

УДК 537.67+551.794+574.5

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕРОМИКТИЧЕСКОГО ОЗЕРА ШИРА (СИБИРЬ, РОССИЯ)

© 2016 г. Д. Ю. Рогозин<sup>1,3,\*</sup>, Д. А. Балаев<sup>2,3,\*\*</sup>, С. В. Семенов<sup>2,3</sup>,  
К. А. Шайхутдинов<sup>2</sup>, О. А. Баюков<sup>2</sup>

Представлено академиком РАН А.Г. Дегерменджи 05.06.2014 г.

Поступило 16.06.2014 г.

В донных отложениях соленого меромиктического оз. Шира впервые проведены измерения магнитных свойств методом статической магнитометрии и резонансной мёсбауэровской спектроскопии. Во всех слоях донных отложений присутствуют наноразмерные однодоменные частицы магнетита, источником которых являются магнитотактические бактерии. Содержание магнетита в донных отложениях убывало с глубиной, при этом обнаружен локальный минимум в слое, соответствующем минимальному уровню озера, наблюдавшемуся в 1910–1930 гг. Показано, что биогенный магнетит может служить наряду с прочими биологическими и геохимическими характеристиками индикатором климатически обусловленных изменений уровня оз. Шира.

DOI: 10.7868/S0869565216220205

Наличие магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в донных отложениях природных водоемов — обычное явление. Его изучению посвящено много работ ([1–3] и др.). Происхождение магнетита может быть чисто геологическим (если горные породы в водосборном бассейне содержат магнетит) и биогенным [2, 4]. Продуценты биогенного магнетита в отложениях — магнитотактические бактерии, синтезирующие однодоменные наноразмерные частицы магнетита в составе внутриклеточных включений — магнитосом. Бактерии используют магнитосомы для ориентировки в пространстве с помощью магнитного поля Земли [5].

Соленое бессточное оз. Шира ( $54^\circ 30'$  с.ш.,  $90^\circ 11'$  в.д.) расположено в степной зоне северной части Минусинской котловины (Республика Хакасия), в 15 км от районного центра пос. Шира. Площадь водной поверхности 35.9 км<sup>2</sup>, максимальная глубина 24 м (2007–2012 гг.). В настоящее время озеро меромиктическое, в его глубинных слоях (монимолимнионе) присутствует сероводород [6].

Известно, что бессточные озера чутко реагируют изменением уровня на колебания влажности

климата. Следовательно, реконструкция изменений уровня бессточного озера позволяет реконструировать динамику изменений баланса осадков и испарения в данной местности. В предыдущих работах была проведена датировка донных отложений, оценена скорость их накопления, проанализирован элементный состав, содержание органики и фотосинтетических пигментов [7–9]. В нашей работе впервые исследованы магнитные свойства верхней части донных отложений озера и показано, что они содержат биогенный магнетит — дополнительный независимый палеоиндикатор изменения окислительно-восстановительных условий в глубинной части озера.

Для анализа магнитных свойств были выборочно взяты 19 предварительно высушенных при  $105^\circ\text{C}$  образцов из керна верхней части донных отложений глубиной до 40 см. Кроме того, были проанализированы магнитные свойства осадочного материала, собранного с помощью седиментационных ловушек, установленных в озере, а также образцов горных пород, окружающих озеро, и камней на берегу озера (красноцветный, сероцветный песчаник). Датировку донных отложений осуществляли ранее для аналогичных кернов по содержанию  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и визуальным подсчетом годовых слоев [9]. В качестве реперной точки для сопоставления разных кернов используют верхнюю границу характерного “белого” слоя в керне, которая принимается за 130 мм и соответствует приблизительно 1945 г. [9]. Содержание органики в донных отложениях оцени-

<sup>1</sup> Институт биофизики Сибирского отделения Российской Академии наук, Красноярск

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской Академии наук, Красноярск

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск

\*E-mail: rogozin@ibp.ru

\*\*E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

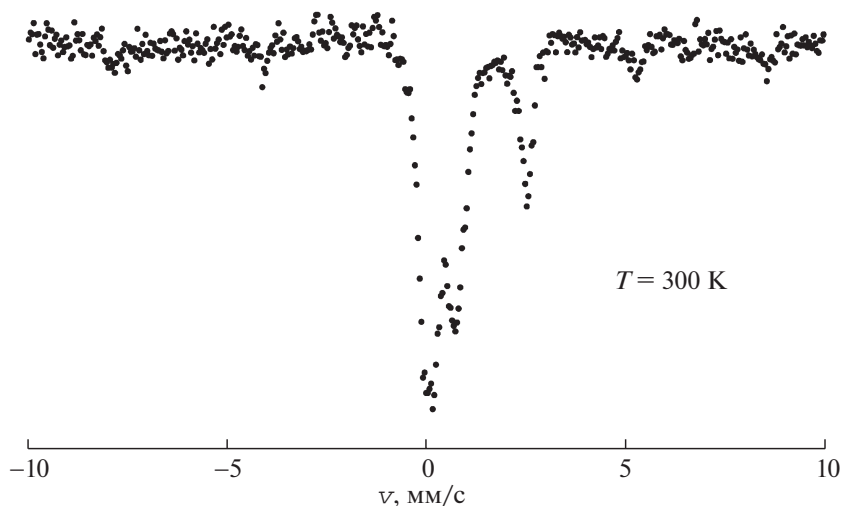


Рис. 1. Типичный мёссбауэровский спектр образца донных отложений оз. Шира (образец с глубины 65 мм).

вали как потерю веса высушенных при 105°C образцов после их прокаливания при 550°C.

Статические (в квазипостоянном магнитном поле) магнитные свойства исследовали на вибрационном магнетометре. Мёссбауэровские исследования были проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником <sup>57</sup>Co(Cr). Было установлено, что предварительная сушка образцов не приводит к изменениям магнитных свойств.

На рис. 1 для примера приведен мёссбауэровский спектр образца глубины  $d = 65$  мм, типичный для исследованных образцов. Обработка результатов мёссбауэровских исследований с помощью модельных спектров показала, что параметры спектра характерны для атомов Fe в гематите (35%), магнетите (8%), парамагнитных ионах Fe<sup>3+</sup> (41%), Fe<sup>2+</sup> (16%), в скобках указан процент от общего количества атомов Fe. Обнаружено небольшое расхождение в параметрах, характеризующих мёссбауэровские спектры, от табличных значений для соответствующих объемных материалов вследствие малых размеров частиц.

Обнаруженные с помощью мёссбауэровской спектроскопии магнитоактивные фазы подтверждает метод статической магнитометрии. Наличие парамагнитных ионов Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> проявляется в области низких температур, поскольку кривую намагничивания  $M(H)$  парамагнетика можно описать модельной функцией Бриллюэна:

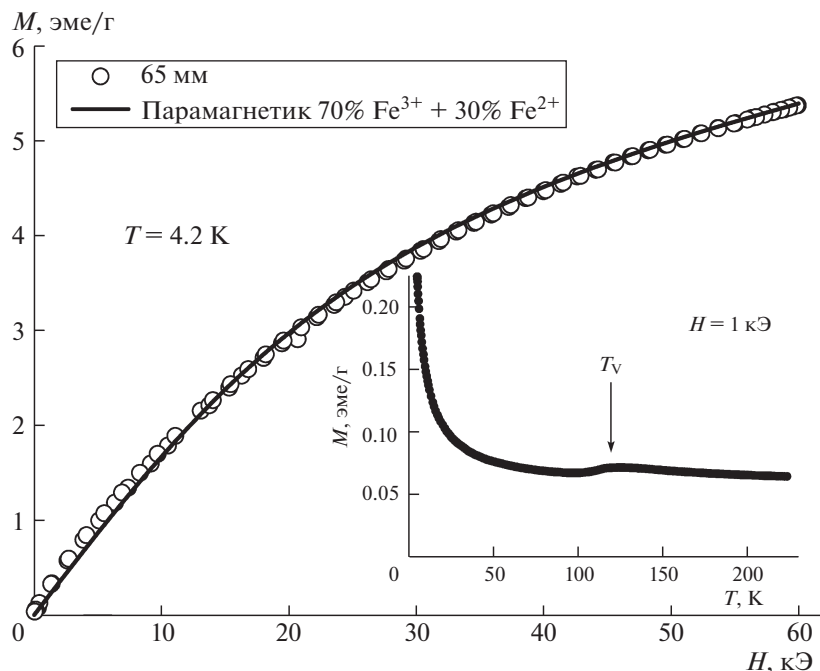
$$B(J, H) = \left(\frac{2J + 1}{J}\right) \operatorname{cth} \left[ \frac{(J + 1/2)g\mu_B H}{kT} \right] - (1/2J) \operatorname{cth} \left[ \frac{g\mu_B H}{2kT} \right],$$

где  $J$  – спин, равный 5/2 и 4/2 для Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> соответственно,  $g$  – фактор, равный  $\approx 2$  для Fe,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $k$  – константа Больцмана. Типичная кривая намагничивания  $M(H)$  образца донных отложений оз. Шира при  $T = 4.2$  К в полях до 60 кЭ, приведенная на рис. 2, описана выражением

$$M(H) = M_1 \times B(J = 5/2, H) + M_2 \times B(J = 4/2, H) + \chi H. \tag{1}$$

Величины  $M_1 (\approx 2.95$  эме/г),  $M_2 (\approx 1.26$  эме/г) – отражают количественное соотношение парамагнитных ионов Fe – 70% Fe<sup>3+</sup>, 30% Fe<sup>2+</sup>, что находится в согласии с результатами мёссбауэровских исследований. Член  $\chi \times H$  в (1) характерен для антиферромагнитной фазы, константа  $\chi \approx 2.5 \times 10^{-5}$  эме/г, что находится в согласии со значением антиферромагнитной восприимчивости  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематита) [10], идентифицированного в ходе мёссбауэровских исследований. Рост магнитного момента  $M(T)$  (рис. 2, вставка) в области низких температур также отражает парамагнитный вклад.

Кроме того, заметна отчетливая аномалия в окрестности  $T \approx 120$  К. Среди известных магнитоупорядоченных фаз, встречающихся в природных условиях, в том числе в донных отложениях [2, 4], и проявляющих аномалии магнитных свойств в окрестности указанной температуры, есть только один кандидат – магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, являющийся ферримагнетиком. Температура  $T_v \approx 120$  К соответствует структурному переходу в магнетите, известному как точка Вервея [11]. Характерный для ферримагнетика гистерезис намагничивания  $M(H)$  при  $T = 77.4$  К и вклад от парамагнитных ионов при  $T = 77.4$  К (при данных экспериментальных условиях функция  $B(J, H)$  – линейная по полю)



**Рис. 2.** Кривая намагничивания  $M(H)$  образца донных отложений с глубины 65 мм (символы) при  $T = 4.2$  К. Сплошные линии – модельная подгонка (1). Вставка – поведение  $M(T)$  в магнитном поле  $H = 1$  кЭ.

видны на рис. 3. В результате вычета парамагнитного вклада из зависимости  $M(H)$  образца была получена гистерезисная зависимость  $M(H)$  от фазы магнетита, которая характеризуется наличием намагниченности насыщения  $M_S$ . Другие параметры петли гистерезиса – коэрцитивная сила  $H_C$  и остаточная намагниченность  $M_R$  – на вставке рис. 3.

Установлено, что  $H_C$  имеют значения  $\sim 200$  Э (77.4 К) и  $\sim 100$  Э (300 К), что превышает известные величины  $H_C$  для магнетита с крупными ( $\sim 1$  мкм) гранулами ( $\sim 30$  Э при  $T = 300$  К) [12], и характерны для частиц с размерами от  $\sim 50$  до нескольких сотен нанометров [13]. В то же время  $M_R/M_S$  при  $T = 77.4$  К и  $T = 300$  К в пределах от 0.1 до 0.25 для всех исследованных образцов. Это позволяет считать, что частицы магнетита находятся в псевдооднородном состоянии [13].

Значения  $M_S$  и  $M_R$  можно считать “маркёрами” содержания фазы магнетита в донных отложениях (для магнетита  $M_S(T = 300$  К)  $\approx 92$  эме/г [11]; по нашим данным доля магнетита изменяется от  $\sim 1$  до 0.1 мас. % пробы). Малый размер частиц магнетита и псевдооднородное состояние позволяют предполагать их биогенное происхождение. Известно, что размер магнитных частиц в бактериальных магнитосомах порядка 30–100 нм [2], т.е. как и в донных отложениях оз. Шира. Корреляция содержания магнетита в донных отложениях с содержанием органики (рис. 4) также

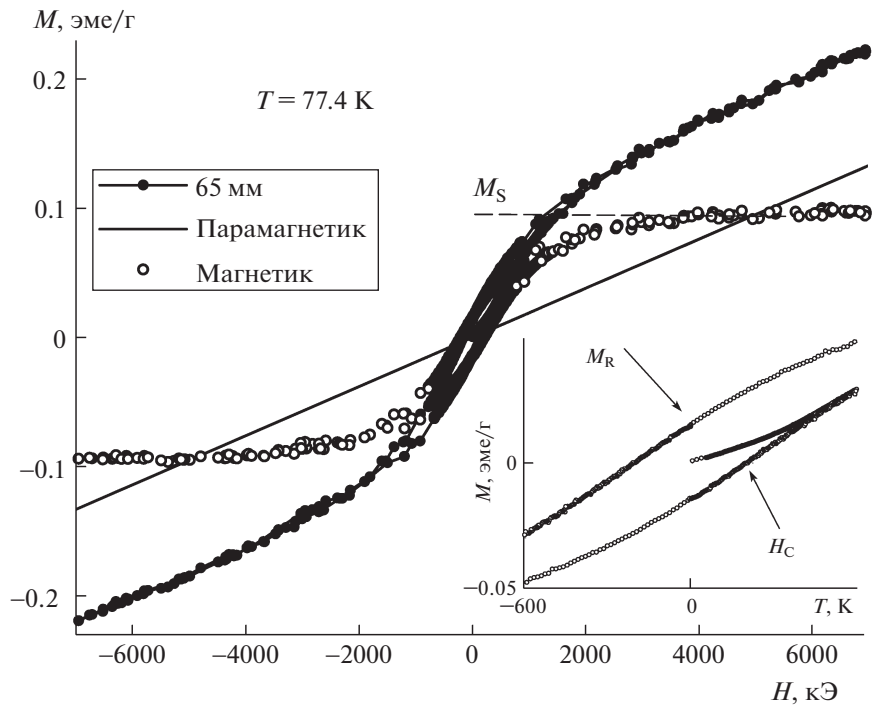
косвенный признак биогенного происхождения магнетита.

Тенденция к снижению концентрации магнетита от верхних слоев к более глубоким свидетельствует, что источник магнетита приурочен к водной толще либо к самым верхним слоям отложений (рис. 4). Аналогичное поведение и распределение с максимумом на границе раздела “вода–дно” и снижением в глубь осадка – характерное явление для озер [2].

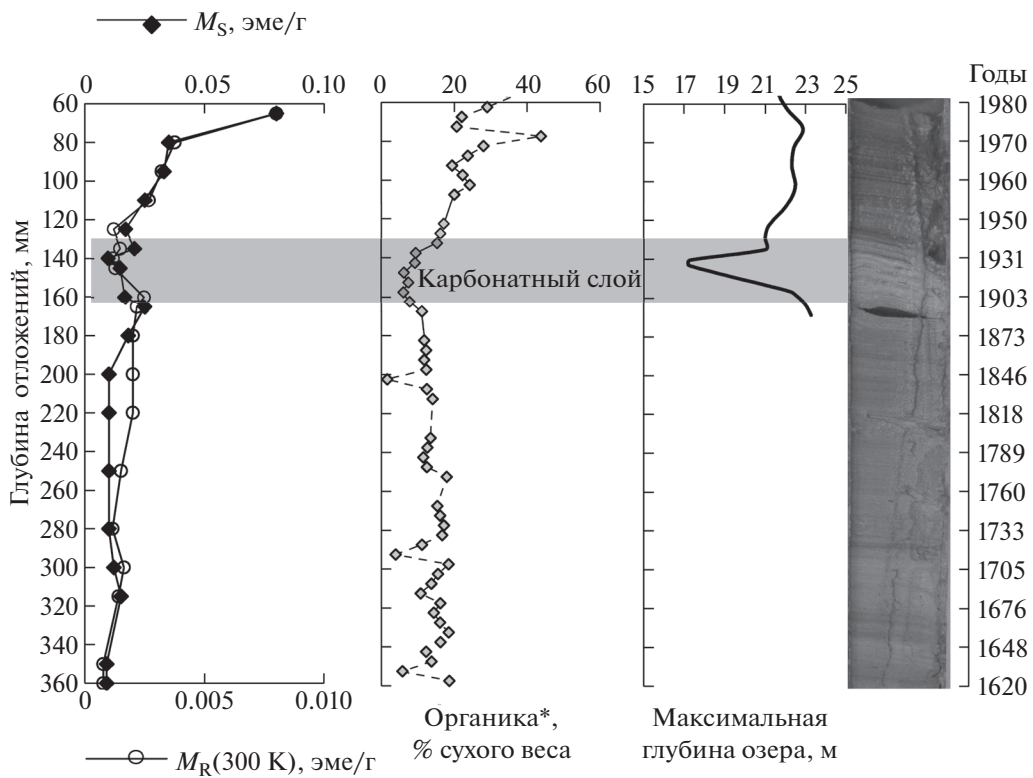
Наличие незначительных количеств магнетита в седиментационных ловушках подтверждает, что он продуцируется в водной толще озера. В то же время в окружающих озеро породах магнетит мы не обнаружили.

Таким образом, наиболее вероятный источник магнетита – магнитосомы магнитотактических бактерий, обитающих в озере. Известно, что бактерии, синтезирующие магнитосомы, – преимущественно микроаэрофильные организмы, т.е. обитают на границе раздела кислородных и сульфидсодержащих вод в стратифицированных водоемах [5, 14].

“Белый” слой на глубинах 130–160 мм соответствует 1910–1930-м годам, когда озеро испытывало значительное снижение уровня (рис. 4) [6, 8, 9]. Ранее было показано, что пониженное содержание органики, отсутствие гидротроилита ( $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), резкое снижение концентрации окенона (специфического пигмента пурпурных серных бактерий) в “белом” слое по сравнению с



**Рис. 3.** Гистерезисная кривая намагничивания образца донных отложений при  $T = 77.4$  К (сплошные кружки), парамагнитный вклад (сплошная линия), сигнал от магнетита (открытые кружки). На вставке в увеличенном масштабе показан сигнал от магнетита. Значения  $M_R$ ,  $M_S$ ,  $H_C$  в тексте.



**Рис. 4.** Вертикальные распределения магнетита и органики в донных отложениях оз. Шира, а также документированные изменения максимальной глубины (уровня) озера и фото керна.

вышележащими черными слоями, свидетельствуют об окислительных условиях в придонных водах оз. Ши́ра в тот период [8, 9]. Локальный минимум в распределении магнетита на глубине 130–160 мм, выявленный в нашей работе, подтверждает эту гипотезу. Вероятно, в этот период окислительные условия ингибировали развитие анаэробных магнитотактических бактерий, снижая тем самым поступление биогенного магнетита в донные отложения. Кроме того, показано, что магнетит, особенно в форме наночастиц, очень чувствителен к окислению кислородом [3, 11]. Следовательно, скорость его деградации в отложениях при окислительных условиях могла быть выше. Несмотря на то что интерпретация содержания магнетита в донных отложениях требует осторожности из-за сильно нелинейных откликов содержания на различные внешние факторы [15], в нашей работе получено подтверждение того, что биогенный магнетит может служить одним из палеоиндикаторов смены окислительно-восстановительных условий в оз. Ши́ра, а следовательно, климатически-обусловленных изменений его уровня. Данный вывод может быть использован при интерпретации результатов анализа более древних отложений с целью реконструкции палеоклимата Южной Сибири в позднем голоцене.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (грант 15–45–04272), а также при частичном финансировании Совета по грантам Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-9249.2016.5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oldfield F., Barnosky C., Leopold E.B., Smith J.P.* // *Hydrobiologia*. 1983. V. 103. P. 37–44.
2. *Snowball I.F.* // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1994. V. 126. P. 129–142.
3. *Pan Y., Petersen N., Davila A.F., Zhang L., Winklhofer M., Liu Q., Hanzlik M., Zhu R.* // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 232. P. 109–123.
4. *Oldfield F., Wu R.* // *J. Paleolimnol.* 2000. V. 23. P. 165–174.
5. *Bazylinsky D.A., Frankel R.B.* // *Nature Revs. Microbiol.* 2004. V. 2. P. 217–230.
6. *Rogozin D.Y., Genova S.V., Gulati R.D., Degermendzhy A.G.* // *Aquat. Ecol.* 2010. V. 44. № 3. P. 485–496.
7. *Рогозин Д.Ю., Зыков В.В., Калугин И.А., Дарьин А.В., Дегерменджи А.Г.* // *ДАН.* 2011. Т. 439. № 2. С. 282–285.
8. *Зыков В.В., Рогозин Д.Ю., Калугин И.А., Дарьин А.В., Дегерменджи А.Г.* // *Сиб. экол. журн.* 2012. № 4. С. 585–595.
9. *Kalugin I.A., Darin A.V., Rogozin D.Y., Tretyakov G.A.* // *Quatern. Intern.* 2013. V. 290/291. P. 245–252.
10. *Lin S.T.* // *Phys. Rev. B.* 1959. V. 116. № 6. P. 1447.
11. *Prozorov R., Prozorov T., Mallapragada S.K., Narasimhan B., Williams T.J., Bazylinsky D.A.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. 054406.
12. *Day R., Fuller M., Schmidt V.A.* // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 1977. V. 13. P. 260–267.
13. *Sarkar D., Mandal M., Mandal K.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. 064318.
14. *Moisescu C., Ardelean I., Benning L.G.* // *Frontiers Microbiol.* 2014. V. 5. P. 49. doi 10.3389/fmicb.2014.00049
15. *Egli R.* // *Phys. and Chem. Earth.* 2004. V. 29. P. 869–884.