Б.А., аспирант, младший научный сотрудник лаборатории AquaBioSafe, Тюменский государственный университет.

Максимов П.Н., аспирант Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Кривенко Л.А., младший научный сотрудник, Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН.

Иванов В., аспирант, лаборант-исследователь Лаборатории седиментологии и эволюции палеобиосферы, Тюменский государственный университет.

Тананаев Н.И., кандидат географических наук, ведущий научный сотрудник, Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН; заведующий лабораторией, Институт естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет.

UDC 550.47

GEOCHEMICAL CONDITIONS OF SULLAR SPRING: FORMATION OF AUTHIGENIC MINERALS AND METHANE FLUXES

Evgeniya A. Soldatova^{1,2},
2a61@mail.ru

Evgeniya S. Sidkina²,
SidkinaES@yandex.ru

Bogdan A. Kiriukhin¹,
bogdan.kirukhin67@gmail.com

Prokopi N. Maximov³,
pnm1@tpu.ru, yakutprosh@gmail.com

Liudmila A. Krivenok⁴,
krivenok@ifaran.ru

Vladimir Ivanov¹,
v.ivanov@utmn.ru

Nikita I. Tananaev^{5,6},
tanni@s-vfu.ru

¹ University of Tyumen,
6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia.

² Geological Institute RAS,
7, bld. 1, Pyzhevsky lane, Moscow, 119017, Russia.

³ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

⁴ A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics RAS,
3, Pyzhevsky lane, Moscow, 119017, Russia.

⁵ P.I. Melnikov Permafrost Institute SB RAS,
36, Merzlotnaya street, Yakutsk, 670010, Russia.

⁶ North-Eastern Federal University,
46, Kulakovskiy street, Yakutsk, 670013, Russia.

Relevance and the research object. Interpermafrost aquifers and areas of their discharge with seasonal ice covers are special permafrost-hydrogeological and hydrochemical systems that are not typical for the thick continuous permafrost zone of Central Yakutia. Differences in chlorofluorocarbon content indicate the anaerobic conditions of some springs suggesting microbial degradation of these compounds by methanogenic bacteria. In the discharge area of such springs, a sharp change in the geochemical conditions takes place leading to a transformation in the water chemical composition and boosting the processes of authigenic mineral formation in this buffer area. In current work we considered the geochemical system of the Sullar spring – the most northern and the least studied among interpermafrost groundwater discharge zones of the Lena River right bank. Intensive accumulation of authigenic minerals was found in the Sullar discharge area during field research. It was Fe compounds with bacterial mats as an opalescent film. Some researchers state the connection between the transformation of Fe compounds during permafrost melting and organic matter migration and transformation, including its consumption by microorganisms with further methane emission. We assumed that there is a relationship between the authigenic mineral formation and methane content and emission in the spring discharge area. This research is the first comprehensive description of the hydrochemistry of the interpermafrost water of the Sullar spring.

The aim of the research was to explore the influence of geochemical conditions and microbial communities on formation of authigenic minerals and methane fluxes, in particular the effect of the change in geochemical conditions due to groundwater discharge on Fe precipitation; to analyze the relation of that process with methane fluxes. For this purpose, we study water chemical composition of the Sullar spring, measure methane fluxes from water surface and analyze mineral and microbial composition of secondary mineral crusts and bottom eluvium collected near water sampling points.

Methods. The main element content was determined by ion chromatography. The concentrations of the bicarbonate ion and dissolved carbon dioxide were calculated by the equilibrium modeling method based on the pH and Eh values of the system. The content of trace elements was measured by mass spectrometry with inductively coupled plasma. To identify seasonal and annual variability, a retrospective analysis of chemical composition of the Sullar spring water for the period from 1962 to 2020 was carried out. Methane fluxes were measured using the chamber method. The methane concentration was determined by gas chromatography with a flame ionization detector. The features of the secondary mineral crusts and bottom eluvium were determined using a petrographic microscope. The chemical composition of individual mineral phases was evaluated using a scanning electron microscope equipped with a detector for energy dispersive X-ray spectral microanalysis. The DNA concentration was measured on a fluorimeter. Amplicon libraries were generated by polymer chain reaction with universal primers for the V4 region. Equilibrium modeling was carried out using the HCh software.

Results and conclusions. Results of thermodynamic modeling showed that the main mineral precipitated from the solution was goethite. Its formation is the predominant mechanism of Fe output from the water solution. The oxidative (oxygen) geochemical barrier was simulated in the model by changing the redox conditions. Model data imitated the redox condition change due to groundwater discharge was in good agreement with field observations and lab research: the decrease of Fe content right after groundwater discharge and formation of reddish mineral crusts in the Sullar valley. Fe (hydro)oxides crusts on terrigenous material and the prevalence of Fe (hydro)oxides among minerals precipitated from the Sullar water sample in laboratory conditions were identified by scanning electron microscopy. It was concluded that

Fe output from the water solution is connected with the formation of (hydro)oxides due to the oxidation of a highly soluble reduced form to a less soluble oxidized one in the presence of oxygen. The mechanism for forming iron-carbonate films found on terrigenous material is evaporative concentration combined with the increase in pH due to the interaction of interpermafrost waters with the atmosphere. Carbonate films bind Fe due to the functioning of the sorption carbonate barrier: low values of the solubility product of carbonates of divalent elements lead to the co-precipitation of these elements with calcium carbonate. In addition to Fe, a small amount of Mn is also accumulated on the carbonate sorption barrier. The high relative abundance of methanotrophs and the low abundance of methanogens in bottom eluvium from the Sullar spring indicate that methane comes from the aquifer, and bacteria oxidize it after groundwater discharge. Iron-reducing bacteria were found on the secondary mineral crusts in the dry sections of the spring channel. In bottom eluvium, the iron-reducing bacteria are almost absent, which excludes their influence on methanogenesis.

Key words:

Interpermafrost groundwater, carbon cycle, iron cycle, greenhouse gases, secondary minerals, microbial abundance, Central Yakutia.

The research was supported by RFBR 21-55-75004 (field research, analysis of water chemical composition, measurement of methane fluxes) and the University of Tyumen (strategic academic leadership program «Priority-2030»). The authors thanks Ekaterina S. Karaevskaya (Research Center of Biotechnology RAS) for participation in field work and assistance in data processing, and also expresses gratitude to Alexandr Yu. Merkel, Alexandra A. Klyukina and Nikolay A. Chernykh (Research Center of Biotechnology RAS) for microbiological analysis, and Nadezhda A. Pavlova (P.I. Melnikov Permafrost Institute SB RAS) for historical data.

REFERENCES

1. Efimov A.I. Nezamerzayushchy presnyy istochnik Ulakhan-Taryn v Tsentralnoy Yakutii [Non-freezing fresh spring Ulakhan-Taryn in Central Yakutia]. *Issledovaniya vechnoy merzloty v Yakutskoy respublike* [Permafrost studies in the Yakut Republic]. Moscow, AN SSSR Publ., 1952. Vol. 3, pp. 60–105.
2. Pavlova N.A., Shepelev V.V., Galanin A.A., Efremov V.S. Gidrokimiya podzemnykh vod nadmerzlotno-mezhmerzlotnogo stoka na uchastkakh ikh razgruzki (tsentralnaya Yakutiya) [Hydrochemistry of groundwater of supra-permafrost-inter-permafrost runoff at the sites of their discharge (central Yakutia)]. *Vodnye resursy*, 2020, vol. 47, no. 4, pp. 391–401.
3. Hiyama T., Asai K., Kolesnikov A., Gagarin L., Shepelev V. Estimation of the residence time of permafrost groundwater in the middle of the Lena River basin, eastern Siberia. *Environmental Research Letters*, 2013, vol. 8, 035040.
4. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of underground waters. Theoretical, applied and ecological aspects]. Moscow, Oil gas literature center Publ., 2012. 672 p.
5. Cherkasova E.V., Konyshov A.A., Soldatova E.A. Metal speciation in water of the flooded mine «Arsenic» (Karelia, Russia): equilibrium-kinetic modeling with a focus on the influence of humic substances. *Aquatic Geochemistry*, 2011, vol. 27, pp. 141–158.
6. Sidkina E.S., Mironenko M.V., Cherkasova E.V. Application of equilibrium-kinetic modeling for predicting the chemical composition of subdump waters of the Udokan deposit (Russia). *Geochemistry International*, 2020, vol. 58, pp. 1419–1429.
7. Soldatova E., Dong Y., Li J. Geochemical conditions of natural wetland and paddy fields in the Poyang Lake area, China. *SN Applied Sciences*, 2021, vol. 3, article 134.
8. Monhonval A., Strauss J., Mauclet E., Hirst C., Bemelmans N., Grosse G., Schirmermeister L., Fuchs M., Opfergelt S. Iron redistribution upon thermokarst processes in the Yedoma Domain. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 9, article 629.
9. Rivkina E.M., Fedorov-Davydov D.G., Zakharyuk A.G., Shcherbakova V.A., Vishnivetskaya T.A. Free iron and iron-reducing microorganisms in permafrost and permafrost-affected soils of northeastern Siberia. *Eurasian Soil Science*, 2020, no. 53, pp. 1455–1468.
10. Ivanov M.S. *Kriogennoe stroenie chetvertichnykh otlozheniy Leno-Aldanskoy vpadiny* [Cryogenic structure of Quaternary deposits of the Lena-Aldan Depression]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1984. 126 p.
11. Spektor V.V., Bakulina N.T., Spektor V.B. Relief and age of the alluvial cover of the Lena River valley at the «Yakutsk Raid». *Geomorphology*, 2008, no. 1, pp. 87–94.
12. Kamaletdinov V.A., Minyuk P.S. Stroenie i kharakteristika otlozheniy Bestyakhskoy terrasy [Structure and characteristics of deposits of the Bestyakhskaya terrace]. *Byulleten Komissii po izucheniyu chetvertichnogo perioda*, 1991, no. 6, pp. 68–78.
13. Pravkin S.A., Bolshiyakov D.Yu., Pomortsev O.A., Saveleva L.A., Molodkov A.N., Grigorev M.N., Arslanov H.A. Relief, stroenie i vozrast chetvertichnykh otlozheniy doliny r. Leny v Yakutskoy izluchine [Relief, structure and age of the Quaternary deposits of the valley of the river. Lena in the Yakutsk bend]. *Vestnik SPbGU. Nauki o Zemle*, 2018, vol. 63, no. 2, pp. 209–229.
14. Galanin A.A., Kurbanov R.N., Shaposhnikov G.I., Vasileva A.N., Lytkin V.M. Novye dannye o stroenii i vozraste Bestyakhskoy terrasy reki Leny v okrestnostyakh Yakutska (Ust-Botomskoe obnazhenie) [New data on the structure and age of the Bestyakhskaya terrace of the Lena River in the vicinity of Yakutsk (Ust-Botom outcrop)]. *Puti evolyutsionnoy geografii. Materialy II Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy pamyati professora A.A. Velichko* [Ways of evolutionary geography. Proceedings of the II All-Russian Scientific Conference dedicated to the memory of Professor A.A. Velichko]. Moscow, IG RAN Publ., 2021. No. 2, pp. 76–81.
15. Tananaev N.I., Kotov P.I. Paleoklimat i kriolitizona tsentralnoy Yakutii v pozdnem pleystotsene i golotsene [Paleoclimate and permafrost zone of Central Yakutia in the late Pleistocene and Holocene]. *Geologiya i mineralno-syryevye resursy Severo-Vostoka Rossii. Materialy XI Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Geology and mineral resources of the North-East of Russia. Proc. of the XI All-Russian scientific and practical conference]. Yakutsk, 2021. pp. 436–439.
16. Boytsov A.V. *Usloviya formirovaniya i rezhim podzemnykh vod nadmerzlotnogo i mezhmerzlotnogo stoka v Tsentralnoy Yakutii*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Formation conditions and groundwater regime of supra-permafrost and inter-permafrost runoff in Central Yakutia Cand. Diss. Abstract]. Yakutsk, 2002. 23 p.
17. Pavlova N.A., Kolesnikov A.B., Efremov V.S., Shepelev V.V. Khimicheskiy sostav podzemnykh vod mezhmerzlotnykh talikov v tsentralnoy Yakutii [Chemical composition of groundwater in interpermafrost taliks in central Yakutia]. *Vodnye resursy*, 2016, vol. 43, no 2, pp. 216–227.
18. Bastviken D., Cole J., Pace M., Tranvik L. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, vol. 18, GB4009.
19. Bastviken D., Santoro A.L., Marotta H. Methane emissions from Pantanal, South America, during the low water season: toward more comprehensive sampling. *Environmental Science & Technology*, 2010, vol. 44, no. 14, pp. 5450–5455.
20. Fadrosch D.W., Ma B., Gajer P., Sengamalai N., Ott S., Brotman R.M., Ravel J. An improved dual-indexing approach for multiplexed 16S rRNA gene sequencing on the Illumina MiSeq platform. *Microbiome*, 2014, vol. 2 (1), 6.
21. Hugerth L.W., Wefer H.A., Lundin S., Jakobsson H.E., Lindberg M., Rodin S., Engstrand L., Andersson A.F. DegePrime, a program for

- degenerate primer design for broad-taxonomic-range PCR in microbial ecology studies. *Applied and Environmental Microbiology*, 2014, vol. 80 (16), pp. 5116–5123.
22. Merkel A.Yu., Tarnovetskiy I.Yu., Podosokorskaya O.A., Toshchakov S.V. Analiz sistem praimyrov na gen 16S rRNA dlya profilirovaniya termofilnykh mikrobykh soobshchestv [Analysis of primer systems for the 16S rRNA gene for profiling thermophilic microbial communities]. *Mikrobiologiya*, 2019, vol. 88, no 6, pp. 655–664.
 23. Bolyen E., Rideout J.R., Dillon M.R. Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome data science using QIIME 2. *Nature Biotechnology*, 2019, vol. 37 (8), pp. 852–857.
 24. SILVAngs 1.4 pipeline. Available at: <https://ngs.arb-silva.de/silvangs/> (accessed 26 July 2021).
 25. BLAST. Available at: <http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi> (accessed 26 July 2021).
 26. Shvarov Yu.V. HCh: novye vozmozhnosti termodinamicheskogo modelirovaniya geokhimicheskikh sistem, predstavlyayemye Windows [HCh: new opportunities for thermodynamic modeling of geochemical systems provided by Windows]. *Geokhimiya*, 2008, no 8, pp. 898–903.
 27. Möller P., Dulski P., De Lucia M. REY patterns and their natural anomalies in waters and brines: The correlation of Gd and Y anomalies. *Hydrology*, 2021, vol. 8 (3), 116.
 28. Rudnick R.L., Gao S. 3.01 – Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*. Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford, Pergamon, 2003. Vol. 3, pp. 1–64.
 29. Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, vol. 65, pp. 695–703.
 30. Karaevskaya E.S., Cherbunina M.Yu., Merkel A.Yu., Krivenok L.A., Kazantsev V.S., Soldatova E.A., Efremov V.S., Tananaev N.I. Izuchenie prokariotnogo raznoobraziya sezonno-talogo sloya rayonov Neleger i Sullar (Tsentralnaya Yakutiya) s pomoshchyu profilirovaniya V4 fragmenta gena 16S rRNA [Study of the prokaryotic diversity of the seasonally thawed layer of the Neleger and Sullar regions (Central Yakutia) using profiling of the V4 fragment of the 16S rRNA gene]. *Shestaya konferentsiya geokriologov Rossii. Monitoring v kriolitozone* [Sixth Conference of Geocryologists of Russia. Monitoring in permafrost]. Moscow, Lomonosov Moscow State University Press, 2022. pp. 1055–1062.
 31. Oswald K., Graf J.S., Littmann S., Tienken D., Brand A., Wehrli B., Milucka J. Crenothrix are major methane consumers in stratified lakes. *The ISME journal*, 2017, vol. 11, no. 9, pp. 2124–2140.
 32. Stoecker K., Bendinger B., Schöning B., Nielsen P.H., Nielsen J.L., Baranyi C., Toenshoff E.R., Daims H., Wagner, M. Cohn's Crenothrix is a filamentous methane oxidizer with an unusual methane monooxygenase. *Proceedings of the national academy of sciences*, 2006, vol. 103 (7), pp. 2363–2367.
 33. Cohn F. Über den Brunnenfaden (Crenothrix polyspora) mit Bemerkungen fiber die mikroskopische Analyse des Brunnenwassers [About the well thread (Crenothrix polyspora) with comments on the microscopic analysis of the well water]. *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*, 1870, vol. 1, pp. 108–131.
 34. Hallbeck L.E.L., Pedersen K. Gallionella. *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*. USA, John Wiley & Sons, Inc., in association with Bergey's Manual Trust, 2015. pp. 1–10.
 35. Anderson C.R., Pedersen K. In situ growth of Gallionella biofilms and partitioning of lanthanides and actinides between biological material and ferric oxyhydroxides. *Geobiology*, 2003, vol. 1 (2), pp. 169–178.
 36. Childers S.E., Ciufu S., Lovley D.R. Geobacter metallireducens accesses insoluble Fe(III) oxide by chemotaxis. *Nature*, 2002, no. 416, pp. 767–769.
 37. Finneran K.T., Johnsen C.V., Lovley D.R. Rhodoferrax ferrireducens sp. nov., a psychrotolerant, facultatively anaerobic bacterium that oxidizes acetate with the reduction of Fe(III). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2003, no. 53 (Pt 3), pp. 669–673.
 38. Vandieken V., Mußmann M., Niemann H., Jørgensen B.B. Desulfuromonas svalbardensis sp. nov. and Desulfuromusa ferrireducens sp. nov., psychrophilic, Fe(III)-reducing bacteria isolated from Arctic sediments, Svalbard. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2006, no. 56 (Pt 5), pp. 1133–1139.
 39. Vodyanitskiy Yu.N., Shelobolina E.S. Biologicheskaya reduktsiya (gidr)oksidov zheleza (III) v pochvakh i rol prirodnogo organicheskogo veshchestva v etom protsesse [Biological reduction of (hydr)oxides of iron (III) in soils and the role of natural organic matter in this process]. *Agrokhimiya*, 2007, no. 8, pp. 87–96.
 40. Tourova T.P., Omelchenko M.V., Fegeding K.V., Vasileva L.V. The phylogenetic position of Methylobacter psychrophilus sp. nov. *Microbiology (Mikrobiologiya)*, 1999, vol. 68, no. 4, pp. 493–495.
 41. Kalyuzhnaya M.G., Beck D.A., Vorobev A., Smalley N., Kunkel D.D., Lidstrom M.E., Chistoserdova L. Novel methylotrophic isolates from lake sediment, description of Methylothermobacter versatilis sp. nov. and emended description of the genus Methylothermobacter. *International journal of systematic and evolutionary microbiology*, 2012, vol. 62, no. 1, pp. 106–111.
 42. Cabrol L., Thalasso F., Gandois L., Sepulveda-Jauregui A., Martinez-Cruz K., Teisserenc R., Tananaev N., Tveit A., Svenning M.M., Barret M. Anaerobic oxidation of methane and associated microbiome in anoxic water of Northwestern Siberian lakes. *Science of the Total Environment*, 2020, vol. 736, 139588.

Received: 18 April 2023.

Reviewed: 23 June 2023.

Information about the authors

Evgeniya A. Soldatova, Cand. Sc., senior researcher, University of Tyumen; junior researcher, Geological Institute RAS.

Evgeniya S. Sidkina, Cand. Sc., leading researcher, Geological Institute RAS.

Bogdan A. Kiriukhin, postgraduate, junior researcher, University of Tyumen.

Prokopy N. Maximov, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Liudmila A. Krivenok, junior researcher, A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics RAS.

Vladimir Ivanov, postgraduate, research laboratory assistant, University of Tyumen.

Nikita I. Tananaev, Cand. Sc., leading researcher, P.I. Melnikov Permafrost Institute SB RAS; laboratory head, North-Eastern Federal University.