

# On the issue of the formation of a “pink horizon” in varved clays of the Onega Ice Lake

Short communication

LIMNOLOGY  
FRESHWATER  
BIOLOGYGolyeva A.A.<sup>1\*</sup>, Mergelov N.S.<sup>1</sup>, Subetto D.A.<sup>2</sup><sup>1</sup>Institute of Geography Russian Academy, Staromonetnij per., 27, Moscow, 119017, Russia<sup>2</sup>Herzen State Pedagogical University of Russia, Moika emb. 48, 191186, Saint-Petersburg, Russia

**ABSTRACT.** The paper presents the results of a study of samples from the “pink horizon” in sediments of the Onega Ice Lake. A large amount of iron in this horizon is shown, their shapes and sizes are determined. The presence of microbial mats and biofilms in this layer was revealed, and a conclusion was made about the rate of accumulation of varved clays.

**Keywords:** iron, scanning electron microscope, raman spectra, microanalyzer, microbial mats, varved clays, Onega Ice Lake

For citation: Golyeva A.A., Mergelov N.S., Subetto D.A. On the issue of the formation of a “pink horizon” in varved clays of the Onega Ice Lake // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - P. 380-383. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-380

## 1. Introduction

The structure and composition of the “pink horizon” in varved clays, which is a stratigraphically consistent marking horizon throughout the entire area of the Onega Ice Lake waters and dated to approximately 13,300–13,200 calibrated years ago (Hang et al., 2019), was analyzed. The origin and structure of this horizon remain a matter of debate.

## 2. Materials and Methods

The research was conducted on Lake Polevskoye, which is located on the Zaonezhsky Peninsula (Lake Onega) in the Republic of Karelia. From the sediment core N125, represented by varved clays of the Onega Ice Lake, 18 selected samples in 0.5 cm intervals, were analyzed (depth 9.64–9.84 m – “pink horizon”).

For microscopical analysis all samples were treated with 30% hydrogen peroxide (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) at room temperature. This is included in the standard sample preparation to break down organo-mineral compounds and disperse the sample. An electron scanning electron microscope (SEM) JEOL 6610LV (JEOL, Japan) was used. The most characteristic and frequently encountered particles were photographed. To refine the chemical composition of individual particles, an INCAx-act (MAn) microanalyzer (Oxford Instruments, UK) was used.

Raman spectra were acquired directly from the Fe-containing particles and films on a Renishaw inVia Reflex microspectrometer (UK) equipped with 532 nm and 785 nm lasers using a 50x objective with 0.5 numerical aperture. The laser power was set to below 0.5 mW to avoid alteration of the sample due to heating. The acquisition time was between 10 to 180 sec per single measurement. For black C-rich particles, we used 532 nm laser set to 5–10 mW power and 10 sec of acquisition time.

## 3. Results and Discussion

All samples initially had a dark gray color, which is characteristic of lake sediment. The pink color in the central part of the sample was not clearly visible. After treatment with hydrogen peroxide, the major (central) portion of the samples turned bright red, while the peripheral portions remained unchanged.

Scanning electron microscopy did not reveal any organic-mineral particles, such as algae cysts, diatom shells, or sponge spicules, which are typically found in lake sediments. Instead, only microbial mats and films were observed. The main part of all samples is represented by mineral particles of various sizes.

A large number of small (2–3 microns) iron oxide crystals were found in the samples of the central part of the column.

\*Corresponding author.

E-mail address: [golyeva@igras.ru](mailto:golyeva@igras.ru) (A.A. Golyeva)

Received: June 12, 2024; Accepted: June 28, 2024;

Available online: August 26, 2024

© Author(s) 2024. This work is distributed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.



The use of a microanalyzer revealed that iron is present in these samples, not only in the form of individual minerals, but also as thin ferruginous coatings on all particles (fragments of aluminosilicates and microbial mats). The iron content on the particle surface is heterogeneous, varying from 1 to 80 weight percent relative to other chemical elements, with an average 25-30 weight percent.

Raman spectroscopy of the lake sediment indicated the presence of Fe oxides particles among the matrix of silicate minerals and indicated transformations in their chemical structure towards Fe-(oxy) hydroxides. Among oxides, we identified abundant hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) grains and among (oxy)hydroxides – goethite (α-FeO(OH)), which was rare and always occurred in combination with hematite. The following Raman bands characteristic of hematite (Hanesch, 2009) were present in the spectra: at 222-225 (with a shoulder at 245), 290–300 and 407-408 cm<sup>-1</sup>. The additional bands at 298-299 and 379-385 cm<sup>-1</sup>, when present, likely indicate partial hematite transformation with appearance of bands characteristic of goethite and other Fe-(oxy)hydroxides. Hematite spectra were often mixed with a sharp peak at 464-465 cm<sup>-1</sup> originating from quartz.

Sediments also contained numerous carbon-rich black particles, mainly in the form of flakes. These particles demonstrated sharp first-order D (structural defects in aromatic C) and G (in-plane vibration of C=C bonds) peaks centered at around 1350 cm<sup>-1</sup> and at 1580 cm<sup>-1</sup> respectively, and the second-order band centered at ~2700 cm<sup>-1</sup>. Overall, Raman spectra suggested contribution from graphitic and other types of thermally mature carbons likely of geological origin (e.g., C of metamorphic rocks).

#### 4. Conclusion

The change in the color of the samples after treatment with hydrogen peroxide is associated with the presence of significant amounts of iron in them. This is independently confirmed by the data obtained using the microanalyzer. Forms of iron compounds take the form of small crystals and amorphous films covering the surfaces of other particles within the samples. Those samples that did not alter color following perox-

ide treatment were devoid of any iron forms (crystals or film).

The presence of biogenic structures within the samples exclusively in the form of microbial mats and biofilms suggests relatively rapid sedimentation accumulation processes that inhibited the emergence of more complex organic structures, such as framboids, diatoms, etc.

Microbial mats and biofilms may develop in deep water even at a depth of 100 m and below (Andersen et al., 2011; Greco et al., 2020). In deep-water environments the composition of the microbial community may shift from photoautotrophs to chemoautotrophs. Microorganisms with diverse metabolic strategies have been reported from bottom sediments of Lake Baikal including its deep-water parts (Zemskaya et al., 2021).

#### Acknowledgements

The study was supported by the Russian Scientific Foundation (#24-17-00206).

#### Conflict of Interest

The author(s) declare no potential conflict of interest.

#### References

- Hang T., Gurbich V., Subetto D. et al. 2019. A local clay-varve chronology of Onega Ice Lake, NW Russia. *Quaternary International*, 524, 13-23. DOI: [10.1016/j.quaint.2019.03.021](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.021)
- Hanesch M. 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International* 177(3): 941-948.
- Andersen D.T., Sumner D.Y., Hawes I. et al. 2011. Discovery of large conical stromatolites in Lake Untersee, Antarctica. *Geobiology* 9(3): 280-293.
- Greco C., Andersen D.T., Hawes I. et al. 2020. Microbial diversity of pinnacle and conical microbial mats in the perennially ice-covered lake Untersee, East Antarctica. *Frontiers in Microbiology* 11: 607251.
- Zemskaya T.I., Bukin S.V., Lomakina A.V. et al. 2021. Microorganisms in the sediments of Lake Baikal, the deepest and oldest lake in the world. *Microbiology* 90(3): 298-313.

# К вопросу о формировании «розового» горизонта в ленточных глинах Онежского приледникового озера



Гольева А.А.<sup>1\*</sup>, Мергелов Н.С.<sup>1</sup>, Субетто Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт географии РАН, 119017, Старомонетный пер., 27, Москва, Россия

<sup>2</sup>РГПУ им. А.И. Герцена, наб. Мойки 48, 191186, Санкт-Петербург, Россия

**АННОТАЦИЯ.** В работе приводятся результаты исследования образцов из «розового горизонта» в отложениях Онежского приледникового озера. Показано большое количество железа в этом горизонте, определены их формы и размеры. Выявлено присутствие в этом слое микробных матов и биопленок, сделан вывод о скоростях накопления ленточных глин.

**Ключевые слова:** железо, электронный сканирующий микроскоп, рамановский спектр, микроанализатор, микробные маты, ленточные глины, Онежское приледниковое озеро

**Для цитирования:** Гольева А.А., Мергелов Н.С., Субетто Д.А. К вопросу о формировании «розового» горизонта в ленточных глинах Онежского приледникового озера // Limnology and Freshwater Biology. 2024. - № 4. - С. 380-383. DOI: 10.31951/2658-3518-2024-A-4-380

## 1. Введение

Проанализированы строение и состав «розового горизонта» в ленточных глинах. Он представляет собой стратиграфически выдержанный маркирующий слой на всей площади отложений вод Онежского приледникового озера и датируется примерно 13 300–13 200 кал. Лет назад (Hang et al., 2019). Происхождение и структура этого горизонта остаются предметом дискуссий.

## 2. Материалы и методы

Исследования проводились на Полевском озере, расположенном на Заонежском полуострове (Онежское озеро) в Республике Карелия. Из керна N125, представленного ленточными глинами Онежского приледникового озера, было изучено 18 проб, отобранных с интервалом 0,5 см (глубина 9,64–9,84 м – «розовый горизонт»).

Для микроскопического анализа все образцы обрабатывали 30% перекисью водорода (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) при комнатной температуре. Это входит в стандартную пробоподготовку для удаления органико-минеральных соединений и диспергирования пробы. Использовали электронный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL 6610LV (JEOL, Япония). Наиболее характерные и часто встречающиеся частицы были сфотографированы. Для

уточнения химического состава отдельных частиц использовали микроанализатор INCAx-act (MAx) (Oxford Instruments, Великобритания).

Спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) были получены непосредственно от Fe-содержащих частиц и пленок на микроспектрометре Renishaw inVia Reflex (Великобритания), оснащенный лазерами с длиной волны 532 нм и 785 нм, с использованием объектива 50x с числовой апертурой 0,5. Мощность лазера была установлена ниже 0,5 мВт, чтобы избежать изменения образца из-за нагрева. Время сбора данных составляло от 10 до 180 секунд на одно измерение. Для черных частиц с высоким содержанием углерода мы использовали лазер с длиной волны 532 нм, мощность 5–10 мВт и время сбора данных 10 с.

## 3. Результаты и обсуждение

Все образцы исходно имели преимущественно темно-серую окраску, характерную для озерных отложений. Розовый оттенок центральной части изучаемой колонки был выражен слабо. После обработки перекисью водорода основная (центральная) часть образцов приобрела интенсивный красный цвет в то время как цветность периферийных образцов не изменилась.

Просмотр образцов под электронным микроскопом не выявил каких-либо органико-минеральных

\*Автор для переписки.

Адрес e-mail: [golyeva@igras.ru](mailto:golyeva@igras.ru) (А.А. Гольева)

Поступила: 12 июня 2024; Принята: 28 июня 2024;

Опубликована online: 26 августа 2024



частиц, типичных для озерных осадков (цист водорослей, панцирей диатомовых водорослей, фрамбоидов, спикул губок). Единственными частицами биогенной природы являлись микробные маты и пленки. Основная часть всех образцов представлена минеральными частицами разной размерности.

В образцах центральной части колонки встречено большое количество мелких (2-3 микрона) кристаллов оксида железа.

Использование микроанализатора показало, что в этих образцах железо присутствует не только как отдельные минералы, но и в виде тонких железистых пленок, покрывающих все частицы (обломки алюмосиликатов и микробные маты). Содержание железа на поверхности частиц неоднородно – варьирует от 1 до 80 весовых процентов относительно других химических элементов, составляя в среднем 25-30 весовых %.

Рамановская спектроскопия озерных отложений показала наличие частиц оксидов железа среди матрицы силикатных минералов и указала на трансформацию их химической структуры в сторону Fe-(окси)гидроксидов. Среди оксидов выявлено большое количество зерен гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), а среди (окси)гидроксидов – гетита ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), который встречается редко и всегда в сочетании с гематитом. В спектрах присутствовали следующие рамановские полосы, характерные для гематита (Hanesch, 2009): 222–225 (с плечом 245), 290–300 и 407–408  $\text{см}^{-1}$ . Дополнительные полосы при 298-299 и 379-385  $\text{см}^{-1}$ , если они присутствуют, вероятно, указывают на частичную трансформацию гематита с появлением полос, характерных для гетита и других Fe-(окси)гидроксидов. Спектры гематита часто смешаны с резким пиком 464-465  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащим кварцу.

Отложения также содержали многочисленные богатые углеродом черные частицы, преимущественно в виде хлопьев. Эти частицы демонстрировали резкие пики D первого порядка (структурные дефекты в ароматическом C) и G (плоские колебания связей C=C) с центрами около 1350  $\text{см}^{-1}$  и 1580  $\text{см}^{-1}$  соответственно, а также полосу второго порядка, с центром ~2700  $\text{см}^{-1}$ . В целом, рамановские спектры свидетельствуют о вкладе графита и других типов термически зрелого углерода, вероятно, геологического происхождения (например, углерода метаморфических пород).

#### 4. Заключение

Изменение окраски образцов после обработки их перекисью водорода связано с наличием в них значительных объемов железа. Это независимо

подтверждается данными, полученными с помощью микроанализатора. Формы соединений железа представлены мелкими кристаллами и аморфными пленками на поверхностях других частиц. Образцы, не изменившие окраску после обработки перекисью каких-либо форм железа (кристаллы, пленка) не имели.

Присутствие в образцах биогенных форм исключительно в виде микробных матов и биопленок указывает на относительно быстрые процессы накопления осадков, не позволившие появиться более сложным органическим формам, например, фрамбоидам, диатомовым водорослям и пр.

Микробные маты и биопленки могут развиваться в глубокой воде даже на глубине 100 м и ниже (Andersen et al., 2011; Greco et al., 2020). В глубоководных средах состав микробного сообщества может меняться от фотоавтотрофов к хемоавтотрофам. Например, в отложениях озера Байкал, включая его глубоководные части, обнаружены микроорганизмы с разнообразными метаболическими стратегиями (Zemskaya et al., 2021).

#### Благодарности

Исследования выполнены при поддержке гранта Минобрнауки РФ (Соглашение № 075-15-2024-554 от 24.04.2024).

#### Конфликт интересов

Авторы не сообщают о потенциальном конфликте интересов.

#### Список литературы

- Hang T., Gurbich V., Subetto D. et al. 2019. A local clay-varve chronology of Onega Ice Lake, NW Russia. *Quaternary International*, 524, 13-23. DOI: [10.1016/j.quaint.2019.03.021](https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.03.021)
- Hanesch M. 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International* 177(3): 941-948.
- Andersen D.T., Sumner D.Y., Hawes I. et al. 2011. Discovery of large conical stromatolites in Lake Untersee, Antarctica. *Geobiology* 9(3): 280-293.
- Greco C., Andersen D.T., Hawes I. et al. 2020. Microbial diversity of pinnacle and conical microbial mats in the perennially ice-covered lake Untersee, East Antarctica. *Frontiers in Microbiology* 11: 607251.
- Zemskaya T.I., Bukin S.V., Lomakina A.V. et al. 2021. Microorganisms in the sediments of Lake Baikal, the deepest and oldest lake in the world. *Microbiology* 90(3): 298-313.