

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Даниленко Ирина Владимировна

**МИНЕРАЛОГИЯ АУТИГЕННЫХ КАРБОНАТОВ В ГОЛОЦЕНОВЫХ
ДОННЫХ ОСАДКАХ МАЛЫХ СОЛЁНЫХ ОЗЁР ЗАБАЙКАЛЬЯ**

1.6.4 - «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель
д.г.-м.н. Солотчин Павел Анатольевич

Новосибирск, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАБАЙКАЛЬЯ	15
1.1. Географическое положение и рельеф	15
1.2. Гидрологические условия и подземные воды	16
1.3. Климат и многолетнемёрзлые породы	16
1.4. Поверхностные воды	17
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1	18
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	20
2.1. Озёра и их типы	20
2.1.1. Малые озёра, как особая группа внутриконтинентальных водоёмов	23
2.1.2. Типы донных отложений.....	24
2.2. Общая характеристика малых озёр Забайкалья	26
2.3. Методы исследования	30
2.3.1. Литология осадочных разрезов.....	31
2.3.2. Метод порошковой рентгеновской дифрактометрии (XRD анализ).....	36
2.3.3. Метод моделирования XRD профилей карбонатов	38
2.3.4. Метод инфракрасной спектроскопии. Количественный анализ карбонатов ..	39
2.3.5. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).....	43
2.3.6. Метод лазерной гранулометрии.....	44
2.3.7. Метод радиоуглеродного (¹⁴ C) датирования по карбонатному и органическому веществу (AMS).....	45
2.3.8. Датирование осадков по неравновесному ²¹⁰ Pb методом гамма-спектроскопии	46
2.3.9. Анализ распределения стабильных изотопов кислорода и углерода (δ ¹⁸ O и δ ¹³ C) карбонатов.....	47
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2	48
ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АУТИГЕННЫХ КАРБОНАТОВ (КЛАСС 05 - КАРБОНАТЫ)	51
3.1. Отдел 05А – карбонаты без дополнительных анионов и H₂O. Подотдел 05.АВ – щелочноземельные карбонаты и другие карбонаты с M²⁺ ионами. 05.АВ.05 – группа кальцита	52
3.1.1. Кальцит.....	52
3.1.2. Mg-кальциты.....	56
3.1.3. Родохрозит	58

3.2. Отдел 05А – карбонаты без дополнительных анионов и H₂O. Подотдел 05.АВ – щелочноземельные карбонаты и другие карбонаты с M²⁺ ионами. 05.АВ.10 – группа доломита.....	59
3.2.1. Стехиометрический доломит	59
3.2.2. Са-избыточные доломиты	63
3.3. Условия образования аутигенных карбонатов кальцит-доломитового ряда и родохрозита.....	65
3.4. Отдел 05А – карбонаты без дополнительных анионов и H₂O. Подотдел 05.АВ – щелочноземельные карбонаты и другие карбонаты с M²⁺ ионами. 05.АВ.15 – группа арагонита. Арагонит	67
3.4.1. Условия образования хемогенного арагонита.....	71
3.5. Отдел 05D – карбонаты с дополнительными анионами и H₂O. Подотдел 05.DA – с катионами среднего размера. 05.DA.05 – группа гидромагнезита. Гидромагнезит.....	72
3.5.1. Условия образования хемогенного гидромагнезита.....	74
3.6. Отдел 05С – карбонаты без дополнительных анионов с H₂O. Подотдел 05.СВ – с крупными катионами (щелочные и щелочно-земельные карбонаты). 05.СВ.10 – группа моногидрокальцита-икаита. Моногидрокальцит.....	75
3.6.1. Условия образования моногидрокальцита.....	77
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3.....	78
ГЛАВА 4. МИНЕРАЛОГИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ СОЛЁНЫХ ОЗЁР ЗАБАЙКАЛЬЯ.....	80
4.1. Основные принципы выбора малых солёных озёр Забайкалья в качестве объектов исследования	80
4.2. Группа содовых озёр: Верхнее Белое, Долгое, Большое Окунёвое.....	83
4.3. Группа сульфатных озёр: Большое Алгинское, Сульфатное.....	100
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4.....	114
ГЛАВА 5. АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ — МИНЕРАЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ.....	116
5.1. История формирования озёр в бореальный-атлантический периоды голоцена: Верхнее Белое, Сульфатное	123
5.2. История формирования озёр в суббореальный-субатлантический периоды голоцена: Большое Алгинское, Долгое и Большое Окунёвое	128
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5.....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	141

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	155
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	156
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	157
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	158
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	159

ВВЕДЕНИЕ

Выявление связи состава, кристаллической структуры, свойств минералов с условиями их образования и преобразования в осадочной оболочке Земли является одной из фундаментальных проблем геологии. Идея о существовании этой связи, высказанная отечественными учеными В.И. Вернадским (1923) и А.Е. Ферсманом (1934), получила свое развитие в геокристаллохимии – научном направлении, впервые обозначенном Н.В. Беловым в его работах «Очерки по структурной минералогии» (1976) и «Основные этапы развития идей в кристаллографии» (1982). Способность конкретной кристаллической структуры отражать условия формирования данного минерала лежит в основе кристаллогенетического анализа. В многочисленных трудах В.А. Дрица и А.Г. Коссовской с соавторами (1980, 1984, 1990, 1991) и их последователей были показаны широкие возможности дифференциальной диагностики, анализа природных ассоциаций, реальной структуры и особенностей кристаллохимических преобразований минералов для реконструкции условий формирования минерального вещества в осадочных отложениях.

Донные осадки малых озёр являются одними из наиболее перспективных и легкодоступных объектов для изучения процессов минералообразования во внутриконтинентальных субаквальных обстановках. Эти отложения характеризуются богатством новообразованных минеральных фаз, которые могут сформироваться за короткий промежуток времени в небольшом по площади и неглубоком бассейне. Образование таких минеральных фаз может проходить как под влиянием биологических процессов, так и химических особенностей среды осадконакопления (Страхов и др., 1954).

Необходимо отметить, что долгое время вопросам изучения вещественного состава молодых озёрных отложений уделялось существенно меньше внимания, чем морским осадкам или древним осадочным толщам. Однако за последние четверть века ситуация изменилась и объём исследований в данной области

значительно увеличился. Этому способствовала резко возросшая нестабильность климата на планете. Адаптация условий жизни людей к изменениям климата была обозначена в качестве одной из наиболее важных проблем современности и ежегодные международные саммиты, проводимые в рамках Конвенции ООН об изменении климата, подтверждают растущую обеспокоенность мирового сообщества этим вопросом. Возникла необходимость в достоверных климатических прогнозах, получение которых невозможно без изучения эволюции природной среды и климата в недавнем геологическом прошлом. Исследования показали, что состав, ассоциации и структурные характеристики аутигенных минералов в осадочных толщах озёр представляют собой надёжные индикаторы природно-климатических обстановок осадконакопления, а их изучение является мощным инструментом при проведении палеоклиматических реконструкций (Солотчина и др., 2004; Солотчина и др., 2008; Солотчина, 2009; Солотчина и др., 2013; Gierlowski-Kordesch, 2010; Deocampo, 2010).

Байкальский регион в целом (и Забайкалье в частности) характеризуется широким спектром разнообразных ландшафтно-географических и физико-химических обстановок седиментации. В том числе присутствуют обширные территории с преобладанием аридных и семиаридных условий, где в голоцене сформировались многочисленные малые озёра с повышенной минерализацией вод. Ввиду значительного проявления аутигенного минералообразования в данных водоёмах даже незначительные изменения окружающей среды могут фиксироваться в осадочных летописях.

Актуальность данной работы

Карбонаты различного генезиса слагают до 20% осадочной оболочки Земли и играют важнейшую роль в геохимическом цикле углерода. Одной из актуальных задач современной минералогии осадочных образований является изучение состава, структурных особенностей, ассоциаций и процессов формирования низкотемпературных хемогенных карбонатных минералов в морских и внутриконтинентальных бассейнах. И если изученность морских карбонатов как у нас в стране, так и за рубежом находится на достаточно высоком

уровне (Liprmann, 1973; Карбонаты, 1987; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; и др.), то процессы и продукты карбонатообразования в озёрных бассейнах исследованы в значительно меньшей степени. Во многом это обусловлено тем, что природные низкотемпературные карбонаты озёрных осадков плохо окристаллизованы и представляют собой тонкозернистые, пелитоморфные агрегаты. Среди них отсутствуют монокристаллы необходимого размера и качества, что затрудняет изучение их структурных характеристик. Кроме того, в большинстве трудов, посвящённых решению генетических вопросов карбонатообразования, используется в основном геологическая система аргументации, что, однако, не позволяет вскрыть физико-химическую сущность процесса.

Актуальность выполненных исследований обусловлена также и тем, что аутигенная карбонатная компонента донных осадков малых минеральных озёр отчётливо реагирует на вариации окружающих природно-климатических обстановок. Ассоциации, структурные и кристаллохимические особенности карбонатов в голоценовых отложениях солоноватых и солёных озёр Забайкалья могут быть использованы в качестве надёжных индикаторов климатических изменений и основы для региональных палеоклиматических реконструкций.

Целью работы является минералого-кристаллохимическая характеристика аутигенных карбонатов в голоценовых донных осадках малых солёных озёр Забайкалья для выявления закономерностей их формирования и последовательности осаждения в зависимости от изменений региональных природно-климатических обстановок.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение следующих **задач:**

1. Изучить вещественный состав голоценовых донных отложений ряда минеральных озёр Забайкалья с помощью комплекса минералогических, литологических, геохимических и иных методов анализа;
2. Выявить ассоциации хемогенных карбонатов донных осадков, их кристаллохимические и структурные особенности, закономерности формирования и количественные соотношения отдельных минеральных фаз;

3. Установить характер зависимости карбонатообразования в изученных разрезах от региональных природно-климатических обстановок седиментации;

4. На основе детальных минералого-кристаллохимических исследований аутигенных карбонатов из датированных осадочных разрезов изучаемых минеральных озёр Забайкалья получить детальные летописи регионального климата голоцена (последние 10 тыс. лет), определить периоды его увлажнения и аридизации.

Объектами исследования являются голоценовые донные отложения малых бессточных минеральных озёр Забайкалья (Республика Бурятия): оз. Большое Окунёвое, оз. Долгое, оз. Сульфатное, оз. Верхнее Белое и оз. Большое Алгинское. Они локализованы в пределах четырёх озёрных систем, различаются по типам минерализации и рН вод. Присутствующие в осадках этих озёр хемогенные карбонаты преимущественно представлены магниезальными кальцитами разной степени магниезальности, в меньшей степени – Са-избыточными доломитами, наряду с ними присутствуют арагонит и гидромагнезит, находки родохрозита и моногидрокальцита единичны.

Фактический материал и методы исследования

Керновый материал озёр Большое Алгинское (длина керна 75 см), оз. Долгое (st2-02-2014, 96 см), оз. Большое Окунёвое (st1-02-2014, 66,5 см), оз. Сульфатное (57,1 см), оз. Верхнее Белое (66 см) был получен бурением со льда и предоставлен нам для исследования чл.-корр. РАН Е.В. Склярным (ИЗК СО РАН) и д.г.-м.н. В.Д. Страховенко. Первичная обработка, макроскопическое описание керна и ряд аналитических работ были проведены в Институте земной коры СО РАН, г. Иркутск. Дальнейшее изучение вещественного состава осадков озёр проводилось в институте ИГМ СО РАН. В общей сложности было проанализировано порядка 500 образцов.

Для анализа минерального состава донных отложений применялся комплекс методов, включающий в себя рентгеновскую дифрактометрию (дифрактометр ARL X'TRA, излучение CuK_α), ИК-спектроскопию (Фурье-спектрометр VERTEX 70 FTI), сканирующую электронную микроскопию (LEO 1430 VP с приставкой

EDX OXFORD), элементный анализ методом РФА СИ в Сибирском центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН) и методом атомной абсорбции ААС (SOLAAR M6) в АЦ ИЗК СО РАН (Иркутск).

Для диагностики низкотемпературных структурно упорядоченных карбонатных минералов было использован метод разложения сложных рентгеновских (XRD) профилей многокомпонентных смесей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII. В процессе моделирования переменными параметрами являлись интенсивность линии, её полуширина и параметр формы линии.

Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ и углерода $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов был определён на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с использованием метода Continuous Flow и применением устройства пробоподготовки GasBench II. Погрешность определения величины $\delta^{18}\text{O}$ составила для 0,02‰, а величины $\delta^{13}\text{C}$ – 0,01‰. Определение возраста осадков проводилось методом радиоуглеродного (^{14}C) датирования по карбонатному и органическому веществу (AMS). Исследования выполнялись в: радиоуглеродной лаборатории ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН (г. Новосибирск), радиоуглеродной лаборатории г. Познань (Польша), Центре прикладных изотопных исследований (CATS) университета Джорджии (США), Институте геологии и минералогии университета г. Кельна (Германия), Корейском институте наук о Земле и минеральных ресурсов KIGAM (Южная Корея). Для большинства озер ^{14}C -датировки были приведены в соответствие с календарным возрастом с использованием калибровочной кривой INTCAL 13 (Reimer et al., 2013). Калиброванный возраст рассчитывался по программе OxCal 4.2 (Ramsey, 2009).

Научная новизна

1. Для всех изучаемых озёр Западного Забайкалья выполнено литологическое описание голоценовых донных отложений, определён их гранулометрический и минеральный состав, построены кривые распределения в разрезах аутигенных минералов, некоторых макро- и микроэлементов, а также величин стабильных изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}$ и углерода $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов;

2. Проведён детальный минералогический анализ аутигенных карбонатов, определены их структурные и кристаллохимические характеристики, на которых базируются последующие реконструкции физико-химических и природно-климатических обстановок их образования;

3. В работе применён уникальный современный метод математического моделирования рентгеновских дифракционных спектров карбонатов, разработанный в лаборатории геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата (№ 224). Модельный подход позволяет проводить дифференциальную диагностику минеральных фаз, определять положение, интегральную интенсивность основного аналитического пика каждой фазы, определять количественные соотношения минералов в образце и их распределение в разрезе, обусловленное сменой обстановок осадконакопления в водоёме. Данный метод не имеет аналогов в мировой практике;

4. На основании проведённых литолого-минералогических исследований, дополненных результатами геохимических и других видов анализов, для всех изучаемых озёр Забайкалья была воссоздана история их эволюции и получены детальные летописи региональных климатических обстановок на протяжении голоцена.

Защищаемые положения:

1. В донных отложениях малых солёных озёр Забайкалья низкотемпературные хемогенные карбонаты представлены преимущественно минералами кальцит-доломитового ряда (кальцит CaCO_3 , Mg-кальциты $(\text{Ca}_{0.57-0.9}\text{Mg}_{0.1-0.43})\text{CO}_3$, Ca-избыточные доломиты $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.5-0.57}\text{Mg}_{0.43-0.5})(\text{CO}_3)_2$). В отдельных пробах озёрных осадков также были обнаружены арагонит и гидромагнезит;

2. Магнезиальные кальциты широкого диапазона составов: низко-Mg-кальциты ($\text{MgCO}_3 < 4-5$ мол.%), промежуточные Mg-кальциты (5-18 мол.% MgCO_3), высоко-Mg-кальциты (18-43 мол.% MgCO_3), а также Ca-избыточные доломиты (43-50 мол.% MgCO_3) постоянно присутствуют в изученных отложениях. В разрезах донных осадков их набор и количественные соотношения изменяются закономерным образом и отражают смену обстановок седиментации;

3. Аутигенные карбонаты изученных отложений мелководных солёных озёр Забайкалья являются надёжными индикаторами региональных палеоклиматических изменений. Интервалы озёрных осадков голоценового возраста, обогащённые низко-Mg-кальцитами и промежуточными Mg-кальцитами маркируют эпизоды гумидизации климата, в то время как интервалы с преобладанием высоко-Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов указывают на аридизацию климата.

Значимость полученных результатов

Как известно, осаждение тех или иных карбонатов определяется следующими факторами: отношением $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ в растворе; её карбонатной щёлочностью (HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3); солёностью; величиной pH; температурой; биологической продуктивностью озера. Все эти параметры, в свою очередь, контролируются водным балансом озера, зависящим от климатических условий. Таким образом, хемогенные карбонаты в донных осадках мелководных бессточных минеральных озёрах являются чувствительными индикаторами климатических изменений.

Выявление минеральных ассоциаций низкотемпературных хемогенных карбонатов, их кристаллохимических и структурных особенностей, а также последовательность их формирования, явились важным элементом построения палеоклиматических летописей. Сопоставление карбонатных записей с результатами распределения стабильных изотопов $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$, Mg/Ca отношения, Sr/Ca отношения дали возможность воссоздать эволюцию водных бассейнов изучаемых озёр.

Научная апробация

По теме диссертации опубликовано 15 работ: 7 статей, входящие в международные реферативные базы данных Web of Science, Scopus и список ВАК; 8 материалов в сборниках трудов конференций и совещаний. Материалы исследования были получены в ходе выполнения грантов РФФИ: № 14-05-00296 «Хемогенные карбонаты донных осадков малых солёных озёр аридных зон: минералогия и кристаллохимия», 2014-2016 гг. (руководитель гранта Солотчина

Э.П.); № 16-05-00244 А, «Голоценовая седиментация в малых минеральных озёрах Сибирского региона: роль климатического фактора», 2016-2018 гг. (руководитель гранта Солотчин П.А.); № 18-05-00329 А, «Состав, структура, ассоциации карбонатных и глинистых минералов в осадочных летописях малых озёр Сибири – индикаторы изменений палеоклимата», 2018-2020 гг. (руководитель гранта Солотчина Э.П.).

Основные результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях и совещаниях: 1. Международная школа-конференция молодых учёных «Изменения климата и природной среды Северной Евразии: анализ, прогноз, адаптация», проходила 14-20 сентября 2014 года в г. Кисловодск; 2. XVIII Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (посвящённая Международному году кристаллографии, объявленная в ООН), проходила 13-15 октября в 2014 году в г. Екатеринбург; 3. VII Сибирская научно-практическая конференция молодых учёных по наукам о Земле (с участием иностранных специалистов), проходила 17-21 ноября 2014 года в г. Новосибирск; 4. Международная конференция "Палеолимнология Северной Евразии", проходила в г. Якутск 22 -27 августа 2016 года; 5. Минералогический семинар с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2018)», проходил в г. Сыктывкар в 2018 г.; 6. 3-я Международная конференция «Палеолимнология Северной Евразии: опыт, методология, текущий статус и школа молодых учёных по навыкам микроскопии в палеолимнологии», проходила в Казани, Республика Татарстан, с 1 по 4 октября 2018 года; 7. 12-е Уральское литологическое совещание «Осадочная геология Урала и прилежащих регионов: сегодня и завтра», проходило в г. Екатеринбург в 2018 году.

Личный вклад автора

Основная работа над материалами к диссертации проводилась автором в период с 2014 по 2019 гг. Предоставленный керновый материал озёрных осадков и полевые литологические описания были тщательно изучены. Для каждого озера

были отобраны пробы с шагом в 1 см для дальнейшего детального исследования аналитическими методами. Была проведена пробоподготовка образцов для рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического исследования. В общей сложности было отснято более 450-500 образцов. Рентгенограммы и спектры были расшифрованы, определён минеральный состав всех изучаемых донных осадков озёр. Карбонатные минералы были детально исследованы количественным методом ИК-спектроскопии, а также методом моделирования их XRD-профилей функцией Пирсона VII, что позволило определить их кристаллохимические, структурные особенности и количественное соотношение в изучаемых донных отложениях. Кроме осадков озёр, которые являются непосредственными объектами исследования, автором также изучались донные отложения других озёр Забайкалья (оз. Круглое, оз. Арахлей), озёр Западной Сибири (Ярковский плёса оз. Чаны, озеро Большой Баган), пресноводных водоёмов острова Ольхон (Байкал) и Кулундинской равнины (Западная Сибирь), Онежского озера. Для работы в качестве объектов исследования были выбраны осадки пяти озёр одного региона Забайкалья как наиболее информативные и охватывающие всё многообразие хемогенных карбонатов.

Соответствие результатов работы научным специальностям

Результаты работы соответствуют пунктам 2, 8, 11 и 13 паспорта научной специальности 1.6.4.

Структура и объём работы

Общий объём диссертации составляет 159 страниц и включает в себя введение, 5 глав и заключение. Работа проиллюстрирована 55 рисунками, 17 таблицами и 5 приложениями. Список использованной литературы составляет 158 наименований.

Благодарности

Работа выполнена в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева в лаборатории геологии кайнозоя, палеоклиматологии и минералогических индикаторов климата (№ 224) под руководством д.г.-м.н. Солотчина Павла Анатольевича. Я выражаю искреннюю благодарность и глубокую

признательность своему научному руководителю за многолетнее плодотворное сотрудничество, активное участие и помощь на различных этапах выполнения работы. Отдельно хочу поблагодарить д.г.-м.н. Э.П. Солотчину, д.г.-м.н. Э.В. Сокол, д.г.-м.н. В.Д. Страховенко, д.г.-м.н. С.Б. Бортникову, к.г.-м.н. Некипелову А.В., к.г.-м.н. А.Н. Жданову за ценные советы и критическое обсуждение материалов диссертации.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАБАЙКАЛЬЯ

1.1. Географическое положение и рельеф

Забайкалье представляет собой обширную природную территорию практически в центре азиатской части материка восточнее озера Байкал (Намсараев и др., 2007, Солоноватые..., 2009). Территория Забайкалья характеризуется значительной приподнятостью над уровнем моря и преимущественно горным рельефом. На большей части территории преобладают сильно расчленённые средневысотные горы, равнинные поверхности встречаются только в долинах больших рек и тектонических впадинах, среди которых выделяют два основных вида: внутригорные впадины (байкальский тип) и межгорные впадины (забайкальский тип). К первому типу относятся: впадина, занятая озером Байкал, Верхнеангарская, Баргузинская, Муйско-Куандинская, Баунтовская, Верхнечарская котловина. Ко второму типу относятся: Гусиноозёрская, Чикойско-Хилокская, Удинская и др. На территорию Забайкалья приходятся крупнейшие водоразделы: Икатский хребет служит водоразделом между бассейнами оз. Байкал (далее через Ангару бассейн Енисея) и р. Лена; Яблонный хребет разделяет водосборные площади бассейнов оз. Байкал, рек Лены и Амура. На территории Забайкалья выделяются следующие крупные орографические объекты: Витимское плоскогорье, Байкальское Становое и Хэнтэй-Чикойское нагорья, Верхне-Ангарский, Делюн-Уранский и Северо-Муйский хребты. Все они входят в один геоморфологический район – Байкальское Становое нагорье (Предбайкалье..., 1965). Второй геоморфологический район, - это Селенгинское среднегорье, оно охватывает значительную часть бассейна р. Селенга, включая все её крупные притоки. В

верховьях р. Джида расположен Хангарульский хребет, а река протекает между хребтами Малый Хамар-Дабан и Джидинский.

1.2. Гидрологические условия и подземные воды

Гидрологические условия территории Забайкалья определяются сочетанием горных хребтов (гидрогеологических массивов) и тектонических депрессий (межгорных артезианских бассейнов). Первые сложены кристаллическими породами и отличаются преобладанием трещинных коллекторов, вторые выполнены кайнозойскими и мезозойскими осадочными и осадочно-вулканогенными отложениями и характеризуются различным сочетанием поровых и пластовых коллекторов (Намсараев и др., 2007, Солоноватые..., 2009). Осадочные отложения кайнозоя мощностью 2-3 км, выполняющие межгорные впадины байкальского типа, отличаются исключительным разнообразием литологического состава и генетических типов. Высокой водоносностью отличаются хорошо промытые грубообломочные отложения преимущественно аллювиального генезиса. Наиболее низкая водоносность характерна для отложений аллювиального, озёрного, озёрно-болотного, эолового, делювиального, моренного генезиса, в которых основная масса слагающего материала представлена мелкозернистыми песками, илами, супесями, суглинками. Осадочные отложения, в которых чётко прослеживается тесная связь между водоносностью, их литологическим составом и генезисом, занимают около 20-30 % территории Забайкалья.

1.3. Климат и многолетнемёрзлые породы

Забайкалье характеризуется резко континентальным климатом с большими годовыми и суточными колебаниями температур воздуха и неравномерным распределением атмосферных осадков по сезонам года (Намсараев и др., 2007, Солоноватые..., 2009). Зима очень холодная и продолжительная, лето тёплое, но

короткое. Большая часть осадков выпадает во 2-й половине лета. Такой климат обусловлен удаленностью от океанов, горным рельефом, влиянием Азиатского максимума зимой. Зимы малоснежные, средние температуры января -25°C - -30°C . Мощность снежного покрова к началу марта не превышает 20 см. Лето теплое, средние температуры июля $+15^{\circ}\text{C}$ - $+20^{\circ}\text{C}$. Летом выпадает в 2-3 раза больше осадков (ливни), чем зимой. За год в котловинах и на плоскогорьях выпадает 350-400 мм. Особенностью климата Забайкалья является то, что в холодный период года здесь развит мощный сибирский антициклон, который возникает в сентябре-октябре и исчезает в апреле-мае. Термический режим здесь очень разнообразен. Средняя годовая сумма осадков по территории составляет в среднем от 200 до 1000 мм, горный рельеф местности обуславливает их сложное распределение.

1.4. Поверхностные воды

Территория Забайкалья имеет хорошо развитую речную сеть, насчитывающую в общей сложности около 37000 рек, большинство из которых приходится на малые и самые малые реки (Ресурсы..., 1973). Они играют большую роль в формировании гидросферы региона. На обширной территории Забайкалья насчитывается около 19000 озёр с водным зеркалом свыше $0,1 \text{ км}^2$ (Ресурсы..., 1973). Преобладают здесь водоёмы площадью водной поверхности менее 1 км^2 и располагаются они, как правило, группами. Более половины озёр сосредоточено в бассейнах рек Верхней Ангары и Баргузина. Преобладают пресные озёра с минерализацией 100-150 мг/л, в засушливых районах встречаются группы минеральных озёр. В целом мелкосопочный рельеф Юго-Восточного Забайкалья с большим количеством депрессий, которые служат коллектором атмосферных осадков, благоприятствует формированию озёрных систем (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Распределение и предварительная характеристика озёр Забайкалья (Флоренсов, 1960; Ресурсы..., 1973).

Тип местности	Местоположение озёр	Происхождение озёрных ванн	Преобладающая степень минерализации озёр
Гольцы	Кары, цирки, древние поверхности выравнивания	Геолого-геоморфологическое и мерзлотное	Ультрапресные
Горная тайга	Горные долины, древние поверхности выравнивания	Тектоническое, ледниковое и геолого-геоморфологическое	Пресные
Тайга приподнятых равнин и горных котловин	Межгорные котловины	Тектоническое, водноэрозионное, термокарстовое, плотинное	Пресные и солоноватые
Лесостепь	Долины рек и подгорные шлейфы	Термокарстовое и водноэрозионное	Пресные, солоноватые и солёные
Степь	Долины рек и подгорные шлейфы	Термокарстовое и водноэрозионное	Пресные, солоноватые, солёные и соляные

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

Забайкалье расположено к востоку от Восточного Прибайкалья и подразделяется на Западное (Витимское плоскогорье), Центральное или Даурское (Яблоновый, Даурский, и другие хребты) и Восточное (низкогорные плосковершинные хребты – Борщовочный и др. и глубокие долины).

Гидрологические условия территории Забайкалья определяются сочетанием в пределах горных хребтов (гидрогеологических массивов) и тектонических депрессий (межгорных артезианских бассейнов).

Климат умеренный, резко континентальный. Зима очень холодная и продолжительная, лето тёплое, но короткое. Большая часть осадков выпадает во 2-й половине лета.

Территория Забайкалья имеет хорошо развитую речную сеть с большим количеством рек и озёр. Преобладают водоёмы площадью водной поверхности

менее 1 км² и располагаются они, как правило, группами. Более половины озёр сосредоточено в бассейнах рек Верхней Ангары и Баргузина. Преобладают пресные озёра с минерализацией 100-150 мг/л, в засушливых районах встречаются группы минеральных озёр.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Озёра и их типы

Озеро – компонент гидросферы, который представляет собой естественный водоём с замедленным водообменом. Озёрами считаются впадины или группы впадин, которые частично или целиком заполнены водой. Объём озёрной воды составляет около 0,0018% от общего объема гидросферы – порядка 278 км³. Озёра широко распространены на поверхности планеты Земля. Они бывают очень большими (Каспийское озеро площадью 396.000 км²) и глубокими (озеро Байкал глубиной 1642 м), однако преобладающим типом озёр являются малые водоемы. Существуют и малые озёра, площадь которых составляет менее 10 км², а глубина – до 4-5 м (Намсараев и др., 2007).

Морфометрическими параметрами озёр являются их длина, ширин, изрезанность береговой линии, объём и глубина. Озёра очень многообразны по своим характеристикам и для их идентификации не существует единой классификации, однако выделяют более детальные классификации по различным признакам.

По размеру выделяют следующие типы озёр:

- 1) Очень большие (площадь зеркала более 1000 км²);
- 2) Большие (площадь зеркала от 101 до 1000 км²);
- 3) Средние (площадь зеркала от 10 до 101 км²);
- 4) Малые (площадь зеркала менее 10 км²).

По глубине выделяют типы озёр:

- 1) Глубоководные (средняя глубина более 15-20 м);
- 2) Средние (средняя глубина от 8-10 м до 15-20 м);
- 3) Мелководные (средняя глубина до 8-10 м).

Кроме того, озёра разделяют по происхождению котловины озера – на тектонические, метеоритные, вулканические, ледниковые, суффозионные, речные, карстовые, термокарстовые, морские, эоловые и т.д. По географическому положению озёра делятся на интразональные и полизональные, по трофическим условиям: на дистрофные, эвтрофные, олиготрофные и мезотрофные. По термическим условиям выделяются типы умеренного климата, тропические и полярные, по характеру водообмена: бессточные, сточные и проточные (Михайлов и др., 2008).

Одной из важнейших характеристик озера является минерализация его вод (TDS – Total Dissolved Solids). Под термином минерализации понимают общую сумму растворенных минеральных веществ в единице массы воды. Минерализация измеряется в г/дм³, г/л, г/кг. Общая минерализация является интегральной характеристикой общего количества растворенного в воде вещества. По данному показателю О.А. Алёкин выделяет следующие типы озёр (Алёкин, 1953):

- 1) Пресные озёра (TDS до 1г/л);
- 2) Солоноватые озёра (TDS от 1 до 25 г/л);
- 3) Солёные озёра (TDS более 25 г/л).

А.М. Овчинников (Овчинников, 1947) приводит более подробную классификацию:

- 1) Ультрапресные озёра (TDS до 0,2 г/л);
- 2) Пресные озёра (TDS от 0,2 до 0,5 г/л);
- 3) Озёра с относительно повышенной минерализацией (TDS от 0,5 до 1,0 г/л);
- 4) Солоноватые озёра (TDS от 1,0 до 3,0 г/л);
- 5) Солёные озёра (TDS от 3,0 до 10,0 г/л);
- 6) Озёра с повышенной солёностью (TDS от 10,0 до 35,0 г/л);
- 7) Озёра с водой, переходной к рассолам (TDS от 35,0 до 50,0 г/л);
- 8) Озёра с рассольной водой (TDS более 50,0 г/л).

По структуре водного баланса озёра подразделяются на гидрологически открытые и гидрологически закрытые (бессточные).

Химическая специфика вод солоноватых и солёных озёр также служит основой для их типизации. М.Г. Валяшко (Валяшко, 1939) предложил выделять три основных типа озёрных вод: карбонатные, сульфатные и хлоридные. Эти типы определяются взаимной комбинацией главных анионов (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^-) с главными катионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+). Принадлежность озёрного раствора к одному из типов определяет характер физико-химических процессов в нём и та равновесная система, которая позволяет понять и предугадать направление этих процессов.

При всём разнообразии конкретных гидрохимических черт соляных водоёмов, в общей картине их составов ясно проступают закономерности, особенно если сравнивать бассейны одинаковой солёности. При переходе от содовых озёр к хлоридным резко убывает общая карбонатность воды, её щелочной резерв и одновременно рН. Масса сульфатов увеличивается от содовых озёр к сульфатным и резко падает в хлоридных озёрах. При этом изменяется и разнообразие сульфатных солей: в содовых озёрах это только Na_2SO_4 , в сульфатных — Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , в хлоридных только CaSO_4 ; таким образом, присутствие в составе сульфатов MgSO_4 свойственно только классу сульфатных озёр и никаким другим; этот признак является для них диагностическим (Страхов, 1962). Хлориды в содовых озёрах представлены умеренно и только в виде NaCl ; в сульфатных озёрах масса хлоридов возрастает, и в составе их наряду с NaCl появляется MgCl ; В общем же можно сказать, что в тех водоёмах, где какая-либо группа солей - карбонаты, сульфаты, хлориды — представлена наиболее, и состав этой группы наиболее разнообразен, с убылью общей массы данной солевой группы убывает и разнообразие составляющих её солей (Страхов, 1962).

2.1.1. Малые озёра, как особая группа внутриконтинентальных водоёмов

Системы малых озёр - серии бессточных озёр, расположенные на компактной площади, характеризующейся сходными ландшафтными и гидрографическими условиями, представляют интерес во многих отношениях (Склярлов и др., 2011). Прежде всего широкие вариации их химического состава, меняющегося в зависимости от смены (кратковременной или долгопериодной) климатических или гидрогеологических условий, позволяют рассматривать системы малых озёр в качестве природных модельных объектов для изучения поведения элементов в водной среде и корректного выбора граничных условий при широко используемом в гидрогеохимических исследованиях термодинамическом моделировании (Шварцев, 1998; Крайнов и др. 2004; Склярлов и др., 2011). Возможно, поэтому в зарубежных периодических изданиях в последнее десятилетие появляется все больше публикаций, рассматривающих распределение и вариации различных элементов в отдельных малых озёрах или их сериях (Johannesson, 2000).

Особое внимание уделяется солёным озёрам, вплоть до предложения считать их изучение отдельным направлением исследований в гидрогеологии - салинологией (Zheng, 2001) - в связи с уникальностью их химического и микробиологического состава, а также с возрастающим экономическим потенциалом и экологическими аспектами. Солёные и солоноватые озёра встречаются не только в жарких и засушливых областях, но и в регионах с умеренным и холодным климатом, в частности в Восточной Сибири (Downing, 2006). В этих случаях обычно присутствует серия озёр от пресных до гиперсолёных (Склярлова и др., 2002), что и делает системы малых озёр очень привлекательными для исследования вопросов эволюции поверхностных вод.

Возрастающий интерес к минерализованным озёрам определяется в немалой степени и их экономическим потенциалом. Даже при небольших концентрациях полезных компонентов (относительно «твёрдых» руд) их добыча становится более рентабельной, поскольку исключаются дорогостоящие и

экологически грязные этапы отработки шахт, карьеров или россыпей, дробления пород, предварительного концентрирования и последующего перевода металлов в раствор. Практический интерес пока представляет только Li, хотя для некоторых озёр прогнозные оценки сделаны и на В, Rb, Cs, U (Zheng, 2001). По оценкам Р.К. Эванса (Evans, 2008), прогнозные запасы Li в рассолах Аргентины (del Ricon, de Hombre), Боливии (Del Uyuni), Чили (de Atacama), США (Silver Peak, Searles Lake, Great Salt Lake) и Китая (солёные озера Taijinaier, Hitai Ginar, Zabau и др.) намного превышают все известные в мире ресурсы «твёрдого» Li, что и определяет основные тенденции поиска соответствующих объектов. На современном технологическом уровне содержание полезных компонентов должно быть достаточно высоким, а размеры озёр весьма приличными для того, чтобы обеспечить рентабельность их освоения.

2.1.2 Типы донных отложений

Донные отложения состоят из терригенной, биогенной, биохемотренной и хемотренной составляющих частей.

Терригенная составляющая осадков – часть осадков, которая образуется исключительно за счёт механического привноса обломков и частиц ранее образованных пород и минералов. Ключевым здесь является именно отсутствие формирования данных осадков за счёт химических или биологических процессов.

Терригенные осадки классифицируются по размерности зёрен:

- 1) Глинистые – пелитовые (до 0,005 мм);
 - глина грубая (от 0,001 до 0,005 мм);
 - глина тонкая (до 0,001 мм).
- 2) Пылеватые – алевритовые (от 0,005 до 0,05 мм);
 - алеврит грубый (от 0,01 до 0,05 мм);
 - алеврит тонкий (от 0,005 до 0,01 мм);
- 3) Песчаные – псаммитовые (от 0,05 до 1,0 мм);
 - песок крупный (от 0,5 до 1,0 мм);

- песок средний (от 0,25 до 0,5 мм);

- песок мелкий (от 0,05 до 0,25 мм);

4) Грубообломочные – псефитовые (более 1,0 мм);

Биогенная составляющая представлена остатками жизнедеятельности организмов: минеральные скелетные образования, микрораковины, органические вещества биогенного происхождения.

Биохемогенная составляющая осадка характеризуется формированием новых минеральных фаз в осадке, однако, в отличие от хемогенного осаждения, в данном случае процессу химического осаждения поспособствовала биота. Важнейшим компонентом донных осадков, имеющим биохемогенное происхождение, является сапропель.

Сапропель – такие донные отложения, которые формируются при биохимических и микробиологических процессах из остатков отмирающих организмов и минеральных примесей, привнесенных в водоём механически. Сапропель состоит из четырех частей: органической, минеральной, водной и биологически активной.

Хемогенная составляющая осадка характеризуется минералообразованием из растворов в результате химических реакций, а также реакций сорбции, адсорбции и т.д. Как правило, хемогенные осадки представлены солями и карбонатами. Хемогенное минералообразование особенно широко проявлено в солоноватых и солёных озёрах аридных зон. Данная компонента осадков представлена карбонатами, гипсом, мирабилитом, галитом и др., образование которых носит стадийный характер (Страхов, 1962). В изученных минеральных озёрах среди хемогенных минералов преобладают карбонаты, состав, структурные характеристики, обстановки и последовательность образования которых детально рассматриваются в следующих главах настоящей работы.

2.2. Общая характеристика малых озёр Забайкалья

Минерализованные озёра широко распространены в Забайкалье и на прилегающей территории Северо-Восточной Монголии (Скляров и др., 2011) (рисунок 2.1).

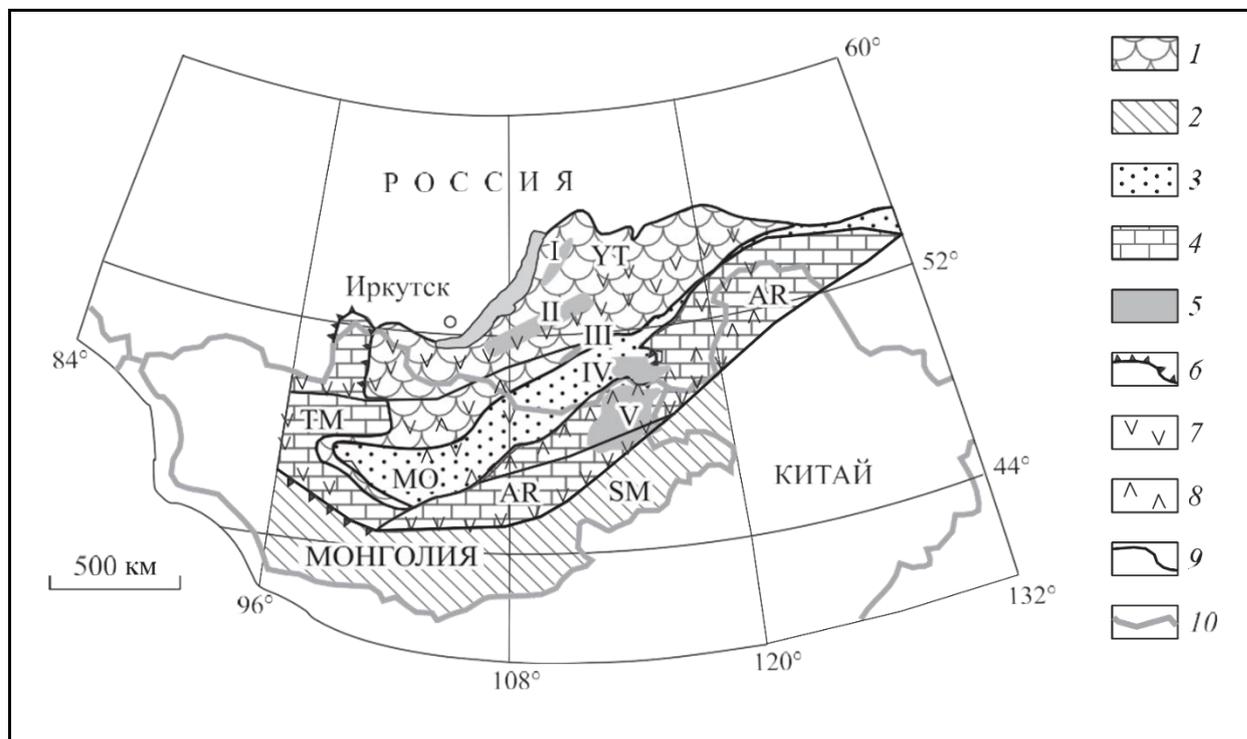


Рисунок 2.1. Расположение систем малых озёр Забайкалья и Северо-Восточной Монголии на геодинамической схеме Северо-Восточной Азии (Metallogenesis and Tectonics of Northeast Asia, 2010).

Террейны Центрально-Азиатского складчатого пояса: 1 — Енисейско-Забайкальский (YT) (V–O₁); 2 — Южно-Монгольско-Хинганский (SM) (O–C); 3 — Монголо-Охотский (MO) (D–K₃). Супертеррейны (PR₃–Cm): 4 — Аргунско-Идермегский (AR) и Тувино-Монгольский (TM). 5 — системы малых озёр: I — Баргузинская, II — Еравнинско-Гусиноозерская, III — Ингодинская, IV — Онон-Борзинская, V — Северо-Монгольская. 6 — надвиги. 7 — перекрывающие образования континентальной окраины. 8 — перекрывающие образования трансформной континентальной окраины. 9 — геологические границы и разломы. 10 — государственная граница.

При значительных вариациях размеров (площадь водного зеркала от 0,01 до 10 км²) и минерализации (от 0,1 до 300 г/л) их общими чертами являются небольшая глубина, как правило, не превышающая первых метров, крайне ограниченная площадь водосбора, расположение в зонах семиаридного климата и отсутствие поверхностного стока.

Озёра группируются в системы, которые в работе Е.В. Склярова были разделены на группы (Скляров и др., 2011). Представленные в работе озёра относятся к Баргузинской и Еравнинско-Гусиноозерской озёрным системам.

Баргузинская система малых озёр. В Баргузинской впадине насчитывается более 1100 малых озёр (Обожин и др., 1986; Намсараев и др., 2007), точное количество которых, как и их размеры и конфигурация, может изменяться с каждым годом. Абсолютное большинство озёр, расположенных в пойме р. Баргузин, пресные и характеризуются составом воды, близким к речному (рисунок 2.2).

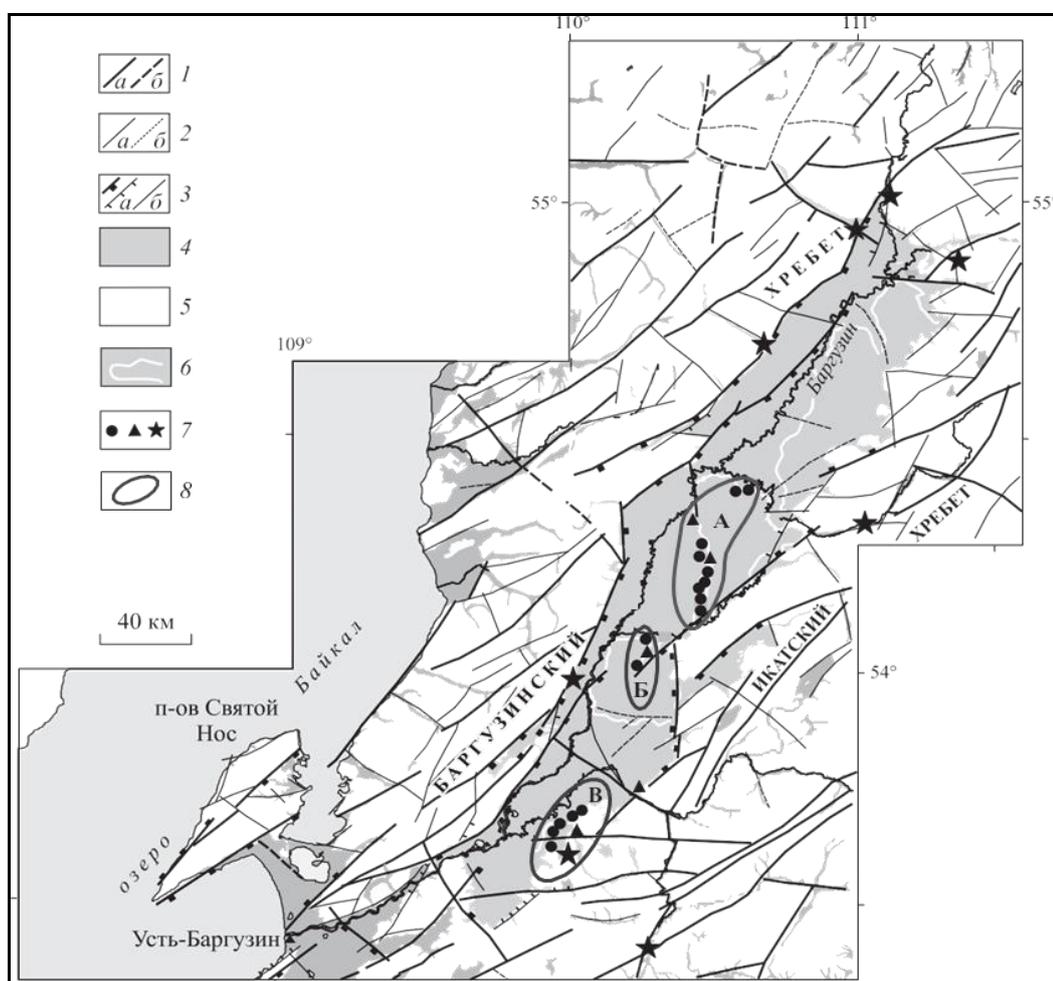


Рисунок 2.2. Схема распространения озёр и источников Баргузинской системы малых озёр. Составлена на основе карты разломно-блокового строения земной коры Баргузинской рифтовой впадины и сопредельной территории (Лунина и др., 2009).

1 — достоверные (а) и предполагаемые (б) региональные разломы; 2 — достоверные (а) и предполагаемые (б) локальные разломы; 3 — сбросы (а) и сдвиги (б); 4 — впадины, заполненные кайнозойскими осадками; 5 — выходы кристаллического фундамента; 6 — границы куйтунов; 7 — опробованные озёра (кружки), холодные источники и скважины (треугольники) и термальные источники (звездочки); 8 — группы озёр: Гаргинско-Арагадинская (А), Усть-Арагадинская (Б) и Алгинская (В).

Алгинская группа озёр является единственной в Баргузинской впадине, имеющей сульфатную специфику (Минеральные..., 1961, 1962). В исследованиях тех лет внимание было уделено только компактной группе озёр, расположенных непосредственно вблизи самого крупного Алгинского озера, поскольку именно на этой площади широко проявлены выцветы белых солей, отчётливо указывающие на повышенную минерализацию вод.

Достаточно многочисленные озёра разных размеров, расположенные к северу от описанных, были отнесены к пресным. Однако было выявлено ещё несколько солёных водоёмов, которые перемежаются с действительно пресными озёрами (Склярков и др., 2011). Вариации солёности в озёрах этой группы составляют 6-70 г/л при рН = 8,8-9,6. Подземные воды, питающие озёра (оценка по холодным источникам и скважинам), по химическому составу относятся к HCO_3/Ca или $\text{HCO}_3/\text{Ca-Mg}$ типам. Только для некоторых из них характерна повышенная доля SO_4^{2-} и Na. Минерализация подземных вод составляет 0,08-0,3 г/л, значения величины рН близки к нейтральным (7,4-7,9). В анионном составе термальных вод в основном преобладает SO_4^{2-} , в катионном – Na. Их минерализация существенно выше (0,28-1,1 г/л), чем у холодных источников, а значения рН = 8,5–9,9.

Еравнинско-Гусиноозерская система малых озёр. Эта система из более сотни озёр протягивается на расстояние более 500 км от р. Витим на северо-востоке до р. Джиды на юго-западе (рисунок 2.3). В пределах этой системы выделяются две крупных группы озёр - Еравнинская и Гусиноозёрская, располагающихся в пределах одноименных впадин. Озёра, находящиеся в пределах узкой полосы от Еравнинской до Гусиноозёрской впадины, входят в Хоринско-Удинскую группу. В самой западной части расположено несколько солёных озер, выделяемых в качестве Белоозёрской группы.

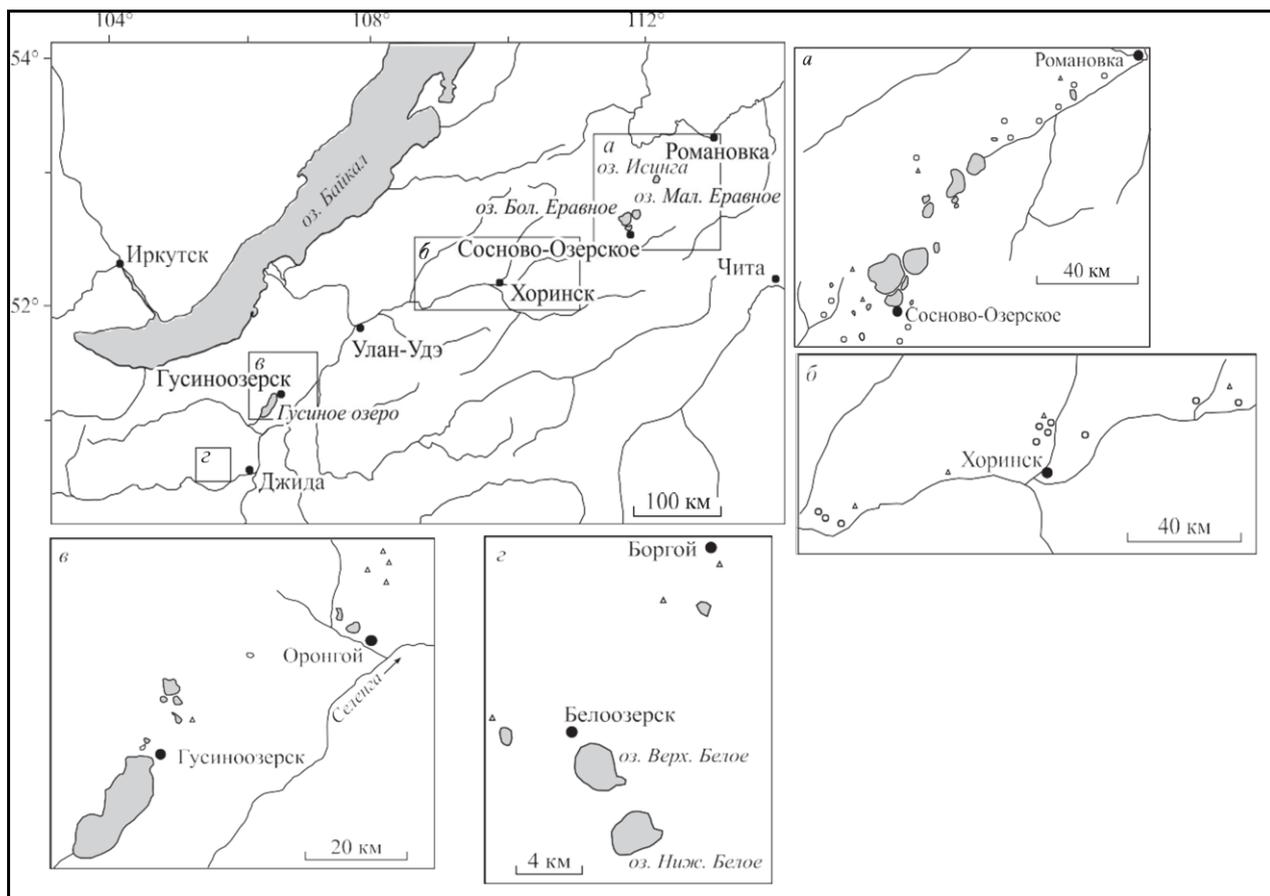


Рисунок 2.3. Схема распространения озёр и источников Еравнинско-Гусиноозёрской системы малых озёр. На врезках показано расположение озёр и источников Еравнинской (а), Хоринско-Удинской (б), Гусиноозёрской (в) и Белоозёрской (з) групп озёр. 1 — озера; 2 — источники (Скляров и др., 2011).

Наибольшее количество озёр (более 50-ти) сосредоточено в пределах Еравнинской впадины (Еравнинская группа). Это в основном пресные, щелочные озёра с минерализацией 0,1–1,0 г/л, только два из них являются солоноватыми (TDS 2,4; 4,5 г/л). Наиболее распространённым является $\text{HCO}_3/\text{Ca-Na}$ или $\text{HCO}_3/\text{Na-Ca}$ тип вод. Среднее значение величины $\text{pH} = 9,1$.

Гусиноозёрская группа озёр объединяет ультрапресные, пресные, солоноватые и солёные озера, расположенные главным образом в пределах одноименной впадины. Вариации солёности составляют 0,2–15,0 г/л при $\text{pH} = 8,1$ –9,6. Преобладают HCO_3 или $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ воды; в наиболее минерализованном озере состав воды $\text{SO}_4\text{-Cl}$. По катионному составу озёрные воды принадлежат к Ca-Mg, Mg-Na, Mg-Ca-Na и Na типам.

2.3. Методы исследования

Керновый материал предоставлен Е.В. Складовым (ИЗК СО РАН) и В.Д. Страховенко (ИГМ СО РАН). Обработка кернов, их фотографирование и первичное описание были проведены в ИЗК СО РАН, г. Иркутск. Частота опробования керна 1 см. Литолого-минералогическое изучение образцов проводилось в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) комплексом методов, включающим лазерную гранулометрию (Analysette-22), рентгеновскую дифрактометрию (ARL X'TRA, излучение CuK_α), ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр VERTEX 70 FTI) сканирующую электронную микроскопию (LEO 1430 VP с приставкой EDX OXFORD), определения стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ (Finnigan MAT 253). Элементный состав установлен методами РФА СИ (Сибирский центр синхротронного излучения, Новосибирск) и атомной абсорбции ААС (SOLAAR M6) в АЦ ИЗК СО РАН (Иркутск).

Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ и углерода $\delta^{13}\text{C}$ был получен на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с использованием метода Continuous Flow и применением устройства пробоподготовки GasBench II. Погрешность анализа для $\delta^{18}\text{O}=0,02\%$, для $\delta^{13}\text{C}=0,01\%$. Определение возраста осадков проводилось методом радиоуглеродного (^{14}C) датирования по карбонатному и органическому веществу (AMS). Исследования выполнялись в: радиоуглеродной лаборатории ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН (г. Новосибирск), радиоуглеродной лаборатории г. Познань (Польша), Центре прикладных изотопных исследований (CATS) университета Джорджии (США), Институте геологии и минералогии университета г. Кельна (Германия), Корейском институте наук о Земле и минеральных ресурсов KIGAM (Южная Корея). Для большинства озер ^{14}C -датировки были приведены в соответствие с календарным возрастом с использованием калибровочной кривой INTCAL 13 (Reimer et al., 2013). Калиброванный возраст рассчитывался по программе OxCal 4.2 (Ramsey, 2009). Для всех образцов было проведено моделирование карбонатных рентгеновских

(XRD) профилей и получена количественная оценка карбонатов с помощью метода ИК-спектроскопии.

2.3.1. Литология осадочных разрезов

Материалом для работы послужили донные отложения малых солёных озёр Забайкалья: Долгое, Большое Окунёвое, Большое Алгинское, Сульфатное, Верхнее Белое (рисунок 2.4).

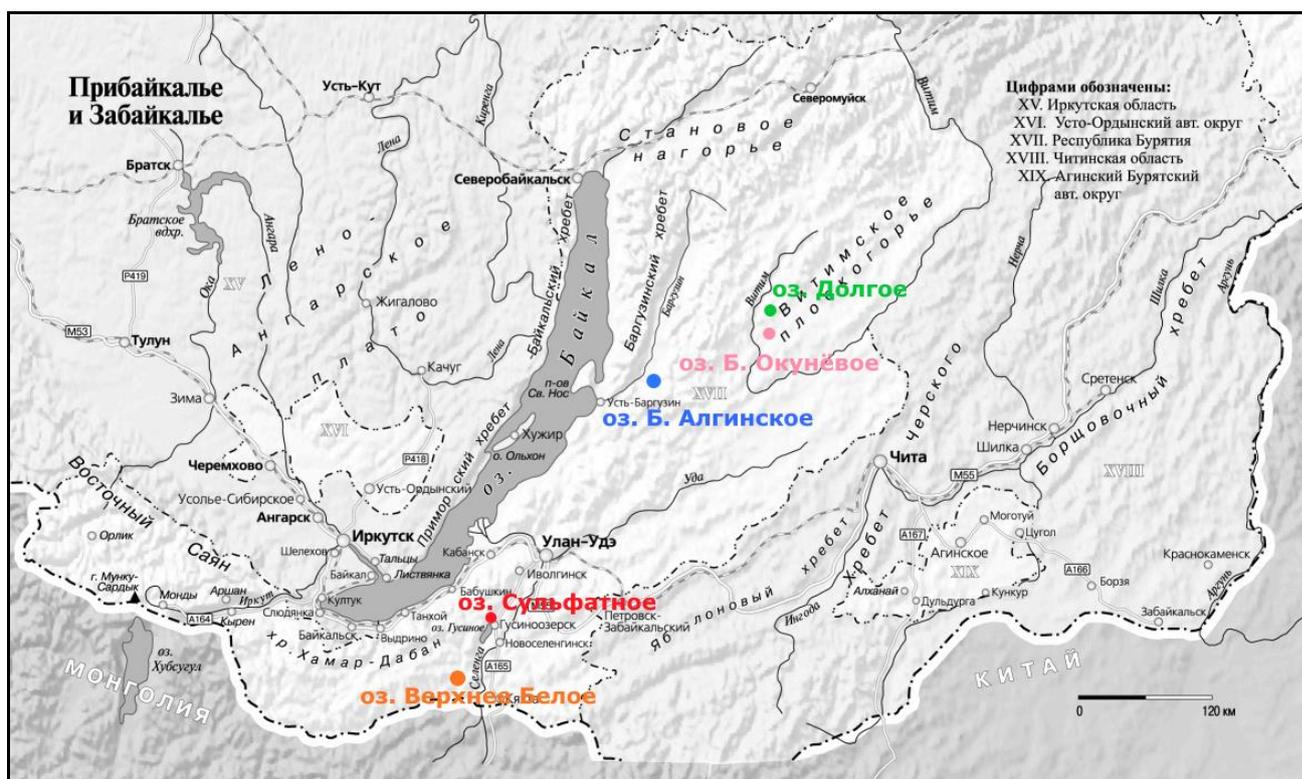


Рисунок 2.4. Карта Забайкалья, на которую схематически нанесены выбранные для изучения озёра (Источник: URL: <https://info.wikireading.ru/298249>): ● - озеро Сульфатное; ● - озеро Большое Алгинское; ● - озеро Большое Окунёвое; ● - озеро Долгое; ● - озеро Верхнее Белое.

Осадочный разрез озера *Верхнее Белое* был вскрыт на глубину 66 см. Координаты озера: 50°37'98" N, 105°44'54" E, высота над уровнем моря 606 м. По ряду литологических признаков, таких как цвет осадков, плотность, водонасыщенность, присутствие детрита, в керне можно выделить два горизонта, граница между которыми проходит на глубине около 22 см (Солотчина и др., 2012) (рисунок 2.5).

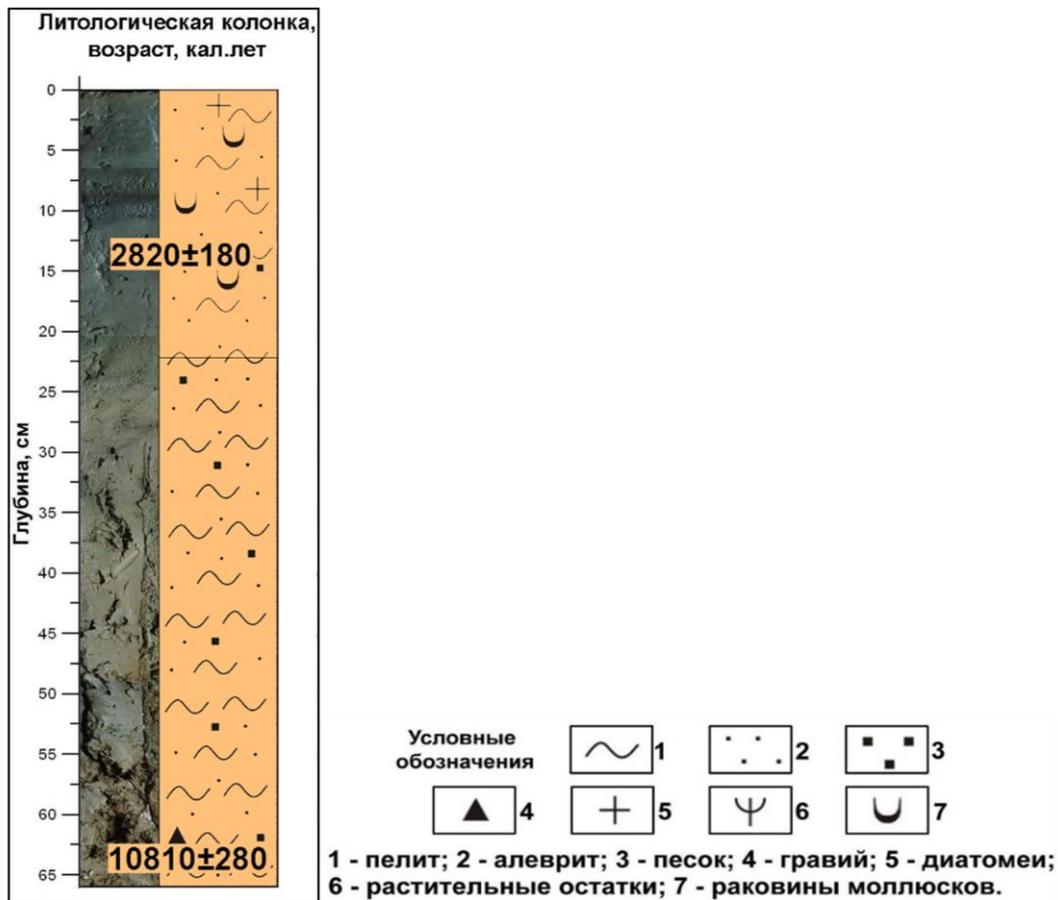


Рисунок 2.5. Литологическая колонка и результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования отложений озера Верхнее Белое.

Верхний горизонт осадков 0-22 см сложен сероцветными глинисто-алевритовыми отложениями. В осадках присутствуют створки раковин моллюсков и диатомеи. В интервале глубины 22-66 см осадки представлены плотными буроватыми алевритистыми глинами, постепенно вверх по разрезу переходящими в серый алевропелит и глинистый алеврит. Отложения в подошве разреза на глубине 62-66 см содержат крупнозернистый песок и обломки гравия. По данным радиоуглеродного ^{14}C датирования карбонатного вещества нижней части разреза (на гл. 64 см) осадки имеют возраст 10810 ± 280 к.л.н. Эта дата соответствует границе перехода от пребореального периода голоцена к бореальному (таблица 5.1).

Керновый материал отложений озера Сульфатное получен в точке с координатами $51^{\circ}21'43''$ N и $106^{\circ}33'47''$ E. Осадки вскрыты до глубины 57 см (Солотчин и др., 2017; Солотчин и др., 2018). Верхний интервал 0-13 см сложен

чёрными и тёмно-серыми алевритами, в различной степени глинистыми (доля пелита 15-20%), с примесью псаммитового материала в пределах 5% (рисунок 2.6).

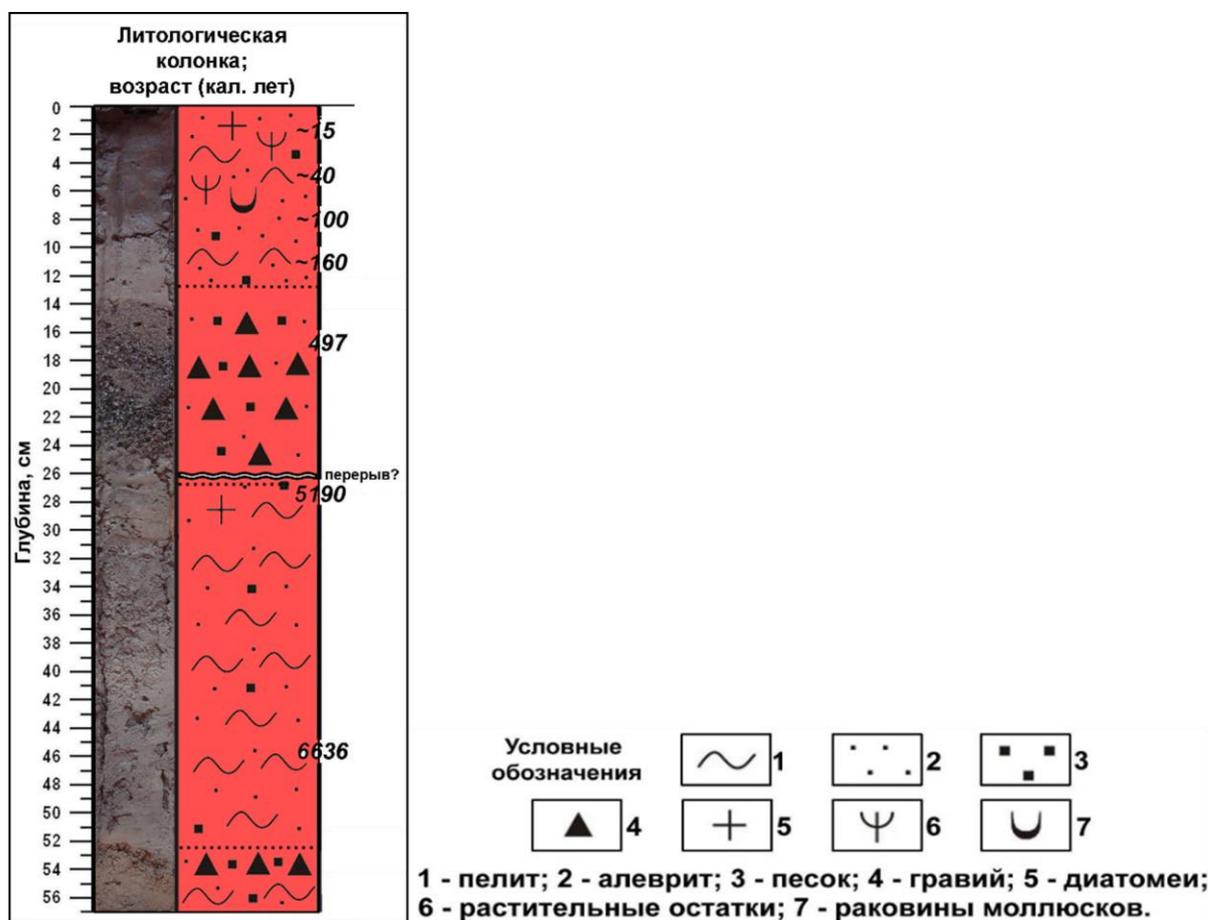


Рисунок 2.6. Литологическая колонка и результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования отложений озера Сульфатное.

В отложениях присутствуют створки диатомей, растительный детрит и раковины моллюсков. На глубине осадочной толщи 13-27 см преобладает грубообломочный материал псаммитовой и гравийной размерности. В интервале глубины 27-53 см осадки сложены серыми алеврито-глинами с незначительной примесью песка. В подошве разреза на глубине 53-57 см увеличивается доля грубообломочной фракции, вплоть до гравия. Методом радиоуглеродного (^{14}C) датирования на глубине 46 см возраст осадков составляет 6636 к.л.н. и соответствует среднему атлантическому периоду голоцена (таблица 5.1).

Осадочный разрез озера Большое Алгинское длиной 75 см вскрыт в центральной части в точке с координатами $53^{\circ}37'54''\text{ N}$, $109^{\circ}56'47''\text{ E}$ (Солотчина и

др., 2013, Даниленко и др., 2015). Верхние 20 см осадочного разреза сложены сероцветным мягким и влажным алеврито-пелитом с незначительной примесью песка (рисунок 2.7).

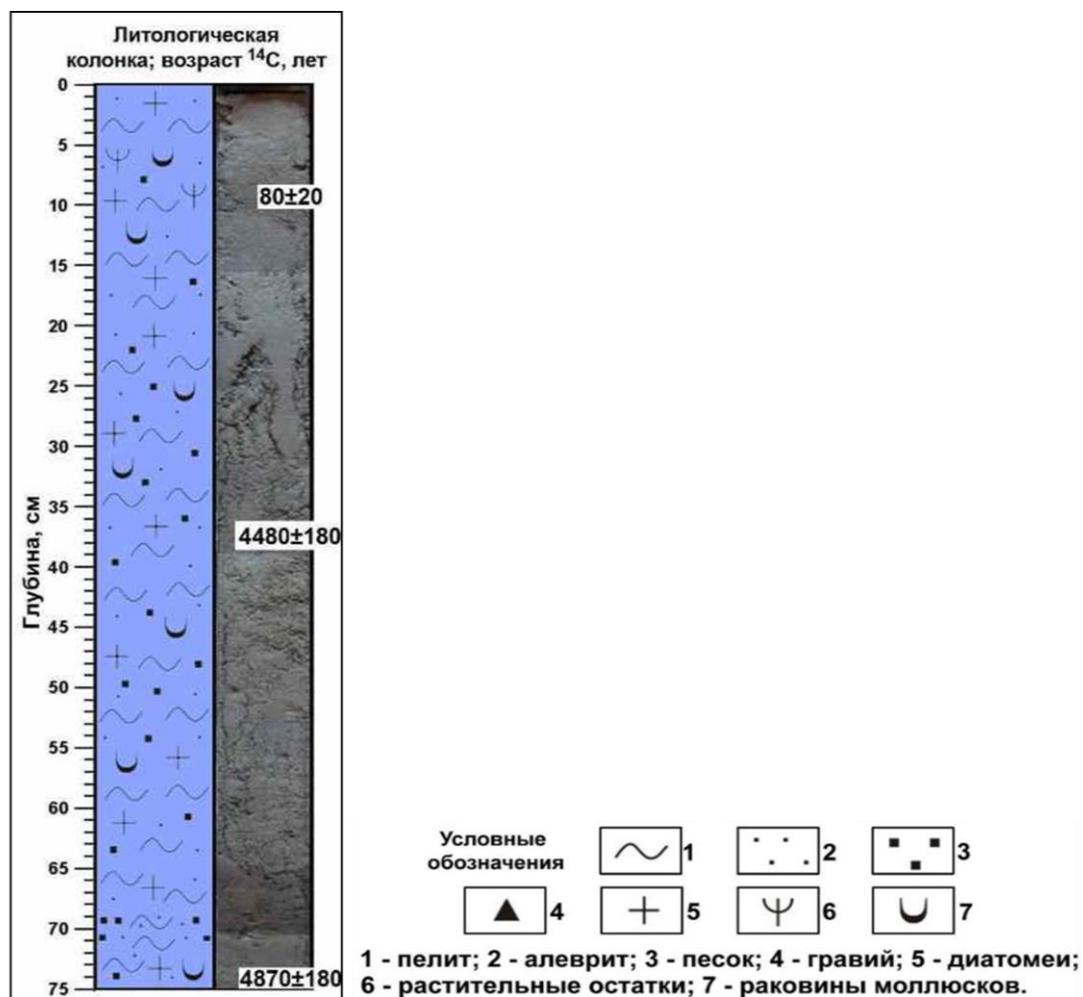


Рисунок 2.7. Литологическая колонка и результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования отложений озера Большое Алгинское.

В осадках присутствуют многочисленные створки диатомей и раковины брюхоногих моллюсков, а также растительные остатки. Средние горизонты отложений более крупнозернистые и состоят из зеленовато-серого глинистого и алевритового материала с примесью песка. Псаммитовый материал распределён в отложениях по-разному: равномерно и в виде линз и включений неправильной формы. В нижней части осадочной толщи присутствуют диатомеи, количество створок которых возрастает в интервале глубины 70-75 см, присутствуют также раковины моллюсков.

Керн отложений *озера Долгое* длиной 96 см был получен в точке с координатами 52°32'32" N, 111°19'35" E, с глубины 4,4 м (Даниленко и др., 2015; Солотчина и др., 2017). Вскрытый разрез представлен в разной степени насыщенным водой пелитовым илом с примесью мелкообломочного алевритового материала и небольшим количеством диатомей, спикул губок, растительного детрита и единичных раковин моллюсков (рисунок 2.8). Содержание алевритовой фракции в осадках разное, в отдельных образцах составляет 10-15 мас. % от терригенной части отложений. Верхние 40 см отложений сильно водонасыщенные, ниже вдоль вертикального профиля до глубины 90 см – более плотные. Текстура осадков грубая, слоистость близка к горизонтальной, обусловленная неравномерным чередованием различно окрашенных прослоев осадка: бурых, желтоватых, зеленоватых, серых. Нижний горизонт осадочного разреза в интервале глубины 90-96 см сложен плотным сероцветным пелитом, менее водонасыщенным, чем вышележащие отложения.

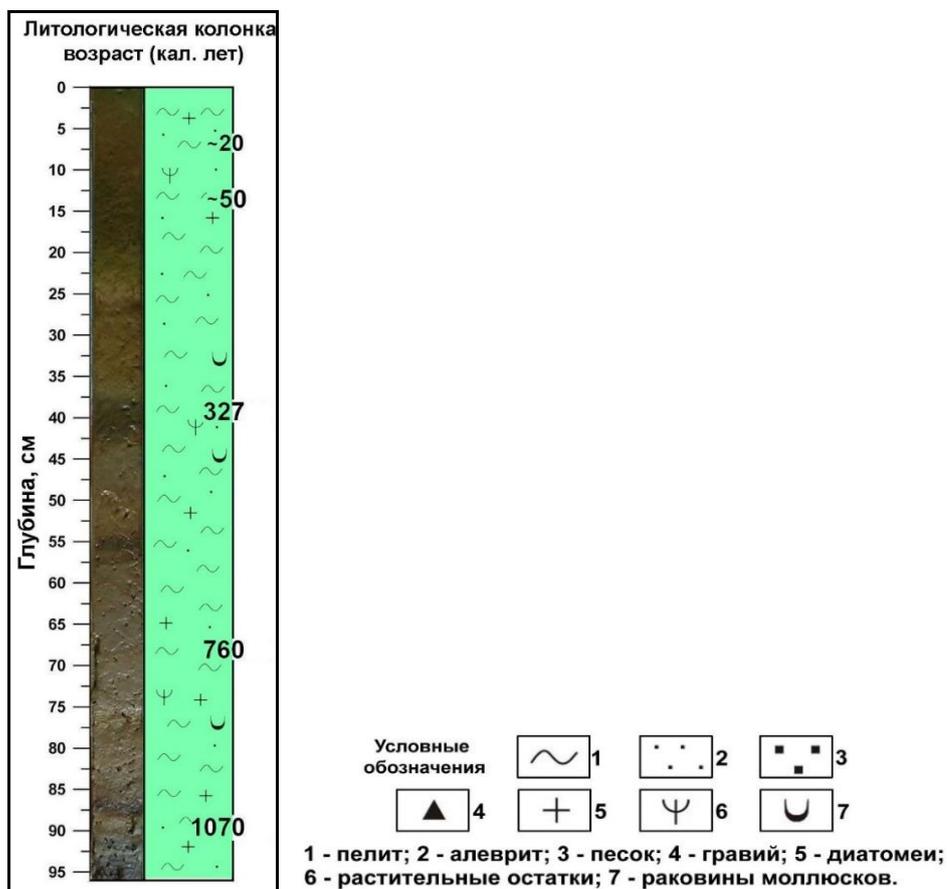


Рисунок 2.8. Литологическая колонка и результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования отложений озера Долгое.

Озеро Большое Окунёвое располагается на юго-западе в 2 км от озера Долгое (рисунок 2.4). Осадочная толща преимущественно глинистого алеврита была вскрыта на глубину 66 см. Сверху вниз вдоль вертикального профиля цвет отложений меняется от тёмно-серого до бурого. Верхние горизонты осадка более водонасыщенные, чем нижние интервалы. Присутствуют створки диатомей и растительные остатки. (рисунок 2.9).

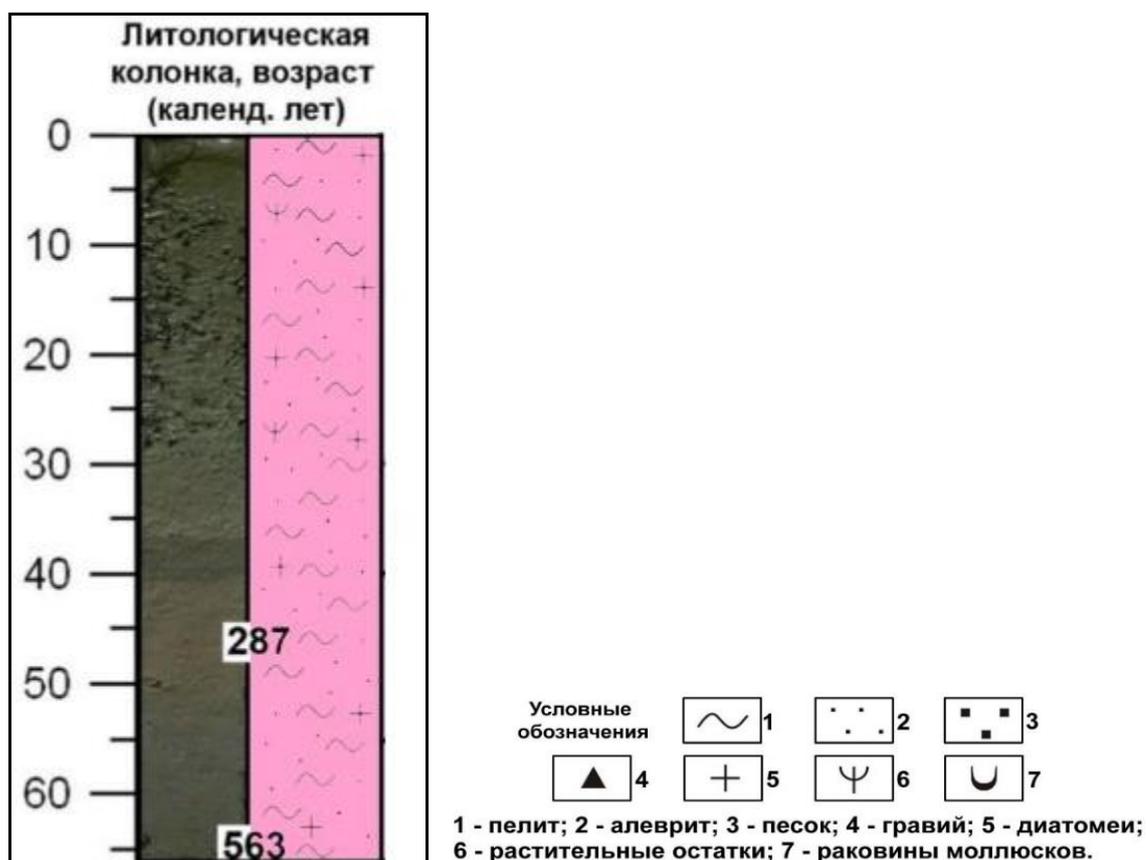


Рисунок 2.9. Литологическая колонка и результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования отложений озера Большое Окунёвое.

2.3.2. Метод рентгеновской дифрактометрии (XRD-анализ)

Пробоподготовка к данному методу начинается с истирания образца в агатовой ступке с использованием этилового спирта или дистиллированной воды для смачивания. Далее измельченный образец наносится на стеклянную подложку размера около 25x25 мм. Методика нанесения препарата напрямую зависит от выбора компонента смачивания. Изначально использовалась дистиллированная вода, вместе с которой образец наносился на подложку, однако при высыхании

происходило растрескивание поверхности препарата, из-за чего он приходил в негодность для анализа. В результате была выбрана методика измельчения с этиловым спиртом и нанесение уже высохшего порошка. Для нанесения образца стеклянная подложка предварительно смазывалась тонким слоем бытового вазелина, благодаря которому образец «прилипал» к подложке. Далее осуществлялось выравнивание и уплотнение образца на подложке при помощи гладкого стекла под небольшим давлением. При нанесении материала на стекло обязательным было соблюдение условия «бесконечно толстого» образца – толщина препарата составляла более 20 мг/см^2 , что обеспечивало отсутствие искажений при съемке.

Съемка образцов осуществлялась на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (рисунок 2.10).

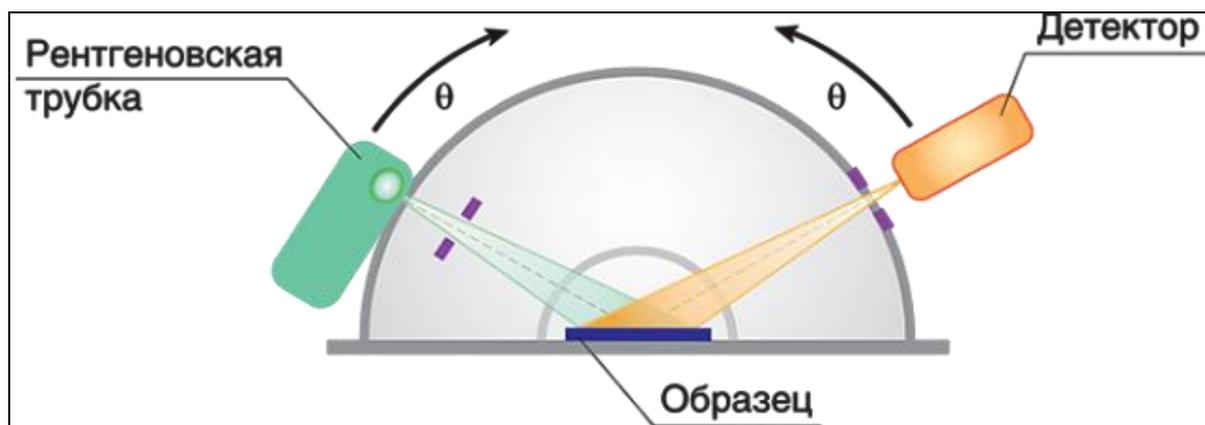


Рисунок 2.10. Схема работы рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA.

При проведении съёмки использовалась рентгеновская трубка с медным анодом. При помощи аппарата Дрон-4 осуществлялась первичная съемка всех образцов, в результате были получены рентгенограммы, записанные на бумажных лентах. Далее по первичным рентгенограммам была отобрана серия образцов, подлежащих пересъемке на аппарате ARL X'TRA для получения более детальной, цифровой рентгенограммы. После проведения съемки были получены рентгенограммы с изображением пиков, показывающих интенсивность отражения

рентгеновских лучей от плоских сеток структур минералов под различными углами ($2\Theta^\circ$).

Далее по ранее описанному уравнению Вульфа-Брэгга высчитывались соответствующие определенным пикам межплоскостные расстояния. По наборам пиков при помощи картотеки определялся минеральный состав образца.

2.3.3. Метод моделирования рентгеновских профилей карбонатов

Метод моделирования рентгеновских профилей – математический метод, который позволяет набором пиков описать полученный спектр. В данной работе метод моделирования применялся для более точной идентификации карбонатных фаз в образцах. Необходимость его применения обоснована наличием вариаций полученных межплоскостных расстояний в образцах.

Для более детального изучения XRD-профилей карбонатов необходима была пересъемка образцов по отражениям $hkl=104$ в области угла 2Θ от 28° до 32° с шагом $0,05^\circ$, время сканирования в точке – 16 секунд. Значения межплоскостного расстояния для данного интервала составляют от $3,188\text{Å}$ до $2,798\text{Å}$.

По величине d_{104} карбонаты ряда кальцит – доломит подразделяются на следующие разновидности: 1) низко-Mg-кальциты с MgCO_3 в структуре <4-5 мол.%; 2) промежуточные Mg-кальциты с 5-18 мол.% MgCO_3 и 3) высоко-Mg-кальциты, которые содержат 30-43 мол.% MgCO_3 . Са-избыточные доломиты, характеризующиеся значениями d_{104} 2,91-2,887 Å (Drits et al., 2005).

Моделирование проводилось с использованием программного пакета OriginLab (Версия 7.5) при помощи функции Pearson VII, которая наилучшим образом позволяет описывать XRD спектры. Моделирование позволило определить положение и интегральную интенсивность каждого аналитического пика, а также процентное содержание MgCO_3 в карбонатных фазах.

в средней области частот ν от 400 до 4000 см^{-1} . Таким образом, на практике существует прямая зависимость между интенсивностью аналитической полосы поглощения для конкретного вещества и его концентрацией.

Условия корректного осуществления количественного анализа:

- размер частиц должен быть около 2мкм
- образец должен быть гомогенным
- аналитические полосы диагностируемой фазы не перекрываются с полосами других фаз.

Для обеспечения необходимого размера частиц анализируемые пробы тщательно растирались вручную в агатовой ступке в течение 20 мин. Выбор времени сделан на основании собственных экспериментов и литературных данных. Измельчение проводилось в этиловом спирте, чтобы избежать глубокого изменения структурного состояния минералов. Далее навески (1,8 мг) анализируемых веществ тщательно размешивались (без растирания!) с бромистым калием (800 мг) в течение 5 мин. Этого времени достаточно для достижения максимальной гомогенизации смеси, что подтверждается неизменностью показаний спектрофотометра при вращении таблетки с образцом на 90° в пучке излучения. Таблетки готовились методом прессования гомогенной смеси в вакуумной пресс-форме и хранились в эксикаторе над P_2O_5 . Спектры записывались на двухлучевом спектрофотометре Specord 75 IR в области 400-4000 см^{-1} , с таблеткой чистого КВг в канале сравнения. Запись велась в пропускании. Для получения цифрового рисунка спектры записывались на спектрометре VERTEX 70 FT IR фирмы Брукер (в корпусе минералогии).

ИК спектр любого вещества представляет собой набор полос поглощения с определёнными частотами и является строго индивидуальным для каждого вещества. В частности, спектр карбонатов кальцит–доломитового ряда, т.е. Mg–кальцитов с различным содержанием Mg, представлен тремя основными полосами для конечных членов – кальцита и доломита – вблизи частот 1430, 876, 713 см^{-1} и 1440, 882 и 729 см^{-1} , соответственно (Gadsden, 1975; Dauphin, 1997, 1999; Bischoff et al., 1985). Две первые из них и наиболее интенсивные из них (ν_3 и

ν_2), наиболее интенсивные, используются для количественной оценки концентрации в осадке суммарного карбоната.

По данным рентгенографии и отчасти ИК-спектроскопии, в большинстве проанализированных проб из кернов исследованных озёрных осадков основными карбонатными минералами являются кальцит CaCO_3 , Mg-кальциты разной степени магнезиальности $(\text{Ca}_{0.57-0.9}\text{Mg}_{0.1-0.43})\text{CO}_3$ и Ca-избыточные доломиты $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.5-0.57}\text{Mg}_{0.43-0.5})(\text{CO}_3)_2$. Все минералы на ИК-спектре имеют по две близкие по частотам полосы поглощения в интервалах 876-883 и 1435-1445 cm^{-1} , свободные от перекрывания и удобные для использования в качестве аналитических. Их интенсивности существенно различаются и использование обеих полос позволяет охватить весь интервал концентраций карбонатных минералов в осадках — от примесных (первых %) до десятков процентов. В качестве чистого вещества был взят кальцит. Сравнение положения и конфигурации полос в спектре кальцита, выбранных в качестве аналитических (рисунок 2.12, а, б), с соответствующими полосами в спектрах анализируемых проб (рисунок 2.12, в, г) показало, что они мало различаются и, следовательно, является правомерным определение суммарного количества карбонатов в осадках по стандартам на основе одного кальцита (Столповская и др., 2006).

Действительно, широкая полоса в диапазоне 1435-1445 cm^{-1} в спектрах проб выглядит одиночной и не отличается от соответствующей полосы в спектре кальцита (1435 cm^{-1}), иногда только слегка сдвинута в сторону высоких частот. Другая значительно более узкая полоса представлена в некоторых пробах в виде слабо разрешенного дублета с двумя максимумами - 877 cm^{-1} (кальцит и, вероятно, магнезиальный кальцит) и 882 cm^{-1} (доломит). Последняя полоса менее интенсивна и чаще проявляется в виде едва заметного плеча. Калибровочные графики для полос 1435 и 877 cm^{-1} приведены на рисунке 2.13.

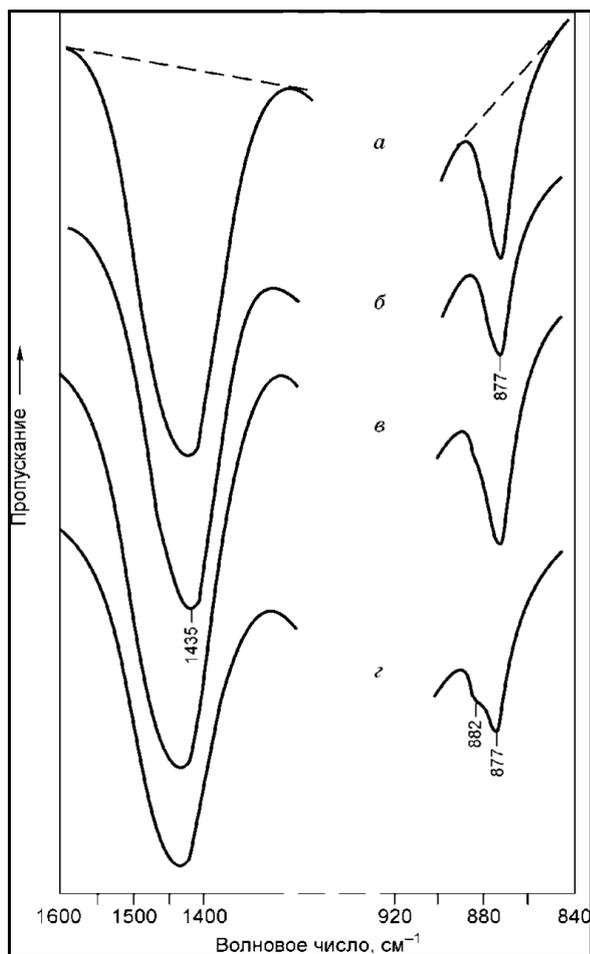


Рисунок 2.12. Аналитические полосы карбонатов Са: *a, б* — стандартные смеси с кальцитом (15 и 10 % соответственно); *в, г* — осадки с карбонатными минералами. Показан метод проведения базовых линий (штрихи) (Столповская и др., 2006).

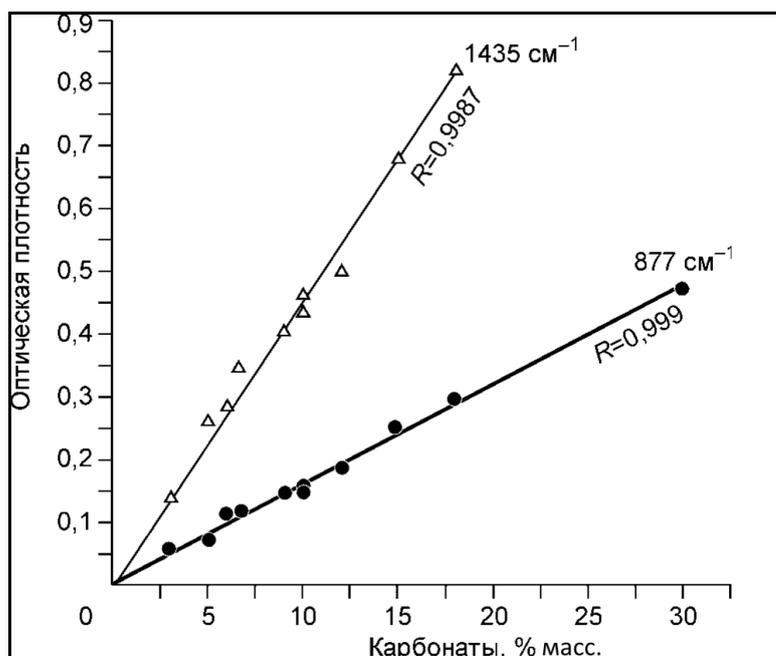


Рисунок 2.13. Калибровочные графики для определения содержания карбонатов в сложных смесях (осадках) по двум аналитическим полосам, 1435 и 877 см⁻¹ (Столповская и др., 2006).

Содержание карбонатов в осадках определялось как среднее, рассчитанное по интенсивностям двух полос, за исключением пограничных, самых низких и самых высоких, определяемых по одной из полос. Скорее всего, полоса доломита не полностью учитывается в максимуме полосы 877 см^{-1} , по которой ведется количественная оценка, и тем в большей степени, чем больше доломита в осадке. По-видимому, при сопоставимых интенсивностях полос 877 и 882 см^{-1} корректнее проводить анализ только по полосе 1440 см^{-1} . Относительная ошибка, вычисленная из графических точек калибровочных кривых для обеих полос, составляет 10 % или чуть выше для 2 измерений из 12 и существенно ниже для большинства других. Суммарная концентрация карбонатных минералов в проанализированных осадках меняется в пределах от 8 до 17 %.

2.3.5. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)

Метод рентгенофлуоресцентного анализа позволяет получить элементный состав исследуемого образца. Данный анализ проводился в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа (772) института геологии и минералогии СО РАН. Аналитик – Карманова Нина Григорьевна.

Рентгенофлуоресцентный анализ выполняется из плавленных таблеток: анализируемая проба сушится при 105°C в течение 1,5 часов, затем прокаливается при 960°C в течение 2,5 часов и затем смешивается с флюсом (66,67% LiBO_7 ; 32,83% LiBO_2 и 0,5 % LiBr) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г.). Смесь плавится в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0. Измерения выполняются на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories). Для контроля правильности анализа используются следующие государственные стандартные образцы состава горных пород.

2.3.6. Метод лазерной гранулометрии

Метод лазерной гранулометрии позволяет точно определить распределение частиц по размерности в образце. Лазерная дифракция имеет ряд важных преимуществ перед «классическими» методами измерения, такими как рассев, седиментация или анализ по изображению: краткое время проведения анализа, хорошая воспроизводимость и высокая точность, простая калибровка, большой диапазон измерений.

Анализаторы для определения распределения частиц по размерам посредством лазерной дифракции используют физический принцип рассеяния электромагнитных волн. Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина которого зависит от диаметра частиц. Линза собирает рассеянный свет кольцеобразно на детекторе, который установлен в фокальной плоскости линзы. Нерассеянный свет всегда сходится в фокальной точке на оптической оси. С помощью комплексной математики из распределения интенсивности рассеянного света можно рассчитать распределение частиц по размерам. В результате получается диаметр частицы лазерной дифракции, диаметр которой эквивалентен шару с одинаковым распределением рассеянного света. Измеряются средние объемные диаметры и получающееся распределение частиц по размерам является распределением по объему (рисунок 2.14).

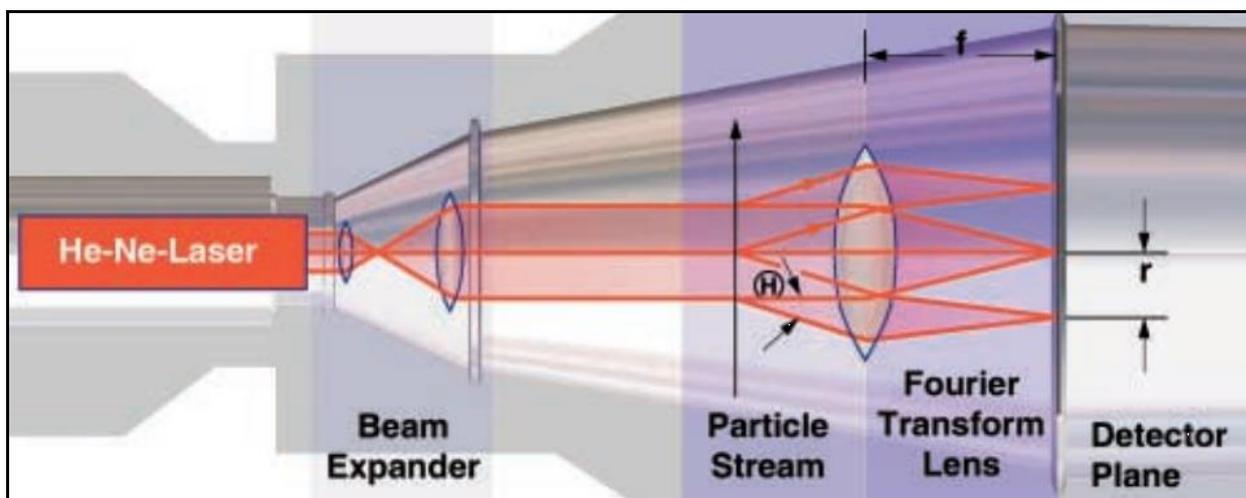


Рисунок 2.14. Принципиальная схема работы лазерного гранулометра «Analysette 22» MicroTec.

Для проведения анализа данным методом использовался лазерный гранулометр «Analysette 22» MicroTec. Частицы подавались в прибор в жидкости, диапазон определения составляет от 0,1 до 600 мкм.

Пробоподготовка к данному методу достаточно проста. Небольшое количество образца помещается в стеклянную пробирку, добавляется вода, размешивается до получения взвеси. В это время прибор промывается дистиллированной водой и подготавливается к работе. Затем взвесь с образцом помещается в специальную ванну, куда подается дополнительно дистиллированная вода. Там образец подвергается воздействию ультразвуковых частот, что способствует разбитию слипшихся частиц на более мелкие индивиды, в случае, если слипание имело место. Затем частицы поступают по трубкам в линзу, через которую проходит лазерный луч, происходит рассеивание света. Далее образец удаляется из системы.

2.3.7. Метод радиоуглеродного (^{14}C) датирования по карбонатному и органическому веществу (AMS)

Метод ускорительной масс-спектрометрии основан на подсчете количества изотопов ^{14}C за небольшой период времени. Данный метод требует значительно меньшего количества образца, в сравнении с измерением скорости распада.

Период полураспада изотопа ^{14}C равен приблизительно 5700 календарных лет. Таким образом, при известном исходном содержании изотопа в образце, можно получить действительный возраст образца путём подсчёта числа периодов полураспада, приведших к нынешнему соотношению $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ и соответствующей радиоактивности. В данном методе широко применяются ускорители электростатического типа. Данные ускорители работают на принципе ускорения атомов электрическим полем. Таким образом, для взаимодействия с полем и проведения измерений вещество исследуемого образца должно быть предварительно ионизировано. Отрицательно заряженные ионы C движутся ускоренно в электрическом поле в сторону положительно заряженного

преобразователя. После потери электронов частицы ведут себя уже как положительные ионы. За счет изъятия у каждого атома четырех электронов исключается ошибка эксперимента, связанная с возможным существованием в исследуемой пробе атомов других химических элементов, имеющих, однако, как и изотоп ^{14}C , атомную массу 14. Исследования выполнялись в: радиоуглеродной лаборатории ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН (г. Новосибирск), радиоуглеродной лаборатории г. Познань (Польша), Центре прикладных изотопных исследований (CATS) университета Джорджии (США), Институте геологии и минералогии университета г. Кельна (Германия), Корейском институте наук о Земле и минеральных ресурсов KIGAM (Южная Корея). Для большинства озёр ^{14}C -датировки были приведены в соответствие с календарным возрастом с использованием калибровочной кривой INTCAL 13 (Reimer et al., 2013). Калиброванный возраст рассчитывался по программе OxCal 4.2 (Ramsey, 2009).

2.3.8. Датирование осадков по неравновесному ^{210}Pb методом гамма-спектроскопии

Для уточнения возраста верхних горизонтов разрезов некоторых озёр было выполнено датирование гамма-спектрометрическим методом по неравновесному ^{210}Pb . Данная методика используется при изучении молодых геологических образований, возраст которых не превышает ~150 лет. Измерения проводились на низкофоновом гамма-спектрометре с колодезным коаксиальным детектором из сверхчистого германия (HPGe) с чувствительностью определения радионуклидов на уровне 0,05 Бк.

Метод датирования донных осадков по неравновесному ^{210}Pb основан на нарушении радиоактивного равновесия в цепочке распада ^{238}U . Цепочка распада ^{238}U до стабильного ^{210}Pb включает 8 α -распадов и 6 β -распадов:

1. ^{238}U (период полураспада — 4,468 млрд лет).
2. ^{234}Th (период полураспада — 24,1 суток).
3. ^{234}Pa (период полураспада — 6,7 часов).

4. ^{234}U (период полураспада — 2,445 млрд лет).
5. ^{230}Th (период полураспада — 7,5 млрд лет).
6. ^{226}Ra (период полураспада — 1,6 тыс. лет).
7. ^{222}Rn (период полураспада — 3,8235 суток).
8. ^{218}Po (период полураспада — 3,05 минуты).
9. ^{214}Pb (период полураспада — 26,8 минуты).
10. ^{210}Pb (период полураспада — 22,26 года).

Датирование по ^{210}Pb используется для сравнительно молодых геологических образований, возраст которых не существенно превышает 100 лет (озёрные, речные и ледниковые отложения и т.д.). Принцип метода состоит в том, что на землю из атмосферы в составе аэрозолей осаждается или вымывается осадками ^{210}Pb , не подкрепленный материнскими радионуклидами. Свинец постоянно образуется в атмосфере из ^{222}Rn , поступающего туда в результате эманирования из почв и горных пород. Со времени попадания свинца в водоем, до его накопления непосредственно в осадке проходит 1-2 года.

^{210}Pb анализируется гамма-спектрометрическим инструментальным способом с помощью регистрации естественной рентгеновской линии 46,5 КэВ на планарном полупроводниковом детекторе с защитой от естественного излучения на основе из особо чистых Pb и W, из навесок 10-50 г, при строго выдержанной геометрии измерения.

2.3.9. Анализ распределения стабильных изотопов кислорода и углерода ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) карбонатов

Результаты определения содержаний стабильных изотопов кислорода и углерода в карбонатах озёрных осадков зачастую применяются в палеоклиматических и палеолимнологических исследованиях (Last, 2002; Last, Ginn, 2005).

Содержание величины $\delta^{18}\text{O}$ в осаждаемых карбонатах регулируется процессами испарения и конденсации. Эти процессы обуславливаются

климатическими условиями: средними температурами, атмосферной циркуляцией, особенностями водного режима и т.д. При испарении происходит обогащение воды в озере тяжёлым изотопом ^{18}O , поскольку с газообразной формой уходит более лёгкий изотоп ^{16}O . Снижение величины $\delta^{18}\text{O}$ вызваны большой влажностью и положительным водным балансом озера.

Содержание ^{13}C в карбонатах регулируется изотопным составом растворённого С, который находится в озёрной воде (Reeder, 1983). В процессе фотосинтеза растения потребляют ^{12}C . Органическая продуктивность озера приводит к тому, что суммарный растворённый С обогащается тяжёлым изотопом ^{13}C . При разрушении органического вещества происходит обогащение озёрных вод и находящегося в них неорганического углерода лёгким изотопом ^{12}C .

Совокупность факторов приводит к широким вариациям значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных минералах донных осадков.

Изотопный состав кислорода и углерода определён на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с использованием метода Continuous Flow и применением устройства пробоподготовки GasBench II. Погрешность анализа для $\delta^{18}\text{O}=0,02\%$, для $\delta^{13}\text{C}=0,01\%$.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 2

Озёра разделяются на группы по следующим характеристикам: по размеру, по глубине, по характеру водообмена, по минерализации воды. Одной из основных характеристик озёрных вод является состав главных солей. Чаще всего воды озёр бывают гидрокарбонатные натриевые (содовые) и сульфатные натриевые (мирабилитовые). Также нередко встречаются хлоридные натриевые (галитовые), а эпизодически - сульфатные магниевые и хлоридные магниевые. Минерализация озёрных вод, которая определяется концентрацией солей, меняется в широком диапазоне: в содовых озерах она составляет 2-6 г/дм³, в мирабилитовых - 30-40 г/дм³, а в галитовых озёрах солёносыщенность может варьировать от 5 до 300 г/дм³.

Озёра Забайкалья получают водно-солевое питание в основном из атмосферных осадков, а также из речных и подземных вод. В атмосферных осадках и речных водах преобладают HCO_3^- и Ca. В атмосферных аэрозолях, помимо этого, повышено содержание сульфатов, Cl, Mg, Na и некоторых REE - все эти компоненты попадают в воздух при эрозии почв в сухие периоды года.

Озёра, расположенные на компактной площади в сходных ландшафтных и гидрографических условиях, образуют системы малых озёр (Скляров и др., 2011). Широкие вариации химического состава озёрных вод, меняющегося в зависимости от климатических или гидрогеологических условий, позволяют рассматривать системы малых озёр в качестве природных модельных объектов для изучения поведения элементов в водной среде (Шварцев, 1998; Крайнов и др. 2004; Скляров и др., 2011).

Донные отложения озёр состоят из терригенной, хемогенной, биохемогенной и биогенной составляющих. Хемогенная составляющая осадка представляет особый интерес в данной работе. Она связана с минералообразованием из растворов в результате химических реакций. Хемогенные осадки представлены преимущественно карбонатами, сульфатами, хлоридами, реже другими соединениями.

Для анализа минерального состава донных отложений применялся комплекс методов, включающий в себя рентгеновскую дифрактометрию (дифрактометр ARL X'TRA, излучение CuK_α), ИК-спектроскопию (Фурье-спектрометр VERTEX 70 FTI, Specord 75 IR), сканирующую электронную микроскопию, элементный анализ методами РФА СИ в Сибирском центре синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН) и ААС (SOLAAR-M6). Для диагностики низкотемпературных структурно упорядоченных карбонатных минералов было использовано разложение сложных XRD профилей многокомпонентных систем на индивидуальные пики функцией Пирсона VII. Переменными являются интенсивность линии, её полуширина и параметр формы. Для определения содержания в осадках карбонатов использовался метода ИК-спектроскопического количественного анализа (Солотчина, 2009). В комплекс методов входят также

литологические исследования, лазерная гранулометрия (Analysette 22 MicroTec), определение величин стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (Finnigan MAT 253), сканирующая электронная микроскопия (LEO 1430 VP с приставкой EDX OXFORD). Датирование осадков выполнялось методом AMS (^{14}C) по органическому веществу (Университет Кельна, Германия), по карбонатному материалу в ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН. Верхняя часть разрезов датирована гамма-спектроскопией по ^{210}Pb в ИГМ СО РАН. Данная работа базируется на результатах анализов выборки из 450-500 образцов.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АУТИГЕННЫХ КАРБОНАТОВ (КЛАСС 05 - КАРБОНАТЫ)

При описании карбонатов использовалась классификация Никеля-Штрунца (Strunz, Nickel, 2001), которая принята за основу Комиссией по классификации минералов (ССМ) Международной минералогической ассоциацией (ИМА). Она основана на химико-структурном принципе. Критерием выделения отделов являются стехиометрическое соотношение атомов элементов, структурный тип, наличие H_2O , OH , дополнительных анионов и т.п. Для выделения подотделов используется положение катиона в периодической таблице. Критерием объединения минералов в группы служит общность кристаллических структур или состава (Смирнов и др., 2015).

Карбонаты представляют собой соли угольной кислоты - H_2CO_3 . Они составляют до 1,7% веса земной коры. Чаще всего это соли Ca, Mg, Na, Cu. Всего в этом классе известно около 100 минералов. Некоторые из них очень широко распространены в природе, например, кальцит и доломит.

Карбонаты - компоненты многих минеральных ассоциаций, образующихся в поверхностной части земной коры. Карбонаты осаждаются на дне морей, озёр, лагун, образуются при выветривании сульфидов и силикатов, кристаллизуются из горячих и холодных подземных вод, входят в состав раковин многих беспозвоночных животных.

Понимание кристаллической структуры минералов выступает в качестве существенного элемента изучения вопросов карбонатообразования. В исследованиях кристаллических структур карбонатов наиболее важная роль принадлежит рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии.

Диагностика аутигенных карбонатов проводилась методом рентгеновской дифрактометрии по наиболее интенсивному ($I=100\%$) отражению hkl : для

минералов кальцит-доломитового ряда и родохрозита $hkl = 104$, для арагонита – $hkl = 111$, для гидромагнезита – $hkl = 022$, для моногидрокальцита – $hkl = 112$. Величина межплоскостного расстояния d_{104} (Å) была использована в качестве меры магнезиальности безводных карбонатов кальцит-доломитового ряда, и эта зависимость имеет характер, близкий к линейному (Goldsmith, Graf, 1958; Bischoff et al., 1985). Значения межплоскостных расстояний для всех представленных карбонатов приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Данные межплоскостных расстояний для пика наиболее интенсивного отражения ($I=100\%$) при диагностике карбонатов методом рентгеновской дифрактометрии.

hkl	Кальцит	Mg-кальцит	Родохрозит	Стехиометрический доломит			
104	$d, \text{Å} = 3,035$	$d, \text{Å} = 3,004$	$d, \text{Å} = 2,817$	$d, \text{Å} = 2,886$			
	Са-избыточный доломит		Арагонит	Гидромагнезит		Моногидрокальцит	
hkl	$2,91\text{Å} > d_{104} > 2,89\text{Å}$	hkl	$d, \text{Å} =$	hkl	$d, \text{Å} =$	hkl	$d, \text{Å} =$
104		111	3,140	022	2,91	112	3,074

В данной главе рассмотрены аутигенные карбонаты, обнаруженные в осадках исследуемых малых солёных озёр Забайкалья.

3.1. Отдел 05А – карбонаты без дополнительных анионов и H_2O . Подотдел 05.АВ – щелочноземельные карбонаты и другие карбонаты с M^{2+} ионами. 05.АВ.05 – группа кальцита

3.1.1. Кальцит $CaCO_3$

Растворимость кальцита ($CaCO_3$ триг.) в дистиллированной воде очень мала: при $25^\circ C$ и атмосферном давлении (без свободного CO_2) она составляет всего 13 мг/л. В воде, содержащей углекислый газ, растворимость кальцита резко увеличивается вследствие образования легкорастворимого бикарбоната кальция $Ca(HCO_3)_2$. При атмосферном давлении и температуре $20^\circ C$ растворимость бикарбоната Са достигает 1100 мг/л, а при $P_{CO_2} = 56$ атм. составляет 3930 мг/л. На растворимость карбоната кальция значительное влияние оказывает рН среды. В

кислой среде растворимость кальцита значительно выше, чем в щелочной (рисунок 3.1).

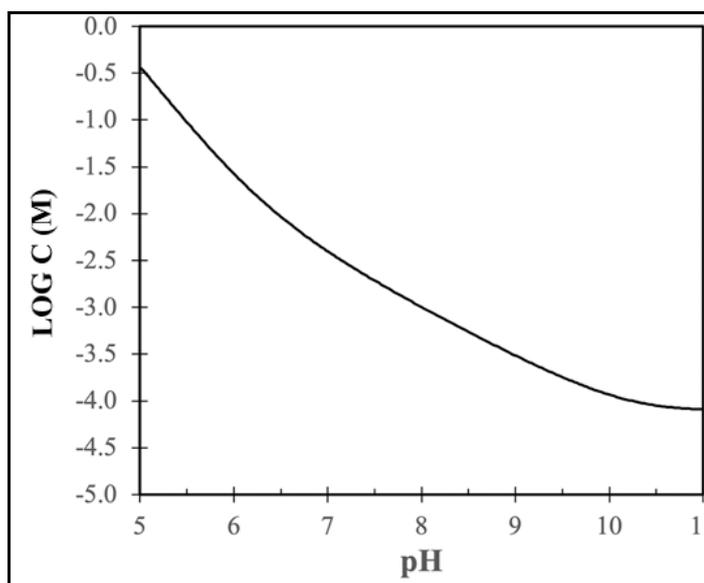


Рисунок 3.1. Растворимость кальцита в воде в зависимости от pH. По оси y показан логарифм концентрации в молях. Расчёты были выполнены с помощью программы Spana (Claesson et al., 2024).

Зависимость растворимости $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ от температуры обратная: с повышением температуры (при одном и том же давлении CO_2) растворимость уменьшается (Скропышев и др., 1973).

Главные параметры структуры кальцита приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Главные параметры кристаллической решётки кальцита (Карбонаты, 1987).

Пространственная группа $R\bar{3}c$	
Элементарная ячейка: гексагональная, центрированная ромбическая	
Содержание элементарной ячейки: 6CaCO_3	
Параметры элементарной ячейки: $a = 4,9896 \text{ \AA}$, $c = 17,0610 \text{ \AA}$	
Позиции атомов:	Ca в 6 (b): 0, 0, 0
	C в 6 (a): 0, 0, 1/4
	O в 18 (e): 0, 0, 1/4
	$x = 0,2568$

Для описания структуры кальцита традиционно используется структура NaCl в качестве исходной модели. Примитивная элементарная ячейка гранецентрированной кубической структуры NaCl представляет собой ромбоэдр,

у которого оси третьего порядка совпадают с такими же осями кубической элементарной ячейки, но объем этого ромбоэдра на одну четверть меньше куба. Если атомы Na заменить атомами Ca, а атомы Cl - на группы CO_3 , то структура станет весьма похожей на кальцитовую. В связи с необходимостью разместить «плоские» группы CO_3 перпендикулярно оси третьего порядка ромбоэдр следует несколько сжать в этом направлении.

Приведённое описание, однако, не является полностью корректным. Атомы Cl имеют сферическую симметрию и играют роль центров симметрии в структуре NaCl, тогда как группы CO_3 , имеют треугольную конфигурацию. Различные ориентировки групп CO_3 в последовательных карбонатных слоях уже не находят себе аналогов в структуре NaCl. Фактически, тригональная ячейка, выведенная из структуры NaCl, не свойственна элементарной ячейке кальцита.

На рисунке 3.2 схематически показана модель структуры кальцита. Из рисунка видно, что слои атомов Ca вдоль оси с чередуются с карбонатными слоями.

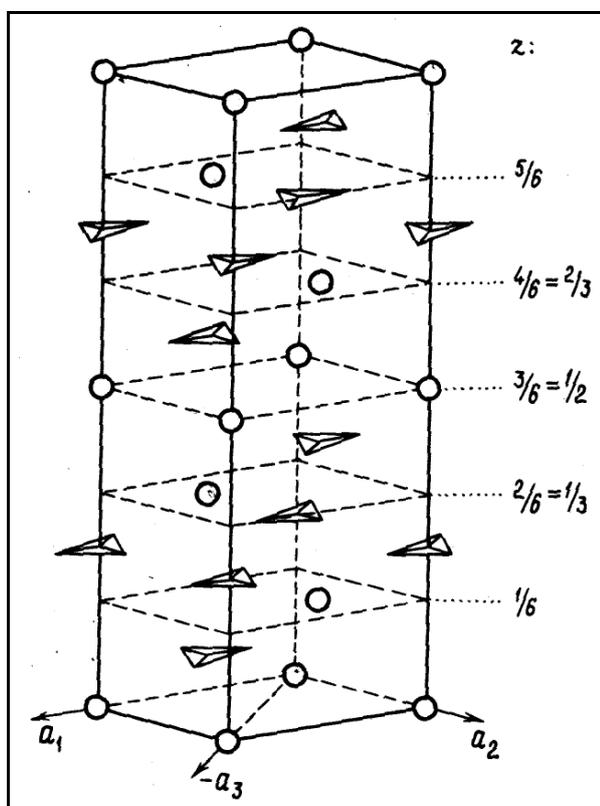


Рисунок 3.2. Гексагональная элементарная ячейка кальцита ($a = 4,99 \text{ \AA}$; $c = 17,06 \text{ \AA}$). Кружки – атомы Ca, треугольники – группы CO_3 . Справа указаны координаты z для слоёв атомов Ca (Карбонаты, 1987).

В пределах каждого слоя группы CO_3 имеют одинаковую ориентировку, но в двух смежных слоях эта ориентировка прямо противоположна. Таким образом, трансляция вдоль оси c до слоев групп CO_3 с той же ориентировкой удваивается по сравнению с аналогичной трансляцией в структуре NaCl . Это приводит к удвоению высоты элементарной ячейки, как показано на рисунке 3.3 а.

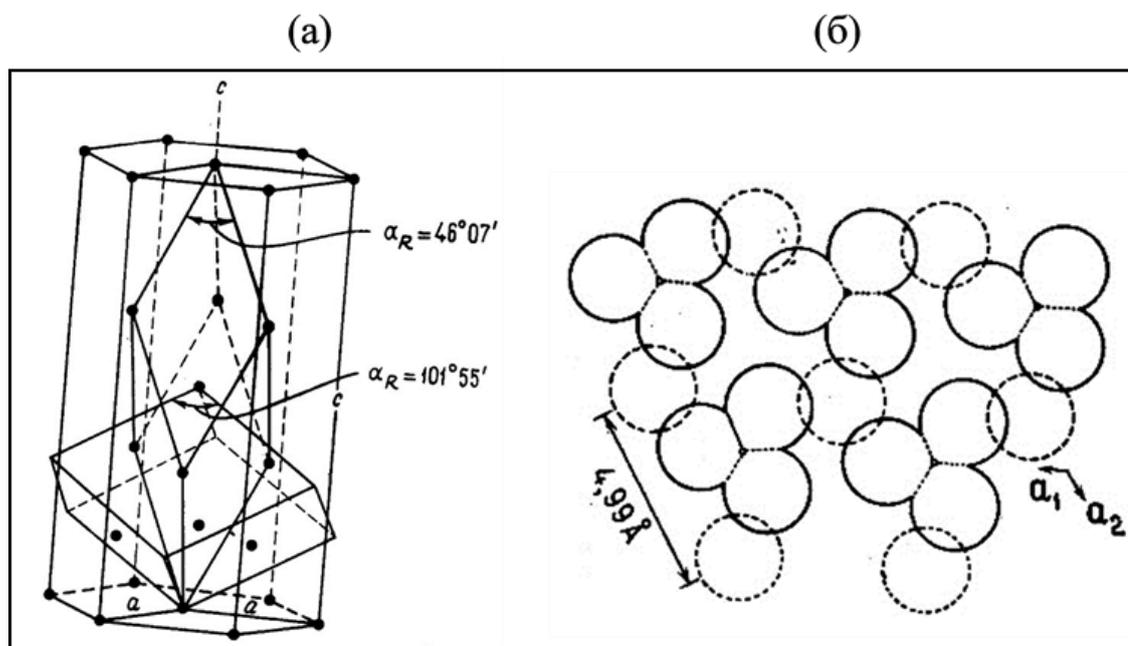


Рисунок 3.3. (а) - Схема соотношений истинной тригональной (острый ромбоэдр) и морфологической (или спайной) ячеек в кальците. Высота истинной ячейки вдвое больше, чем морфологической. Показана также гексагональная элементарная ячейка; (б) - Вид сверху на слой CO_3 в направлении оси c . По всему слою группы CO_3 ориентированы одинаково. Пунктирными кружками показаны позиции атомов Ca , спроецированных с катионного слоя, расположенного над плоскостью групп CO_3 . Относительные размеры кружков Ca и O отвечают их радиусам (Карбонаты, 1987).

Кальцитовую структуру лучше описывать, исходя из положения атомов кислорода в плотнейшей гексагональной упаковке. Хотя такая аналогия и приближительна, она тем не менее фиксирует соотношения двух различных ориентировок групп CO_3 , в последовательности слоёв. Внутри некоторого данного слоя атомов кислорода в плотнейшей гексагональной упаковке атомы углерода располагаются таким образом, что каждый кислород координируется лишь с одним атомом углерода. Этим обуславливается гексагональное распределение C в данном слое. Атомы кальция занимают такие октаэдрические позиции (между слоями кислорода), которые исключают координацию одной и той же группы CO_3 , с двумя атомами кислорода, поскольку расстояние O-O

должно быть очень небольшим (рисунок 3.3 б). Атомы углерода в последовательных кислородных (или карбонатных) слоях распределяются таким образом, что наложение их на атомы Са и С в прилегающих споях катионов или групп CO_3 исключается. Это обеспечивает координацию Са с шестью атомами кислорода, каждый из которых принадлежит к отдельной группе CO_3 . Единичная трансляция в направлении наложения слоёв (т. е. вдоль оси с) отвечает высоте шести слоёв CO_3 .

В действительности, атомы кислорода находятся не в плотнейшей упаковке и идеальный гексагональный узор не достигается из-за укороченных расстояний О-О внутри групп CO_3 (2,22 Å). Кратчайшие расстояния между атомами кислорода разных групп CO_3 в кальците составляют 3,19 Å (поперёк плоскости CO_3) и 3,26 Å (в той же плоскости). Обе эти величины значительно больше удвоенного эффективного радиуса кислорода ($2 \times 1,36 = 2,72$ Å). Ещё один недостаток в приведенном выше описании структуры кальцита, которая в такой трактовке напоминает структуру корунда, заключается в том, что оно недостаточно подчеркивает жёсткий характер группы CO_3 . Вместе с тем оно точно отображает ориентировку групп CO_3 и приводит к правильному выбору элементарной ячейки.

3.1.2. Mg-кальциты

Mg-кальциты являются твёрдыми растворами MgCO_3 в кальците. В структуре Mg-кальцитов атомы Са и Mg беспорядочно распределены по катионным позициям, что сопровождается позиционным беспорядком анионной группы $(\text{CO}_3)^{2-}$ (Paquette, Reeder, 1990). По составу Mg-кальциты разделяются на низко-Mg-кальциты (более стабильные) с содержанием MgCO_3 менее 4-5 мол. % ($3,036 \text{ Å} > d_{104} > 3,02 \text{ Å}$), промежуточные Mg-кальциты с 5-18 мол.% MgCO_3 в структуре ($3,02 \text{ Å} > d_{104} > 2,98 \text{ Å}$) и высоко-Mg-кальциты кальциты с 18-43 мол.% MgCO_3 ($2,94 \text{ Å} > d_{104} > 2,91 \text{ Å}$) (Карбонаты, 1987, Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Veizer, 1983; Deelman, 2011). Природные низкотемпературные Mg-кальциты

имеют низкую упорядоченность структуры и малый размер кристаллов (менее 10 $\mu\text{м}$), что подтверждается на электронно-микроскопическими исследованиями. Поэтому детальное исследование их структуры затруднено. Известны всего две подобные работы, выполненные на единичных монокристаллах биогенного происхождения с низким содержанием MgCO_3 (<12,9 мол. %) (Paquette, Reeder, 1990).

В настоящее время Mg -кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы, без постоянного химического состава, структура которых меняется в ряду кальцит-доломит от истинных твёрдых растворов до смешанослойных структур (Navrotsky, Carobianco, 1987; Deelman, 2011). При низких содержаниях магния (MgCO_3 <18 мол. %) они являются истинными твёрдыми растворами. В этом случае имеется линейная зависимость между периодом решётки и содержанием MgCO_3 в структуре (выполняется закон Вегарда) (рисунок 3.4).

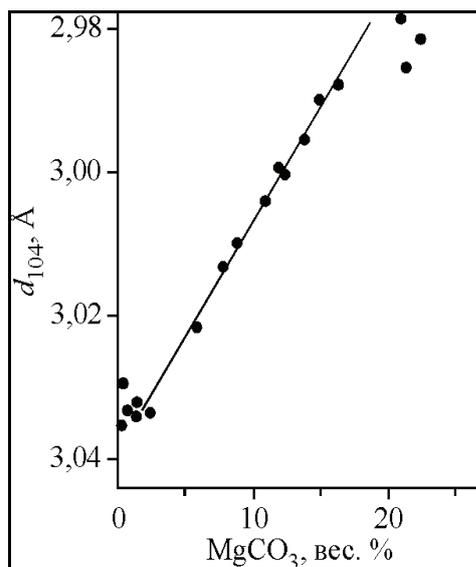


Рисунок 3.4. График линейной зависимости между содержанием MgCO_3 в структуре Mg -кальцитов и периодом их кристаллической решётки (по закону Вегарда) (Goldsmith, Graf, 1958; Deelman, 2011).

В остальных случаях - это наноразмерные «доменные» кристаллы, состоящие из последовательности кальцитовых и магнезитовых слоёв, чередующихся с разной степенью порядка, вплоть до составов Са-избыточных доломитов, что обеспечивает устойчивость Mg -кальцитов в поверхностных условиях (рисунок 3.5).

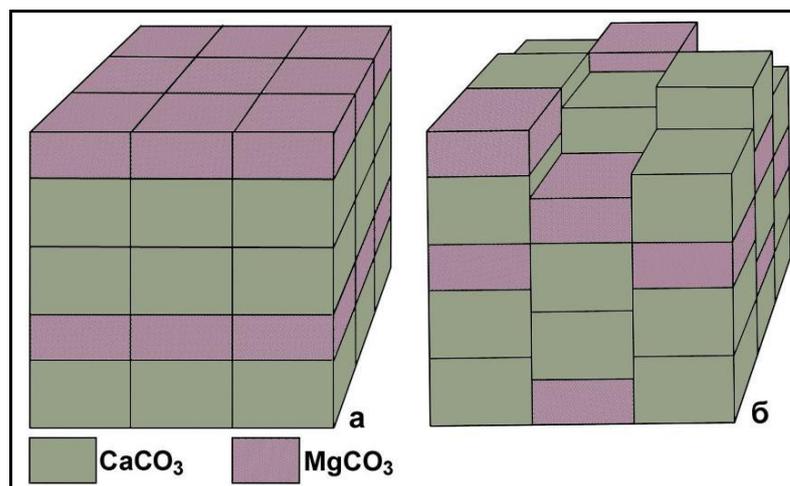


Рисунок 3.5. Различные модели структуры Mg-кальцитов: а – неупорядоченное чередование кальцитовых и магнезитовых слоёв ($\text{MgCO}_3 < 18$ мол.%); б – «доменные» кристаллы нанометрической размерности ($30 \text{ мол.\%} < \text{MgCO}_3 < 43 \text{ мол.\%}$). Зелёные и бордовые ячейки обозначают надмолекулярные структурные единицы (Deelman, 2011).

3.1.3. Родохрозит MnCO_3

Кристаллическая структура родохрозита аналогична структуре кальцита, но отличается меньшими межплоскостными расстояниями (поскольку ионы Mn меньше ионов Ca). Эти минералы образуют между собой ряд смесимости и по мере замещения марганца кальцием ребро элементарной ячейки увеличивается.

Главные параметры структуры родохрозита приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Главные параметры кристаллической решётки родохрозита (Карбонаты, 1987).

Пространственная группа $R\bar{3}c$ Элементарная ячейка: гексагональная, центрированная ромбическая Содержание элементарной ячейки: 6MnCO_3
Параметры элементарной ячейки: $a = 4,7682 \text{ \AA}$, $c = 15,6354 \text{ \AA}$

Карбонатные ионы $(\text{CO}_3)^{2-}$ расположены в треугольной плоской конфигурации, а ионы марганца (Mn^{2+}) окружены шестью ионами кислорода в октаэдрической конфигурации. Октаэдры MnO_6 и треугольники CO_3 связаны между собой, образуя трёхмерную структуру (рисунок 3.6).

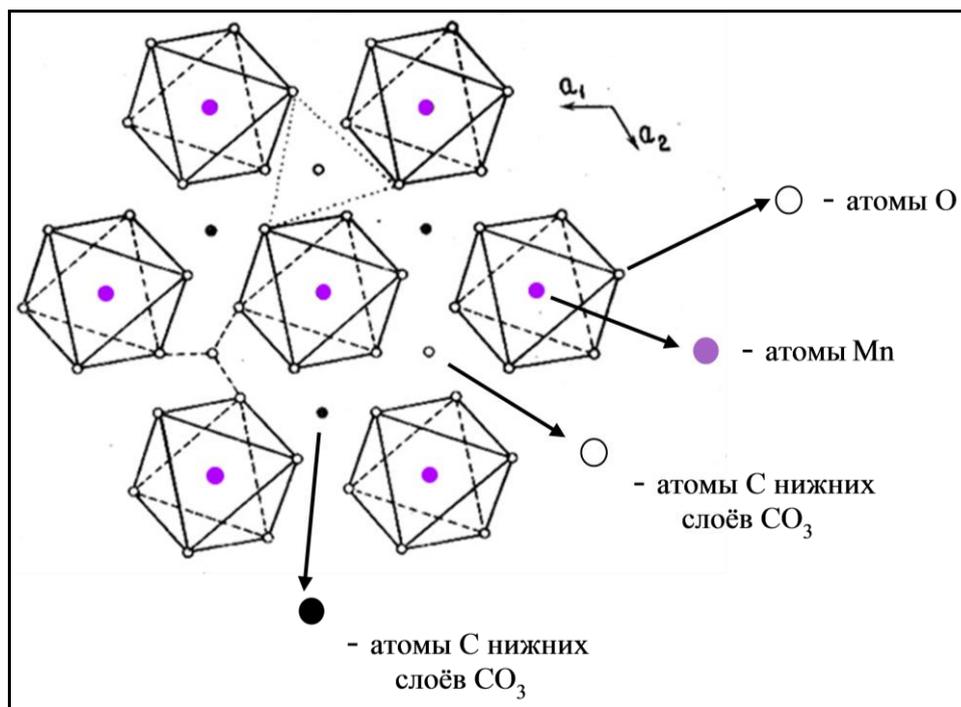


Рисунок 3.6. Схематическое проекция по оси с одного слоя октаэдров MnO₆ в родохрозите. Как показано слева, группы CO₃, связывают вершины близлежащих октаэдров MnO₆. Октаэдры имеют также общие вершины с другими октаэдрами из выше- и нижележащего слоёв. Треугольник в верхней части рисунка, обозначенный точечными линиями, показывает базальные рёбра октаэдров MnO₆ из следующего вышележащего слоя. (Карбонаты, 1987).

3.2. Отдел 05А – карбонаты без дополнительных анионов и H₂O. Подотдел 05.АВ – щелочноземельные карбонаты и другие карбонаты с M²⁺ ионами. 05.АВ.10 – группа доломита

3.2.1. Стехиометрический доломит CaMg(CO₃)₂

Упорядоченные промежуточные фазы ряда CaCO₃-MgCO₃, представленные стехиометрических доломитом, образуют другую большую группу обычных тригональных карбонатов (Карбонаты, 1987).

Растворимость доломита в воде меньше, чем растворимость кальцита; но в воде, насыщенной углекислым газом, растворимость сильно увеличивается вследствие образования бикарбонатов магния и кальция. Скорость растворения доломита зависит от свойств конкретных частиц доломита и в меньшей степени от кислотности растворов, в которые помещён доломит. По растворимости в

минеральных кислотах доломит занимает среднее место между кальцитом и магнезитом.

Структура доломита была открыта десять лет спустя после кальцитовой французским минералогом Доломье, по имени которого он и назван. Более подробно она была описана и уточнена только к 1965 году. В таблице 3.4 приведены главные параметры гексагональной элементарной ячейки доломита.

Таблица 3.4. Главные параметры кристаллической решётки доломита (Карбонаты, 1987).

Пространственная группа $R\bar{3}$	
Элементарная ячейка: гексагональная, центрированная ромбическая	
Содержание элементарной ячейки: $3CaMg(CO_3)_2$	
Параметры элементарной ячейки: $a = 4,8069 \text{ \AA}$, $c = 16,0034 \text{ \AA}$	
Позиции атомов:	Ca в 3 (a): 0, 0, 0 Mg в (b): 0, 0, 1/2 C в 6 (c): 0, 0, z_c O в 18 (f): x_0, y_0, z_0

Пространственная группа доломита ($R\bar{3}$) отличается от кальцитовой ($R\bar{3}c$) отсутствием трансляции вдоль оси c и осей второго порядка. Наиболее просто структуру доломита можно описать как кальцитовую, в которой атомы Ca в каждом втором слое катионов замещены на Mg. Чередование катионов ликвидирует направление трансляции вдоль оси c (рисунок 3.7).

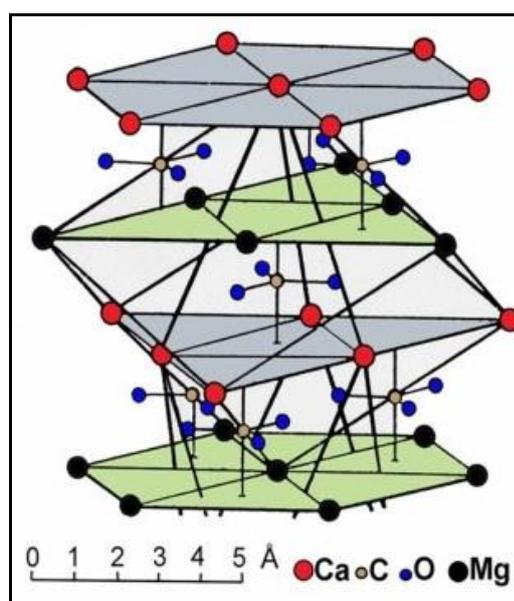


Рисунок 3.7. Схематическое изображение тригональной кристаллической структуры доломита (Deelman, 2011).

Упрощённое описание доломитовой структуры с акцентом на чередование кальцито- и магнезитоподобных слоёв было дано Ф. Липманом (Lipmann, 1973). Такое описание удобно как простое приближение, способствующее визуализации структуры в целом. Поскольку в такой модели карбонатные слои остаются по существу ненарушенными, в направлении оси с сохраняется повторяемость в шесть слоёв CO_3 , и элементарная ячейка остаётся сопоставимой с кальцитовой. Эта упрощённая схема истинной структуры, в которой имеют место многие тонкие вариации, обусловленные обособлением различных катионов в виде отдельных чередующихся слоёв и позволяющие уяснить причину стабильности подобного распределения атомов.

Сопоставление доломитовой и кальцитовой структур следует начать с рассмотрения длины межатомных связей. Один из факторов, способствующих сохранению повторяемости, заключается в том, что длина связи С-О в доломитовой и кальцитовой структурах практически одинаковая. Таким образом, изменение параметров решётки (и других) обусловлены преимущественно изменением длины иных связей и углов между ними. В упорядоченных двойных карбонатах атом С несколько смещён относительно плоскости, включающей три атома кислорода.

Довольно большое различие межатомных расстояний Са-О и Mg-О (соответственно 2,38 и 2,08 Å) обусловлено тем, что атомы кислорода, будучи в тройной координации, как и в кальците, располагаются ближе к Mg, чем к Са. Эти различия в длине связей в свою очередь обуславливают однородный в каждом слое разворот всех групп CO_3 вокруг оси третьего порядка по сравнению с их позициями в кальците. Угол разворота в стехиометрическом доломите составляет приблизительно $6,5^\circ$ (Reeder, Wenk, 1983), а знак вращения одинаков во всей последовательности слоёв. Таким образом, позиция кислорода, несколько развёрнутая вокруг двойной оси по отношению к её положению в кальците, имеет общий характер в структуре доломита. Группы CO_3 , в последовательности слоёв доломита уже не связаны трансляцией вдоль оси с, как это имеет место в кальците, и двойная ось утрачивается. Атомы С, хотя и смещены относительно

плоскости атомов кислорода, всё еще сохраняют своё положение на оси третьего порядка, и лишь координата приобретает новую величину. Оба катиона - Ca и Mg – располагаются на тройной оси и занимают специальные позиции, представляя собой центры симметрии.

В результате разворота групп CO_3 , относительно их позиции в кальците несколько изменяется и положение двух различающихся координационных октаэдров. На рисунке 3.8 показан слой октаэдров CaO_6 , в доломите.

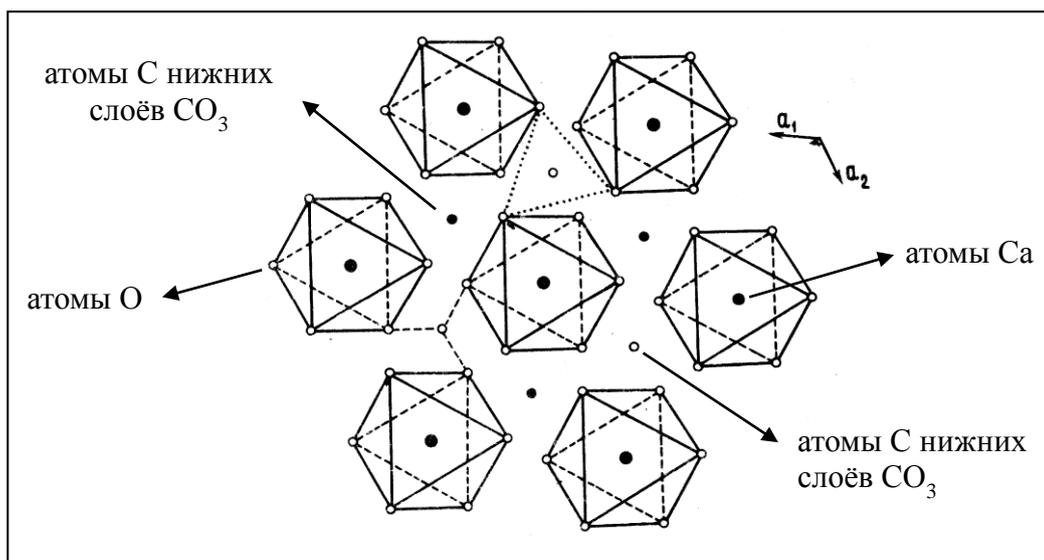


Рисунок 3.8. Схематическая проекция по оси с одного слоя октаэдров CaO_6 в доломите. Октаэдры CaO_6 и основание октаэдра MgO_6 из вышележащего слоя повернуты относительно своего положения в кальците. (Карбонаты, 1987).

Эти октаэдры слабо повернуты относительно своего положения в кальците, вращение октаэдров по сравнению с разворотом групп CO_3 , происходит с противоположным знаком. Также, как и в кальците, у октаэдров общие лишь вершины. Например, один октаэдр CaO_6 , имеет общие вершины с шестью различными октаэдрами MgO_6 .

Длина связи Ca-O в стехиометрическом доломите больше, чем в кальците (соответственно 2,38 и 2,36 Å), тогда как длина связи Mg-O меньше, чем в магнезите (2,08 и 2,10 Å). Объёмы полиэдров изменяются подобно длине связи M-O, так что объём октаэдров CaO_6 в доломите больше, чем в кальците, а октаэдров MgO_6 – меньше, чем в магнезите (Карбонаты, 1987).

3.2.2. Са-избыточные доломиты

В осадочных породах доломит часто нестехиометричен, содержит Са сверх идеального соотношения Са:Мg 1:1. Хотя широкое разнообразие разновидностей доломита с избытком кальция хорошо известно, роль изменений соотношения Са/Мg в образовании доломита остаётся плохо изученной (McCarty et al., 2006).

Большинство авторов предполагают, что Са-избыточный доломит, изначально образованный по кинетическим причинам, менее стабилен и более растворим, чем стехиометрический доломит (Drits et al., 2005). Предполагается, что непрерывная метастабильная серия твёрдых растворов от Са-избыточного доломита до стехиометрического доломита образуется в ответ на реакции растворения-переосаждения во время диагенеза (Lippmann, 1973; Land, 1980; Sperber et al., 1984; Mazzullo, 1992) В частности, К.М. Спербер и др. (Sperber et al., 1984) использовали эту модель для объяснения глобального бимодального распределения величины избытка Са в большой коллекции составов доломита. Энергетические последствия обогащения кальцием изучались А. Навроцким и К. Капобланко (Navrotsky and Capobianco, 1987) и Л. Чаем и др. (Chai et al., 1995). Эти авторы использовали калориметрию раствора, чтобы показать, что энтальпия образования увеличивается почти линейно с Са в осадочном Са-избыточном доломите в диапазоне от 0 до 7% моль СаСО₃. Их результаты согласуются с приведенным выше заключением относительно относительной метастабильности и растворимости доломита с избытком Са.

Широкое распространение доломита с избытком Са в осадочных породах различных сред и возрастов показывает, однако, что образование и долгосрочное сохранение доломита с избытком Са отражают кинетические факторы, а не энергетические. Вероятно, что кинетический контроль включает такие факторы, как локальная неоднородность состава твёрдого раствора Са-Мg, степень беспорядка Са-Мg и различные структурные и химические дефекты, среди прочих. Са-избыточные доломиты ($2,91\text{Å} > d_{104} > 2,89\text{Å}$), избыток СаСО₃ в которых по разным данным составляет до 7 мол.% по сравнению со стехиометрическим

доломитом, обладают более сложной смешанослойной структурой, чем Mg-кальцита. В структуре Ca-избыточных доломитов различное количество нестехиометрических доломитовых слоев чередуется с небольшим количеством кальцитоподобных и стехиометрических доломитовых слоёв в различных пропорциях и с разной степенью порядка (Drits et al., 2005; McCarty et al., 2006) (рисунок 3.9).

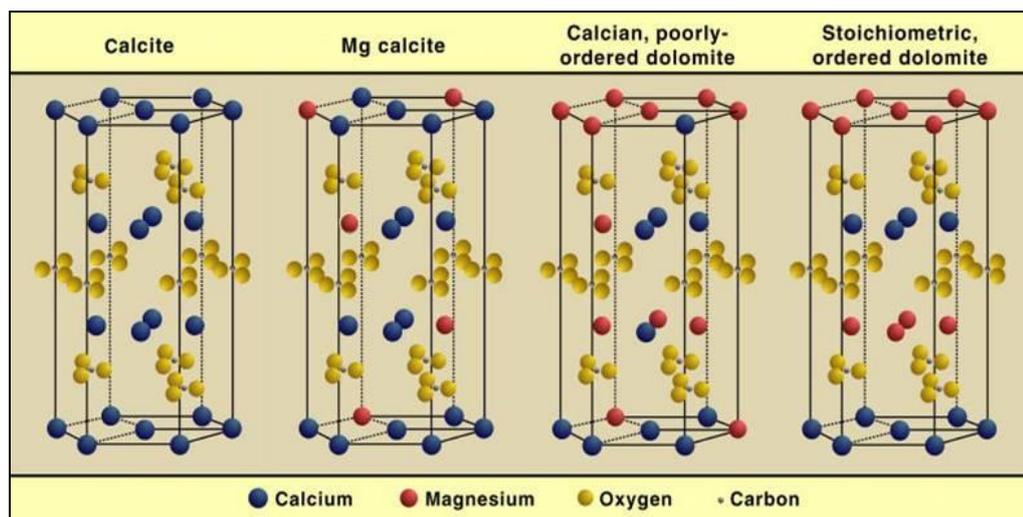


Рисунок 3.9. Схематические изображения структур кальцита, Mg-кальцита, Ca-избыточного доломита и стехиометрического доломита (Deelman, 2011).

Исходя из того, что смешанослойная структура Ca-избыточного доломита более близка к структуре высоко-Mg-кальцита, нежели доломита, можно полагать, что этот смешанный кристалл является крайним членом ряда Ca-Mg безводных карбонатов и образуется в иных условиях, нежели стехиометрический доломит (Deelman, 2011).

К. Маккарти с соавторами (McCarty et al., 2006) установили, что существует линейная зависимость не только между параметрами элементарной ячейки, но и между соответствующим межплоскостным расстоянием наиболее интенсивного пика ($hkl = 104$) d_{104} и содержанием Ca (n_{Ca}) в доломитах (рисунок 3.10).

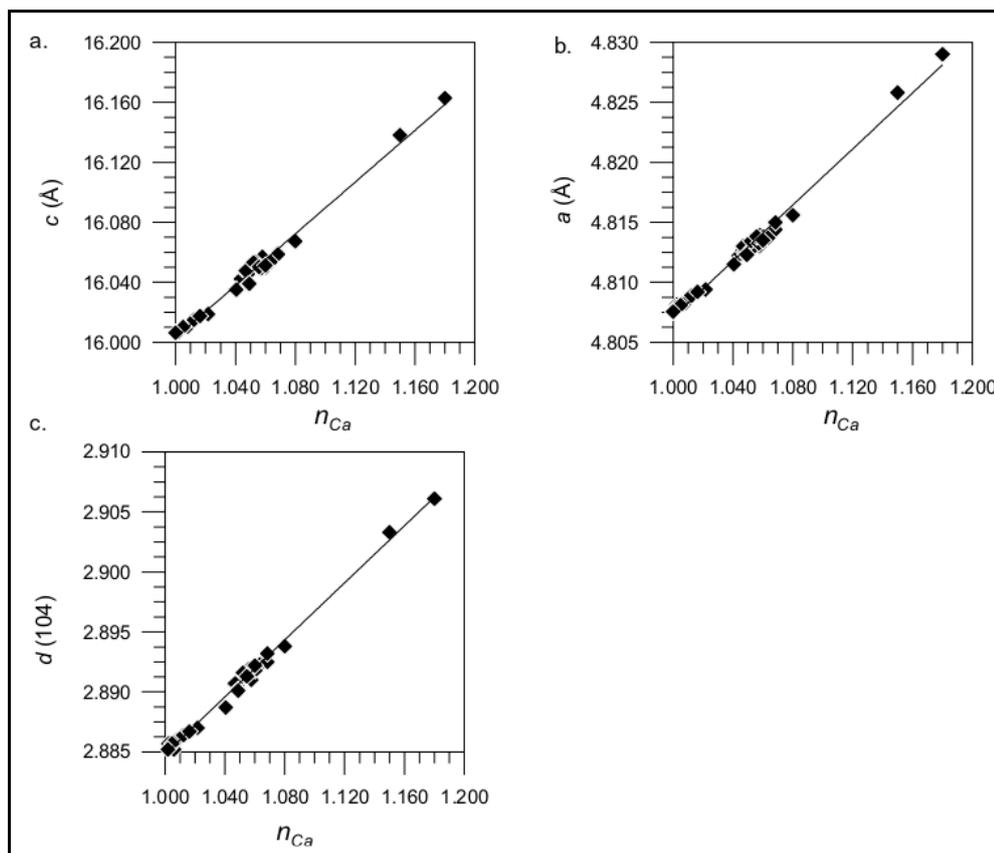


Рисунок 3.10. Отношения между (а) – параметром c (Å) элементарной ячейки доломита и содержанием Ca (n_{Ca}), (b) – параметром a (Å) элементарной ячейки доломита и содержанием Ca (n_{Ca}) и (c) – межплоскостным расстоянием наиболее интенсивного пика ($hkl = 104$) доломита d_{104} и содержанием Ca (n_{Ca}) (McCarty et al., 2006).

Как можно видеть на графиках, для однофазных доломитов среднее содержание Ca на структурную единицу (n_{Ca}) изменяется в интервале от 1.00 до 1.07, а Ca-избыточные доломиты, для которых $n_{Ca} \geq 1.09$, являются двухфазными с различным содержанием Ca. Следовательно, по величине смещения на рентгенограмме основного рефлекса $hkl=104$ в малоугловую область, можно судить не только об избытке Ca в структуре доломита, но и о присутствии одной или нескольких фаз одновременно.

3.3. Условия образования аутигенных карбонатов кальцит-доломитового ряда и родохрозита

В результате многочисленных экспериментов, в низкотемпературных условиях были синтезированы Mg-кальциты разного состава и Ca-избыточные

доломиты (Эренбург, 1961; Glover, Sippel, 1967; Goldsmith, Graf, 1958; Milliman et al., 1971, 1974). При этом разные исследователи наибольшее внимание уделяли изучению влияния на образование Са-Mg-карбонатов отношения Mg/Ca и концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. Было установлено, что Mg-кальциты образуются в широком диапазоне концентраций Mg^{2+} и отношений Са/Mg, а влияние на образование тех или иных минералов оказывают также такие параметры, как солёность, концентрации главных компонентов, значения карбонатной щёлочности и pH растворов.

Широкое распространение получили исследования Mg-кальцитов, образующих нарастания на поверхности кристаллов кальцита. По данным А. Муссо и J.W. Morse (Mucco, Morse, 1983), образование таких Mg-кальцитов с содержанием до 21 мол. % MgCO_3 определяется отношением концентраций Mg/Ca и не зависит от состояния насыщения или скорости осаждения.

В экспериментах с сульфатными растворами Са и Mg установлено, что присутствие в любом растворе MgSO_4 приводит к растворению доломита и при содержании $\text{MgSO}_4 > 0,2-0,25$ масс. % доломит образоваться не может, образуются Mg-кальциты с содержанием до 27 мол. % MgCO_3 (Никольская и др., 1973; Янатьева и др., 1973). Однако этому противоречат данные некоторых исследователей, которым удалось получить Са-избыточный доломит в растворе с MgSO_4 , но при высокой солёности (694,6 г/л). Почти все эти эксперименты проводились при высоких концентрациях Na_2CO_3 или NaHCO_3 , что подчёркивает важную роль карбонатной щёлочности ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) при хемогенном осаждении Са-Mg-карбонатов.

Значительное влияние на образование Mg-кальцитов и Са-избыточных доломитов оказывает растворённое органическое вещество (Kitano et al., 1966; Белобородова и др., 1972; Перозио и др., 1976; Григорьева и др., 1981), что обусловлено несколькими причинами.

Влияние органических примесей на образование высоко-Mg-кальцитов обусловлено несколькими причинами. Во-первых, связывание Са в комплекс с ГК (гуминовыми кислотами) должно способствовать росту роли комплексов MgCO_3^0

и MgHCO_3^+ . При этом, вероятно, возрастает отношение $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ в растворе. Во-вторых, присутствие растворённого органического вещества может также создавать дополнительный источник ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ за счёт обменных реакций между ГК и солёной водой. Для систем с органическими примесями характерно образование более упорядоченных Mg-кальцитов, что, скорее всего, связано с замедлением скорости кристаллизации минералов при адсорбции на поверхности растущих граней органических комплексов.

Повышение концентраций NaCl в растворе способствуют осаждению карбонатов кальцит-доломитового ряда. Экспериментально показано, что ниже концентрации в 17,1 г/л осаждаются Mg-кальциты, а выше – Ca-избыточные доломиты (Мандрикова, 1974). Повышение солёности ведёт к увеличению магнезиальности минералов. Увеличение солёности уменьшает энергию гидратации Mg^{2+} , что облегчает включение ионов Mg^{2+} в карбонатный минерал. Высокая концентрация ионов Mg^{2+} и стабильное пресыщение воды приводит к увеличению Mg/Ca отношения и осаждению более магнезиальных карбонатов.

Установлено, что практически все известные марганцевые карбонаты характеризуются низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (Свальнов В.Н. и др., 1994). Это обусловлено тем, что карбонаты Mn в осадочных толщах формируются на стадии диагенеза при активном участии изотопно лёгкой углекислоты, которая образуется при окислении органического вещества в толще самого осадка. При этом происходит повышение щёлочности среды (Крылов А.А. и др., 2017). Наши данные изотопного анализа (таблица 5.2) не противоречат возможному аутигенному происхождению родохрозита, найденного в осадках озера Долгое.

3.4. Отдел 05А – карбонаты без дополнительных анионов и H_2O . Подотдел 05.АВ – щелочноземельные карбонаты и другие карбонаты с M^{2+} ионами. 05.АВ.10 – группа арагонита. Арагонит CaCO_3

Арагонит является второй после кальцита широко распространённой полиморфной модификацией CaCO_3 . Он образуется при более высоких давлениях

и более низких температурах по сравнению с кальцитом. В поверхностных условиях арагонит метастабилен, после нагревания до температуры в 400°C и при низком давлении происходит его необратимая трансформация в кальцит. Но если в числе изменяемых параметров, помимо температуры, окажется и давление, обратное превращение станет легко осуществимым. Растворимость арагонита в воде при 25°C составляет 0,01528 г/л.

В арагоните могут присутствовать потенциально три крупноионных примесных элемента, замещающие Ca, - это Sr, Ba и Pb. Не смотря на более высокие чем у Ca ионные радиусы ($r_{\text{KЧ9}} = \text{Ca } 1.26\text{\AA} < \text{Sr } 1.35\text{\AA} < \text{Pb } 1.41\text{\AA} < \text{Ba } 1.55\text{\AA}$), эти элементы стабилизируют его структуру. Они участвуют в процессе, как «легирующие ионы», которые замедляют превращение арагонита в кальцит и способствуют сохранению структуры минерала. Присутствие Pb^{2+} и Sr^{2+} в составе арагонита снижает скорость термического превращения арагонита в кальцит. А Ba^{2+} увеличивает скорость механохимического превращения, что компенсирует эффект замедления, вызванный примесями Sr и Pb. (Урусов, Ерёмин, 2005; Тарасов и др., 2018). В арагоните может также встречаться примесь Mn, до 0,26% MnO (Yoshida et al., 1975). Указываются также повышенные содержания фтора (1500-1600 ppm) (Carpenter, 1967), которые были подтверждены экспериментально. По предположению М. Ичикунни (Ichikuni, 1979) ион CO_3^{2-} , подобный диску диаметром 5,36 Å, замещается двумя ионами F^- ($2 \cdot 2,66 \text{ \AA}$).

Кристаллическая структура арагонита впервые была определена У.Л. Бреггом (Bragg, 1924), который интерпретировал её в связи с показателями преломления и двупреломления минерала (Карбонаты, 1987). Чуть позже эта структура была уточнена Р.У.К. Уиккофом (Wusckoff, 1925), который определил для неё также пространственную группу. В течение 40 лет структура арагонита не изучалась, а затем она подверглась повторному определению с использованием новейших методов и уточнялась трижды. В таблице 3.5 приведены эти уточнённые данные, дополненные структурными материалами по различным синтетическим фазам.

Таблица 3.5. Параметры (в Å) кристаллической решётки арагонита (пространственная группа $R\bar{m}cs$, $Z = 4$) (Карбонаты, 1987).

Параметры	1	2	3	4
a	4,959	4,9598(5)	4,9614(3)	4,9616(2)
b	7,968	7,9641(9)	7,9671(4)	7,9705(6)
c	5,741	5,7379(6)	5,7404(4)	5,7404(4)
$\rho_{\text{вычисл}}$	2,930	2,944	-	-

Примечание: 1 – синтетический арагонит (Swanson et al., 1954); 2 – арагонит, № 75538 (Dickens et al., 1971a, 1971b); 3 – арагонит, $\text{Ca}_{0,997}\text{Sr}_{0,0021}\text{Mg}_{0,0004}\text{Pb}_{0,0005}\text{CO}_3$, Грейпвайн-Маунтинс, Битти, штат Невада, USNM № 95534 (De Villiers, 1971); 4 – арагонит, $\text{CaCO}_3 > 99,9\%$, Вертайцон-Альверния, Италия (Dal Negro et al., 1971).

Ромбическая структура арагонитового типа имеет пространственную группу $R\bar{m}cs$ с рёбрами элементарной ячейки, подчиняющейся неравенству $a < c < b$. Структуру арагонита можно описать как слои псевдогексагонально сложенных атомов Ca, параллельные оси c как АВАВ. Эти слои Ca не вполне плоские. Перемещающиеся атомы смещены относительно плоскости приблизительно на $\pm 0,05$ Å. Слои атомов Ca разделяются слоями групп CO_3 , которые имеют псевдогексагональную компоновку в плоскости ab (рисунок 3.11). Существует два различных типа слоёв групп CO_3 . Эти слои «гофрированные» вследствие различной высоты расположения групп CO_3 вдоль оси c . В плоскостях одного типа группы CO_3 располагаются на уровне $-1/12$ и $+1/12$, тогда как в другом типе плоскостей они находятся на уровне $5/12$ и $7/12$ (рисунок 3.12 а). Слои групп CO_3 налагаются вдоль оси c в последовательности $AC_1BC_2 AC_1BC_2$ (рисунок 3.12 б).

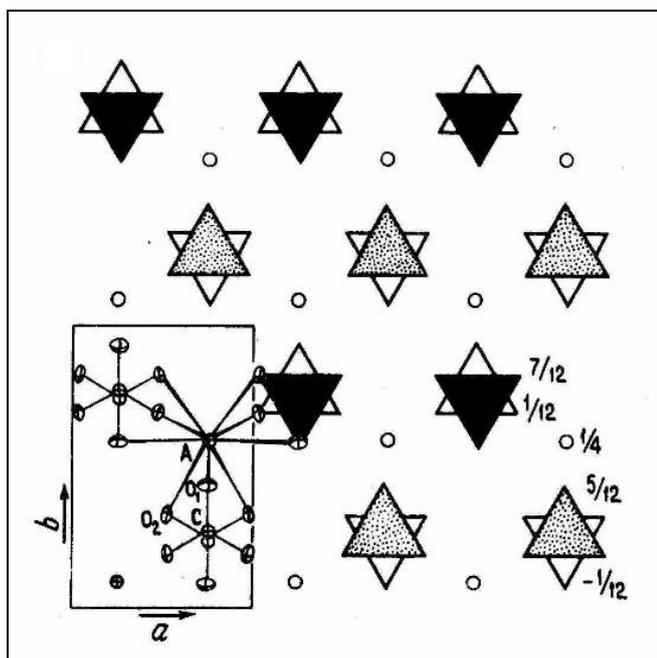


Рисунок 3.11. Схематическая проекция структуры арагонита на плоскость (001) (по уточнённым данным Дикенса и Боуэна). Цифры около структурных элементов означают превышение атомов в направлении оси c (Dickens et al., 1971a).

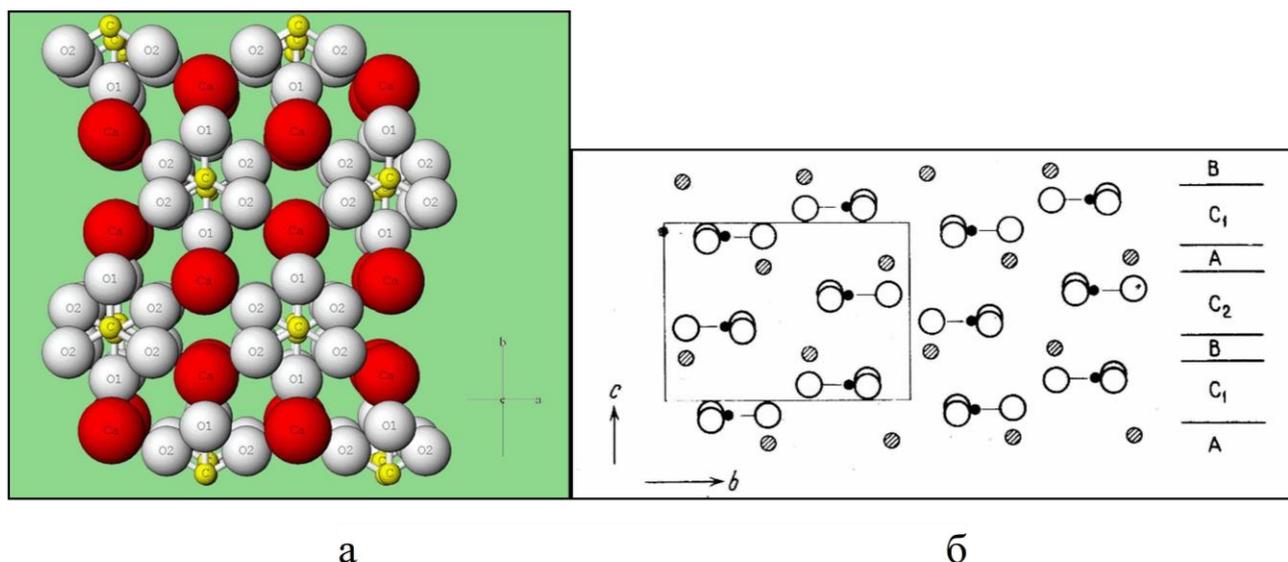


Рисунок 3.12. Схема слоистости структуры арагонита в проекции на плоскость (001) – а и (100) – б (Карбонаты, 1987).

Каждая группа CO_3 окружена шестью атомами Ca , а в ближайшем окружении каждого атома Ca находятся 9 атомов кислорода, что приводит для арагонита к структурной формуле $\text{Ca}^{\text{IX}}\text{C}^{\text{III}}\text{O}^{\text{IV}}_3$. Ионы Ca координируются девятью кислородами. Шесть из связей Ca-O идут к кислородам на рёбрах трёх отдельных групп CO_3 , включая пары кислорода: $\text{O}(1)\text{-O}(2)$, $\text{O}(1^1)\text{-O}(2^1)$ и $\text{O}(2^{\text{IV}})\text{-O}(2^{\text{V}})$. Три

остальные связи Ca-O идут к кислородам вершин трёх других групп CO₃: O(1^{II}), O(2^{II}) и O(2^{III}) (рисунок 3.13).

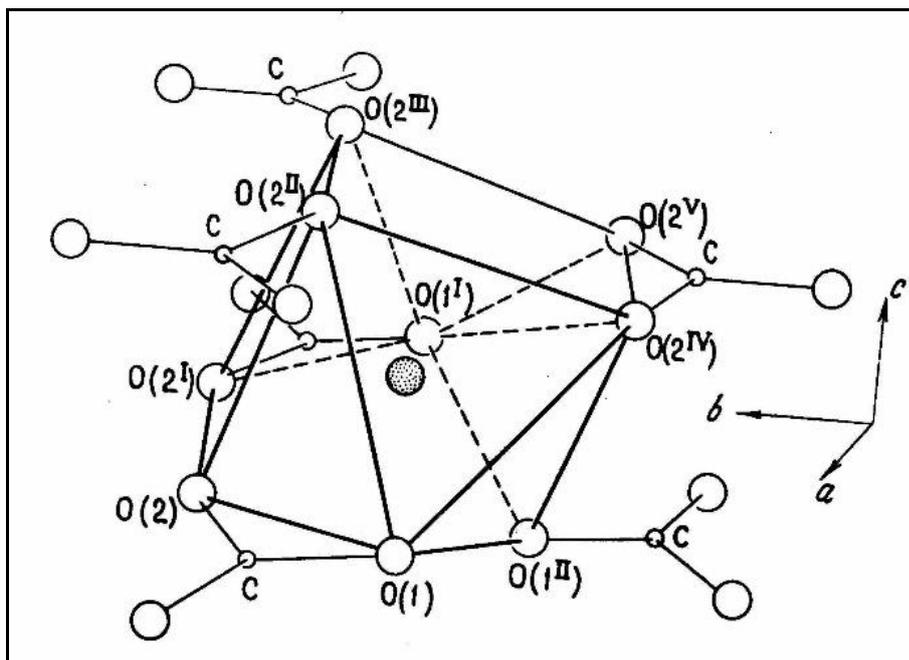


Рисунок 3.13. Координационный полиэдр CaO₉ в арагоните и примыкающие к нему карбонатные группы. Точечная симметрия – *m*, изображение перпендикулярно оси *a*. Обозначения атомов кислорода даны по Б. Дикенсу и Ж. Боуэну (Dickens and Bowen, 1971a).

3.4.1. Условия образования хемогенного арагонита

В природе арагонит распространён значительно меньше, чем кальцит и образуется в узком диапазоне физико-химических условий. Его образование в процессе аутигенеза вместо стабильного в морской воде кальцита, по заключению многих исследователей (Bernier, 1975; Lippmann, 1973), связано с высокой концентрацией в ней Mg (Нечипоренко, Бондаренко, 1988). Предполагается, что ионы Mg²⁺ в растворе окружены плотной гидратной оболочкой [Mg(H₂O)₆]⁺². В таком виде они, сорбируясь на поверхности кальцита, блокируют рост зародышей кальцита. В силу особенностей структуры арагонита адсорбция гидратированных ионов магния на этом минерале проявляется значительно слабее и практически не влияет на скорость его кристаллизации (Bernier, 1975).

По экспериментальным данным, избыток карбонатных ионов в чистой морской воде (pH = 7,9-8,3) в сильнощелочных средах (карбонатная щёлочность ≥

49 ммоль/л) ограничивает образование арагонита. Наряду с арагонитом в таких условиях наблюдается осаждение обычно более растворимых моногидрокальцита и Mg-кальцита.

Присутствие органических и неорганических соединений Cu, Pb и Zn оказывает значительное влияние на кристаллизацию арагонита. Примесь Cu в неорганической форме полностью исключает появление арагонита почти во всём диапазоне физико-химических условий. Предполагается, что в растворах с избыточным содержанием карбонатных комплексов меди зародышеобразование арагонита задерживается в результате адсорбции их на поверхности образующихся кристаллов. Нахождение в морской воде во всём диапазоне концентраций HCO_3^- примеси свинца в неорганической форме благоприятно влияет на образование арагонита. Снижение скорости осаждения арагонита в растворах с максимальными концентрациями HCO_3^- также связано с осаждением более растворимых моногидрокальцита и Mg-кальцита и гидроцеруссита. Присутствие в растворах цинка в неорганической форме способствует образованию арагонита в большей степени, чем медь, но в меньшей, чем свинец. Примеси выше указанных металлов в форме органических комплексах (кроме медьгуминовых) задерживают образование арагонита в широком диапазоне условий (особенно в слабощелочных растворах). Осаждение в сильнощелочных средах преимущественно моногидрокальцита и магниезальных кальцитов в значительной степени связано с эффектом блокирования поверхности зародышей арагонита органическими примесями (Нечипоренко, Бондаренко, 1988).

3.5. Отдел 05D – карбонаты с дополнительными анионами и H_2O . Подотдел 05.DA – с катионами среднего размера. 05.DA.05 – группа гидромагнезита. Гидромагнезит $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Гидромагнезит относится имеет химическую формулу – $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Назван был так за содержание воды и сходство по составу с магнезитом MgCO_3 . Следует отметить, что гидромагнезит представляет собой

весьма специфический минеральный вид карбоната магния и встречается в природе в виде небольших иглоподобных кристаллов, корок, игольчатых или удлиненно-пластинчатых кристаллов.

Гидромагnezит был обнаружен нами в верхах разреза озера Долгое (впервые в осадках малых озёр Байкальского региона) и является сравнительно редким в природе минералом (Солотчина и др., 2017).

Большой интерес представляют встречающиеся в ряде озёр минералы осадочного генезиса, которые часто оказываются предшественниками магнезита $MgCO_3$.

Согласно данным М. Акао и других соавторов (Акао et al., 1974), описавших структуру гидромагнезита, её можно представить как псевдослоистую со слоями, ориентированными параллельно плоскости (100) (Нечипоренко, Бондаренко, 1988). Особенность этой структуры – наличие крупных полостей размером $4,6 \times 4,6 \times 4,1 \text{ \AA}$ (рисунок 3.14). Главные параметры структуры гидромагнезита приведены в таблице 3.6.

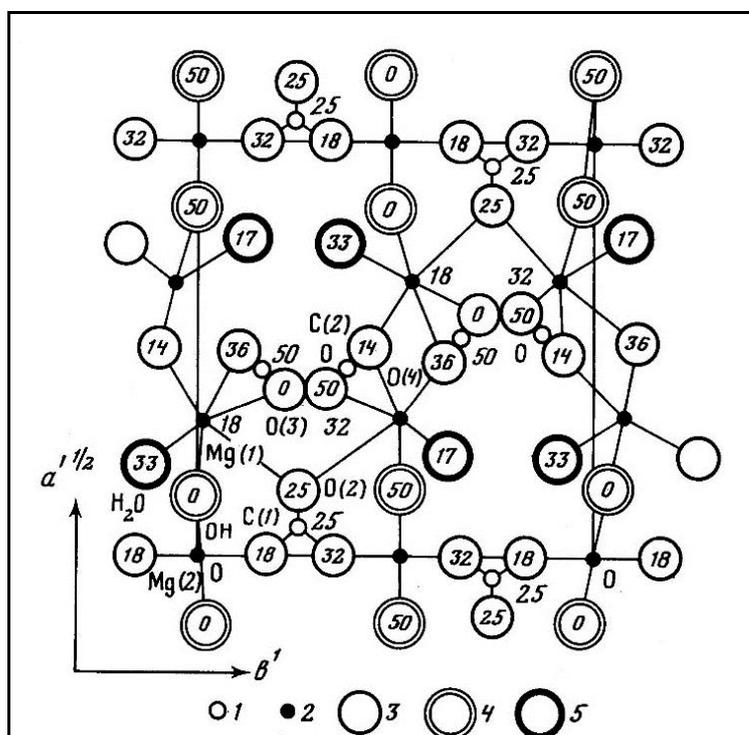


Рисунок 3.14. Структура гидромагнезита: 1 – C; 2 – Mg; 3 – O; 4 – OH; 5 – H₂O (Нечипоренко, Бондаренко, 1988).

Таблица 3.6. Главные параметры кристаллической решётки гидромагнезита (<https://catalogmineralov.ru/mineral/hydromagnesite.html>).

Пространственная группа: P 2(1)/c, Z = 2 Сингония: моноклинная
Параметры элементарной ячейки: a = 10.11Å, b = 8.94Å, c = 8.38Å β = 114.58°
Отношение: a:b:c = 1.131 : 1 : 0.937 Объём элементарной ячейки: V = 688.78 Å ³

3.5.1. Условия образования хемогенного гидромагнезита

Согласно экспериментальным данным Г.О. Нечипоренко и Г.П. Бондаренко (Нечипоренко, Бондаренко, 1988), были чётко определены параметры растворов, при которых начинается осаждение гидромагнезита:

1) высокая карбонатная щёлочность ($\text{HCO}_3^- \geq 49$ ммоль/л) и только после того, как из раствора удаляется почти весь Са;

2) pH ≈ 9;

3) повышенная температура (50-60°C). При нормальной температуре из водных минерализованных растворов вследствие гидрофильных особенностей магния всегда будут выпадать гидратированные разновидности гидромагнезита. Для удаления избыточной воды и восстановления структуры гидромагнезита требуется дополнительная энергия, которая создаётся повышением температуры.

Влияние примесей в морской воде на процесс образования гидрокарбонатов магния выражено слабее, чем на карбонаты кальция, что связано в основном с резким уменьшением концентраций примесей в растворах к началу осаждения минералов магния. Примеси меди в органической и неорганической формах замедляют осаждение гидромагнезита, так как создаются кинетические задержки его роста при взаимодействии растворённых комплексов меди с растущей поверхностью кристаллов.

3.6. Отдел 05С – карбонаты без дополнительных анионов с Н₂О. Подотдел 05.СВ – с крупными катионами (щелочные и щелочно-земельные карбонаты). 05.СВ.10 – группа моногидрокальцита-икаита. Моногидрокальцит CaCO₃•Н₂О

Моногидрокальцит (сокращённое название МНС) представляет собой водную форму карбоната кальция - CaCO₃•Н₂О. Моногидрокальцит не является обычным породообразующим минералом, но часто ассоциируется с другими минералами карбоната кальция и магния, такими как кальцит, Mg-кальциты, арагонит. Х. Эффенбергер (Effenberger, 1981) определил структуру синтетического МНС как представлено в таблице 3.7., рисунок 3.15.

Таблица 3.7. Главные параметры кристаллической решётки моногидрокальцита (Effenberger, 1981).

Пространственная группа: $P3_1 12$, $Z = 3$
Сингония: ромбоэдрическая (тригональная)
Параметры элементарной ячейки: $a = 6,093 \text{ \AA}$, $c = 7,545 \text{ \AA}$ $a^* = 10,554 \text{ \AA}$, $c^* = 7,545 \text{ \AA}$
Отношение: $a : c = 1 : 0,715$
Объём элементарной ячейки: $V = 727.82 \text{ \AA}^3$

Примечание: параметры со звёздочкой* - это параметры элементарной ячейки, уточнённые И.П. Свейнсоном (Swainson, 2008) с использованием природных образцов из озёр Батлер и Феллмонгери.

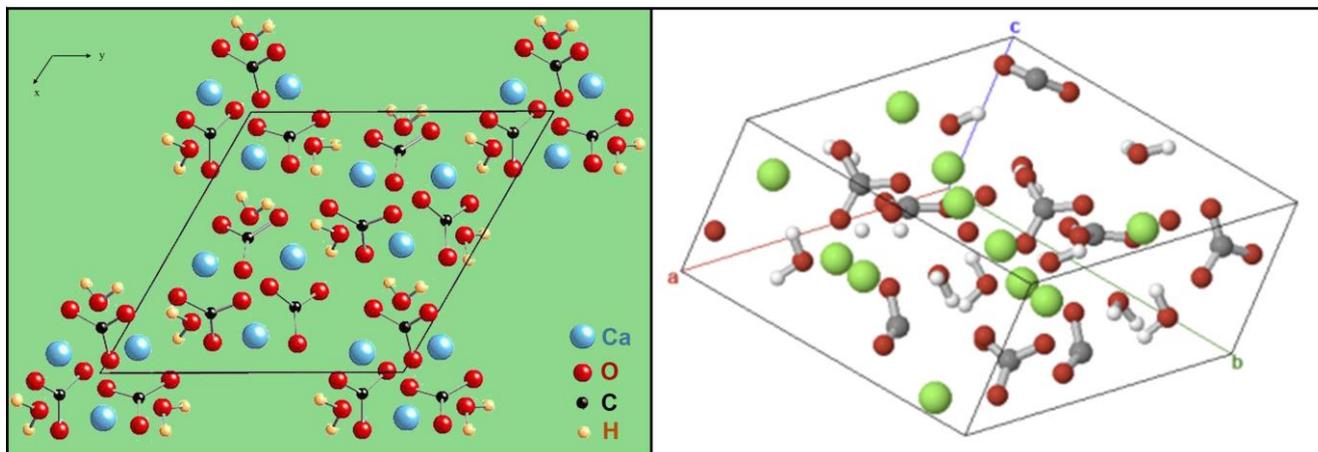
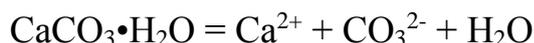


Рисунок 3.15. Схематическое изображение структуры моногидрокальцита в проекции на плоскость (100) и пространственная модель (<https://wiki5.ru/wiki/Monohydrocalcite>, <https://www.mindat.org/min-2758.html>).

МНС – редкий минерал в геологических условиях. Чаще всего его находят в солёных озёрах. Впервые он был обнаружен в карбонатных отложениях в прибрежной зоне озера Иссык-Куль в Киргизии Д.Г. Сапожниковым и А.И. Цветковым (Сапожников, Цветков, 1959) (Fukushi et al., 2011). Он также был обнаружен в прибрежных камнях озёр Феллмонгери и Батлер в Южной Австралии (Taylor, 1975), в поверхностных отложениях озера Уолтер в Неваде (Bishoff et al., 1991; Venson et al., 1991), в озере Восточный Бассейн на юге Австралии (Last, 1992) и в озере Цаган-Тырм в западном Прибайкалье (Solotchina et al., 2008). Температура воды в этих озёрах колеблется от 0 до 25°C, и поэтому не являются важным фактором для формирования МНС (Taylor, 1975).

В экспериментах получены две морфологические разности моногидрокарбоната: кристаллы и сферолиты (Нечипоренко, Бондаренко, 1988).

Реакцию растворения МНС можно записать так (Fukushi et al., 2011):



Соответствующее уравнение действия масс имеет следующий вид:

$$K_{\text{МНС}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}, \text{ где}$$

$K_{\text{МНС}}$ – обозначает произведение растворимости, $a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{CO}_3^{2-}}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активности катиона Ca, карбонат-иона, воды соответственно.

Активности чистых твёрдых веществ и воды приняты равными 1 по соглашению. Активности растворенных веществ связаны с концентрацией в растворе (измеряемой в моль/л) через коэффициенты активности. Существуют два расчёта растворимости МНС, один был проведён Х. Халлом и А.Г. Тернбуллом (Hull et al., 1973), второй – Д. Кралем и Л. Бречевичем (Kralj et al., 1995).

Х. Халл и А.Г. Тернбулл измерили растворимость МНС в воде под действием CO_2 давление 1 атм при 25°C. Они использовали природный МНС, полученный из прибрежных камней на озере Феллмонгери, Южной Австралии. Они оценили активности Ca^{2+} и CO_3^{2-} из измеренной концентрации Ca и pH в равновесии с МНС и вычислили растворимость МНС, равную $10^{-7,6 \pm 0,03}$.

Краль и Бречевич измерили растворимость синтетического МНС между 15 и 50°C. Авторы оценили активности Ca^{2+} и CO_3^{2-} из измеренной рН закрытой системы и затем вычислили растворимость МНС как функцию от температуры. Растворимость снижается с увеличением температуры и при 25°C становится в три раза выше, чем значение, измеренное Х. Халлом и А.Г. Тернбуллом.

3.6.1. Условия образования хемогенного моногидрокальцита

Состав вод озёр Фелмонгери и Батлер в Южной Австралии, где был обнаружен МНС, совершенно различный (Нечипоренко, Бондаренко, 1988). Первое относится к числу пресноводных озёр, а второе к засоленным. Отношение Mg/Ca в них соответственно составляет 3,5 и > 10 . В обоих озёрах отмечается ассоциация моногидрокальцита с сине-зелёными водорослями. При этом, опираясь на данные изотопного анализа, Дж.Ф. Тейлор (Taylor, 1975) утверждал, что моногидрокальцит из оз. Фелмонгери не является продуктом жизнедеятельности водорослей, а выпадает из воды озера. Такая тесная пространственная связь водорослей с МНС объясняется благоприятными условиями образования минерала, которые создаются за счёт увеличения рН и концентрации CO_2 в процессе жизнедеятельности водорослей. Осаждение моногидрокальцита из природных морских вод показало, что он образуется при высоких пересыщениях раствора по карбонату кальция (Нечипоренко, Бондаренко, 1988). Дж.М. Барон и М. Песню (Baron et al., 1956) также предположили влияние не только карбонатной щёлочности, но и Mg в растворе.

В опытах П.Дж. Малона и К.М. Това (Malone et al., 1970) моногидрокальцит осаждался в растворах отфильтрованной морской воды, где шло бактериальное разложение органического вещества в частично анаэробных условиях. Авторы связали появление минерала с изменением химических условий в растворах (за счёт реализации CO_2 и CH_4 при разложении органического вещества). Интересно, что моногидрокальцит из таких растворов осаждался в форме сферолитов коричневого цвета.

Таким образом, экспериментальные работы подтверждают влияние биогенных процессов на образование моногидрокарбоната.

Присутствие моногидрокарбоната в озёрных осадках служит косвенным подтверждением активизации процессов фотосинтеза водной растительности и накопления примесей, необходимых для формирования и сохранения этого минерала. Как правило, моногидрокарбонат присутствует в верхних слоях озёрных осадков, но иногда он сохраняется и до значительных глубин (Солотчина и др., 2015).

Минерал крайне неустойчив и легко переходит в кальцит и арагонит (Marshner, 1969). По данным Х. Халла и А.Г. Тернбулла (Hull, et al., 1973), присутствие в растворах Mg и полифосфатов задерживает переход моногидрокарбоната в более стабильные формы (кальцит, арагонит). В то же время на воздухе в сухом виде минерал может сохраняться до 10 лет (Сапожников и др., 1959).

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

Согласно экспериментальным данным по карбонатообразованию был установлен диапазон условий, в которых могут осаждаться как широко распространённые карбонаты – арагонит, кальцит, Mg-карбонаты разного состава, доломиты, так и редкие – моногидрокарбонат, гидромагнезит. Кинетика осаждения карбонатов кальция и магния, минеральный состав определяются величиной Mg/Ca отношения и содержанием CO_3^{2-} , находящихся в прямой зависимости от солёности, pH и общей карбонатной щёлочности ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$).

Металлы Cu, Zn, Pb в неорганической и органической формах задерживают процесс осаждения карбонатов кальция и магния.

Содержание Mg в карбонатах, упорядоченность их структуры, а также степень однородности состава карбонатного осадка находятся в прямой зависимости от скорости кристаллизации этих минералов, определяемой общей концентрацией карбонатных ионов и присутствием примесей в форме

органических и неорганических соединений.

Увеличение солёности уменьшает энергию гидратации Mg^{2+} , что облегчает включение ионов Mg в карбонатный минерал. Высокая концентрация ионов Mg^{2+} и стабильное пресыщение воды приводит к увеличению Mg/Ca отношения и осаждению более магнезиальных карбонатов.

Образование в поверхностных условиях вместо стабильного кальцита метастабильных фаз арагонита, а также моногидрокальцита и гидромагнезита обусловлено высокой концентрацией Mg в растворе. Образование Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов зависит также от величины Mg/Ca отношения.

Присутствие в любом растворе $MgSO_4$ приводит к растворению доломита и при содержании $MgSO_4 > 0,2-0,25$ масс. % доломит не может образовываться, образуются Mg-кальциты с содержанием до 27 мол. % $MgCO_3$. Однако в ряде экспериментов удалось получить Ca-избыточный доломит в растворе с $MgSO_4$, но при высокой солёности (694,6 г/л). Почти все эти эксперименты проводились при высоких концентрациях Na_2CO_3 или $NaHCO_3$, что подчёркивает важную роль карбонатной щёлочности ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$) при хемогенном осаждении Ca-Mg-карбонатов.

Перечисленные выше факторы хемогенного карбонатообразования в природных условиях благоприятны для специфических эвапоритовых обстановок малых солёных внутриконтинентальных озёр.

ГЛАВА 4. МИНЕРАЛОГИЯ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ СОЛЁНЫХ ОЗЁР ЗАБАЙКАЛЬЯ

4.1. Основные принципы выбора малых солёных озёр Забайкалья в качестве объектов исследования

В Забайкалье широко распространены озёра с минерализацией более 1 г/л. Согласно классификации А.М. Овчинникова (Овчинников, 1947) их называют минеральными или солёными озёрами. Озёра объединяются в группы, которые, в свою очередь, образуют озёрные системы. Представленные в работе озёра находятся в четырёх группах (Алгинская, Белоозёрская, Гусиноозёрская, Еравнинская), принадлежащие двум основным озёрным системам (Баргузинская, Еравнинско-Гусиноозёрская) (рисунок 4.1).

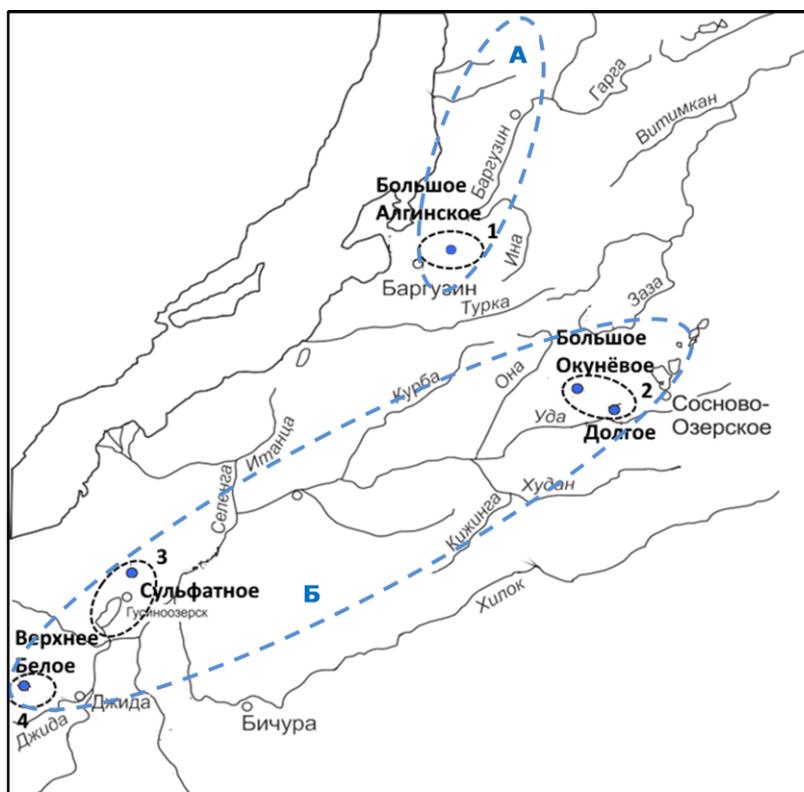


Рисунок 4.1. Схема размещения малых солёных озёр Забайкалья по группам и озёрным системам: А – Баргузинская система малых озёр, Б – Еравнинско-Гусиноозёрская система малых озёр; 1 – Алгинская группа, 2 – Еравнинская группа, 3 – Гусиноозёрская группа, 4 – Белоозёрская группа (Скляр и др., 2011, Плюснин и др., 2020).

Водно-солевое питание озёра получают в основном за счёт атмосферных осадков, а также за счёт разгрузки подземных вод. Различные комбинации главных анионов (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^-) с главными катионами (Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+) формируют три основных типа солоноватых и солёных озёрных вод: карбонатные, сульфатные и хлоридные (Валяшко, 1939). А с учётом некоторых геохимических параметров, таких как pH, солёность и карбонатная щёлочность, С.Л. Шварцев выделяет три геохимических типа озёр: содовые, сульфатные и хлоридные (Шварцев и др., 2014).

На рисунке 4.2 приведена диаграмма анионно-катионного состава воды исследованных автором малых солёных озёр Забайкалья. Главными анионами является HCO_3^- и SO_4^{2-} , а катионом – Na^+ . По этим параметрам озёра были объединены в две группы: I – группа содовых озёр, II – группа сульфатных озёр.

В группу содовых озёр входят Верхнее Белое, Долгое и Большое Окунёвое. Концентрации в них основного HCO_3^- аниона составляют 54, 94 и 96 мг-экв % соответственно. В водах оз. Верхнее Белое отмечается также присутствие 27 мг-экв % SO_4^{2-} аниона и 17 мг-экв % аниона Cl^- . Концентрации главного катиона Na^+ составляют соответственно 99, 74 и 68 мг-экв %. В озёрах Долгое и Большое Окунёвое присутствуют также 25 и 29 мг-экв % катиона Mg^{2+} .

Озёра Большое Алгинское и Сульфатное относятся к сульфатной группе озёр. Концентрации главного аниона SO_4^{2-} здесь составляют 84 и 52 мг-экв %. В водах оз. Сульфатное содержится 34 мг-экв % Cl^- . В обоих озёрах также присутствует и HCO_3^- анион, 16 и 14 мг-экв % соответственно. Na^+ является основным катионом, его содержания составляют 99 и 83 мг-экв %. Для оз. Сульфатное отмечается 16 мг-экв % катиона Mg^{2+} .

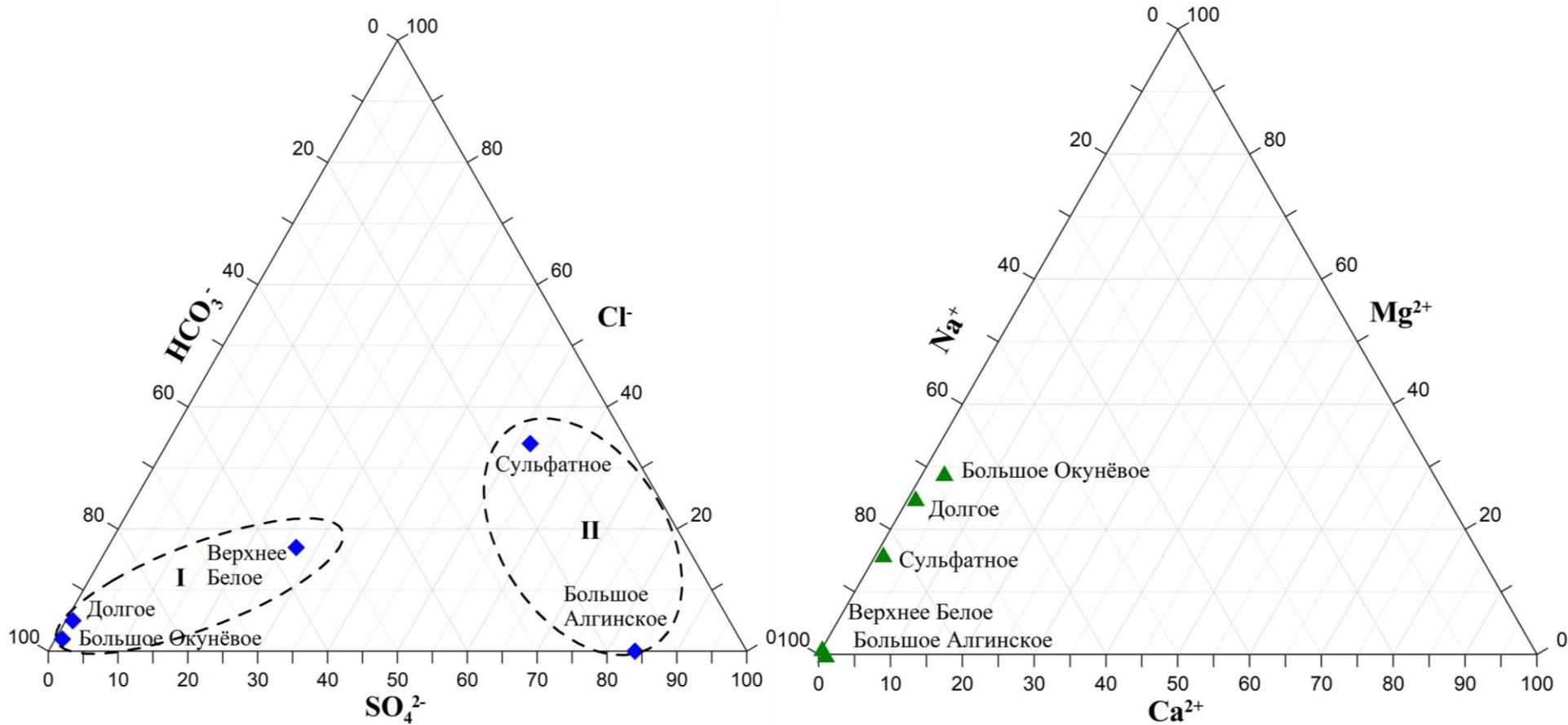


Рисунок 4.2. Диаграмма анионного и катионного состава воды малых солёных озёр Забайкалья. Область I объединяет группу содовых озёр, II – группу сульфатных озёр (пунктирная линия).

4.2. Группа содовых озёр: Верхнее Белое, Долгое, Большое Окунёвое

В группу содовых озёр объединены озёра Баргузинской и Еравнинско-Гусиноозёрской систем малых озёр с преимущественно HCO_3^-/Na типом вод: озеро Верхнее Белое, расположенное в Джидинской котловине Белоозёрской группы минеральных озёр и Еравнинские озёра Долгое и Большое Окунёвое (рисунок 4.3).

Координаты озера Верхнее Белое: $50^{\circ}37'98''$ N, $105^{\circ}44'54''$ E, высота над уровнем моря 606 м (рисунок 4.3).

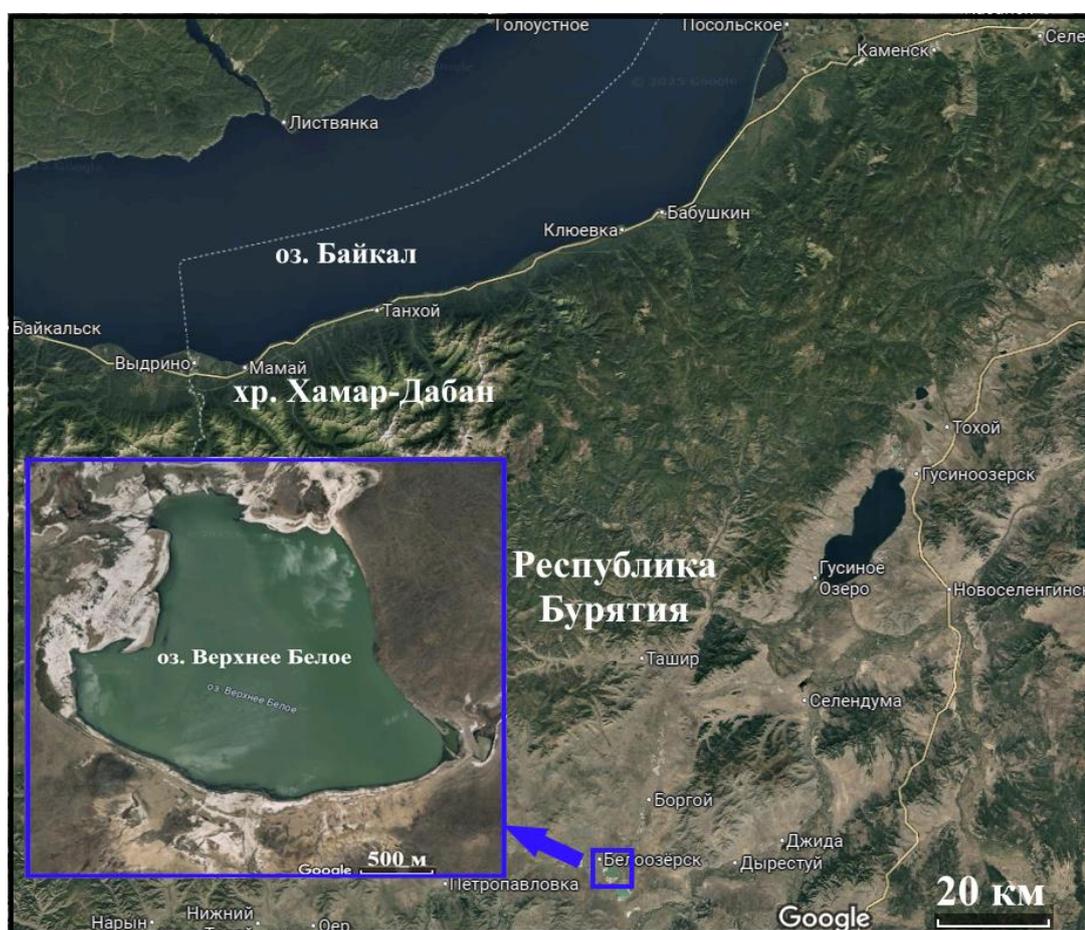


Рисунок 4.3. Местоположение содового озера Верхнее Белое, Забайкалье, Республика Бурятия (космоснимок Google Earth).

Площадь водного зеркала составляет 3-4,5 км², средняя глубина 0,85 м, максимальная – 2,7 м. Озеро бессточное и характеризуется смешанным типом водно-минерального питания, которое происходит как за счёт атмосферных осадков, вымывающих соли из почв и горных пород водосбора, так и за счёт

родников и ручья Холой, впадающего в него с севера (Солотчина и др., 2012). Озеро Долгое имеет координаты 52°32'32" N, 111°19'35" E, а в 2 км юго-западнее находится озеро Большое Окунёвое (рисунок 4.4).

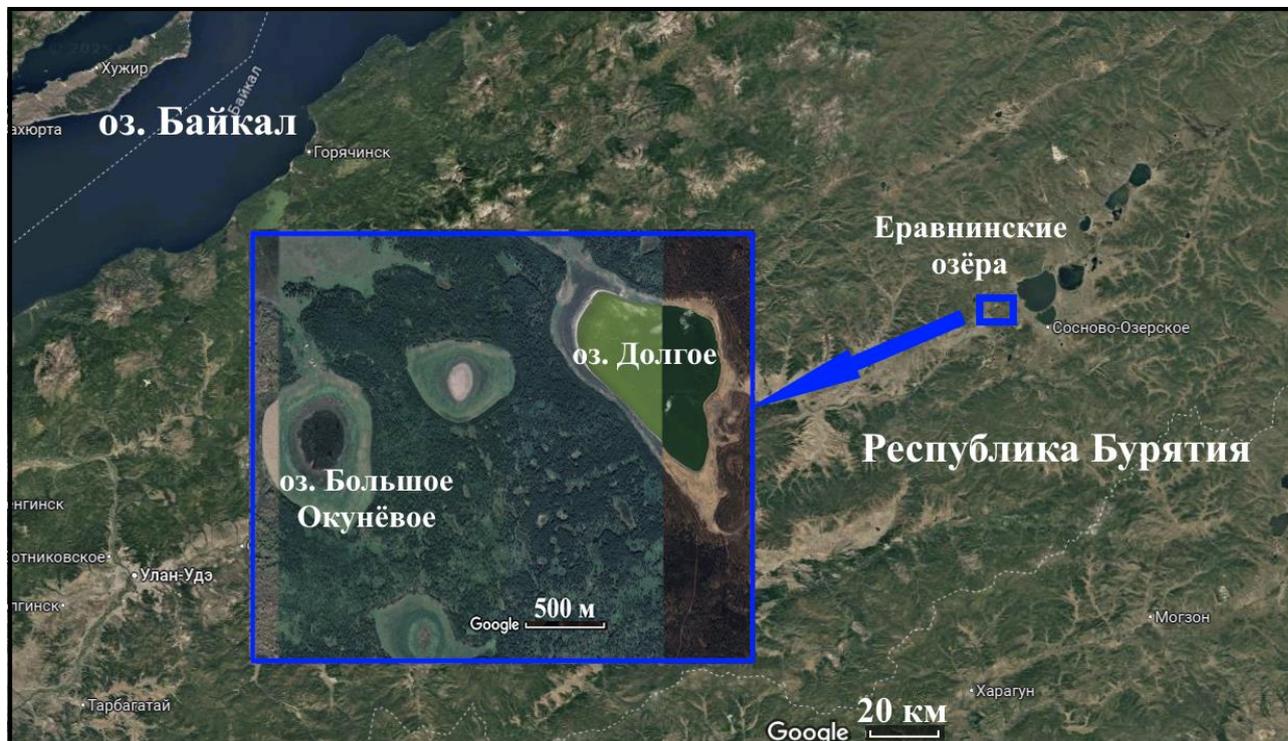


Рисунок 4.4. Местоположение содовых озёр Долгое и Большое Окунёвое, Забайкалье, Республика Бурятия (космоснимок Google Earth).

Глубина воды в точке отбора керна озера Долгое составляет 4,4 м, площадь озера $\sim 1 \text{ км}^2$ (Солотчина и др., 2017; Даниленко и др., 2015). Озёра закрытые и получают водно-солевое питание в основном за счёт атмосферных осадков, временных сезонных водотоков и таяния сезонной мерзлоты.

Воды озера Верхнее Белое являются повышено-солёными и имеют $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3/\text{Na}$ тип, их минерализация варьирует от 16 г/л летом до 22 г/л зимой, значения рН изменяются от 9,6 до 9,8 соответственно. Воды озёр Долгое и Большое Окунёвое относятся к HCO_3/Na типу и имеют различную минерализацию – 4,5-5 г/л и $\sim 1,0$ г/л соответственно. Ионный состав содовых озёр представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Состав воды озёр Верхнее Белое, Долгое и Большое Окунёвое.

Озеро	Сезон	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	PO ₄ ³⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Верхнее Белое	Лето	9,6	6222	1201	3355	11,60	29,25	9,91	5087	4,00	32,10
	Зима	9,8	10626	1826	3100	21,20	12,24	12,13	6580	31,80	43,17
Долгое		9,53	3172	95	30	1,42	0,42	33,14	950	11,2	167,1
Большое Окунёвое		9,93	710	20,52	8,3	1,81	0,71	15,3	187,86	9,3	41,9

Аналитик: Склярова О.А. (АЦ Института геохимии СО РАН, г. Иркутск)

По данным рентгенофазового анализа в осадках озера Верхнее Белое доминируют терригенные минералы: кварц, плагиоклаз и калиевый полевой шпат. Слоистые силикаты представлены каолинитом, хлоритом, мусковитом, иллит-сметитом и довольно высоким содержанием смектита с примесью иллит-сметита. (рисунок 4.5).

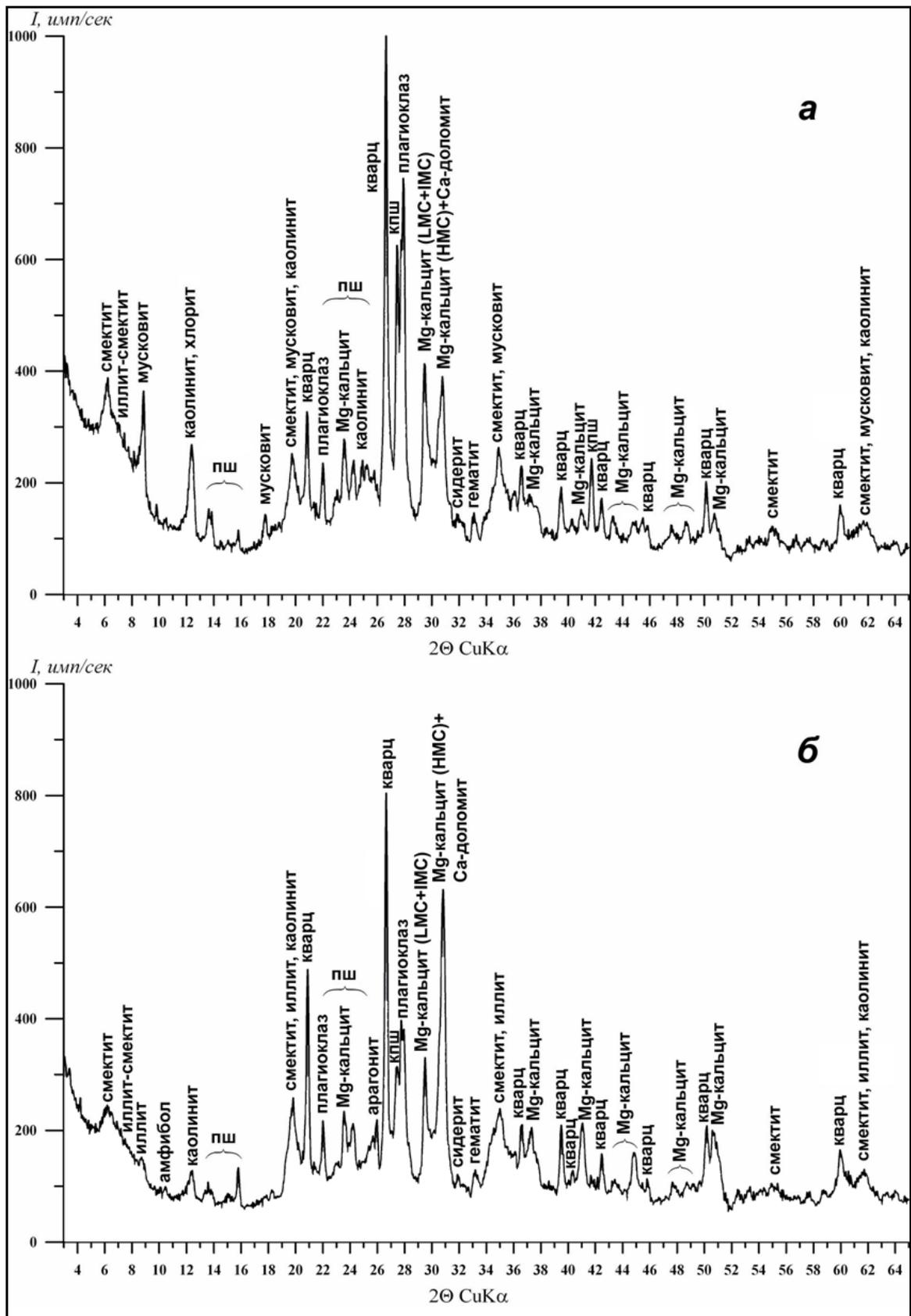


Рисунок 4.5. Дифрактограммы образцов из верхнего (а) и нижнего (б) горизонтов осадочного разреза содового озера Верхнее Белое. Наблюдаются различия в минеральном составе отложений (терригенных, глинистых и карбонатных минералов). LMC – низко-Mg-кальцит, IMC – промежуточный Mg-кальцит, HMC – высоко-Mg-кальцит.

В отложениях озёр Долгое и Большое Окунёвое также преобладают терригенные - минералы кварц, плагиоклаз и присутствует большое количество смектита. В небольшом количестве отмечаются хлорит и иллит (рисунок 4.6, 4.7). В верхней части разреза озера Долгое присутствует органическое вещество (ОВ) (рисунок 4.6 а).

Карбонаты донных отложений содовых озёр составляют 4-25 мас. % от минерального состава осадков и представлены в основном минералами кальцит-доломитового ряда, в озере Верхнее Белое также присутствует арагонит, в озере Долгое – гидромагнезит (рисунок 4.6 а).

В осадочном разрезе озера Верхнее Белое верхний и нижний горизонты на глубине 22 см различаются по цвету осадков, плотности, водонасыщенности и присутствию детрита (Солотчина и др., 2012) (рисунок 4.8). Однако результаты химического анализа образцов из разных горизонтов не показали каких-либо значительных отличий между ними (Приложение 1). Отмечается повышенное содержание SiO_2 и Al_2O_3 в нижней части разреза. В кровле и подошве разреза наблюдается пониженное содержание MgO , CaO и CO_2 , что предполагает изменения в карбонатной составляющей осадка.

Напротив, результаты химического анализа осадков озера Долгое показали значительный контраст между верхней и нижней частями разреза по содержаниям Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и TiO_2 , в то время как изменения в содержании SiO_2 и CaO невелики (Приложение 2). Химический состав образцов хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа, которые свидетельствуют о повышенном содержании в подошве разреза терригенных минералов – смектита и полевых шпатов (рисунок 4.6 б).

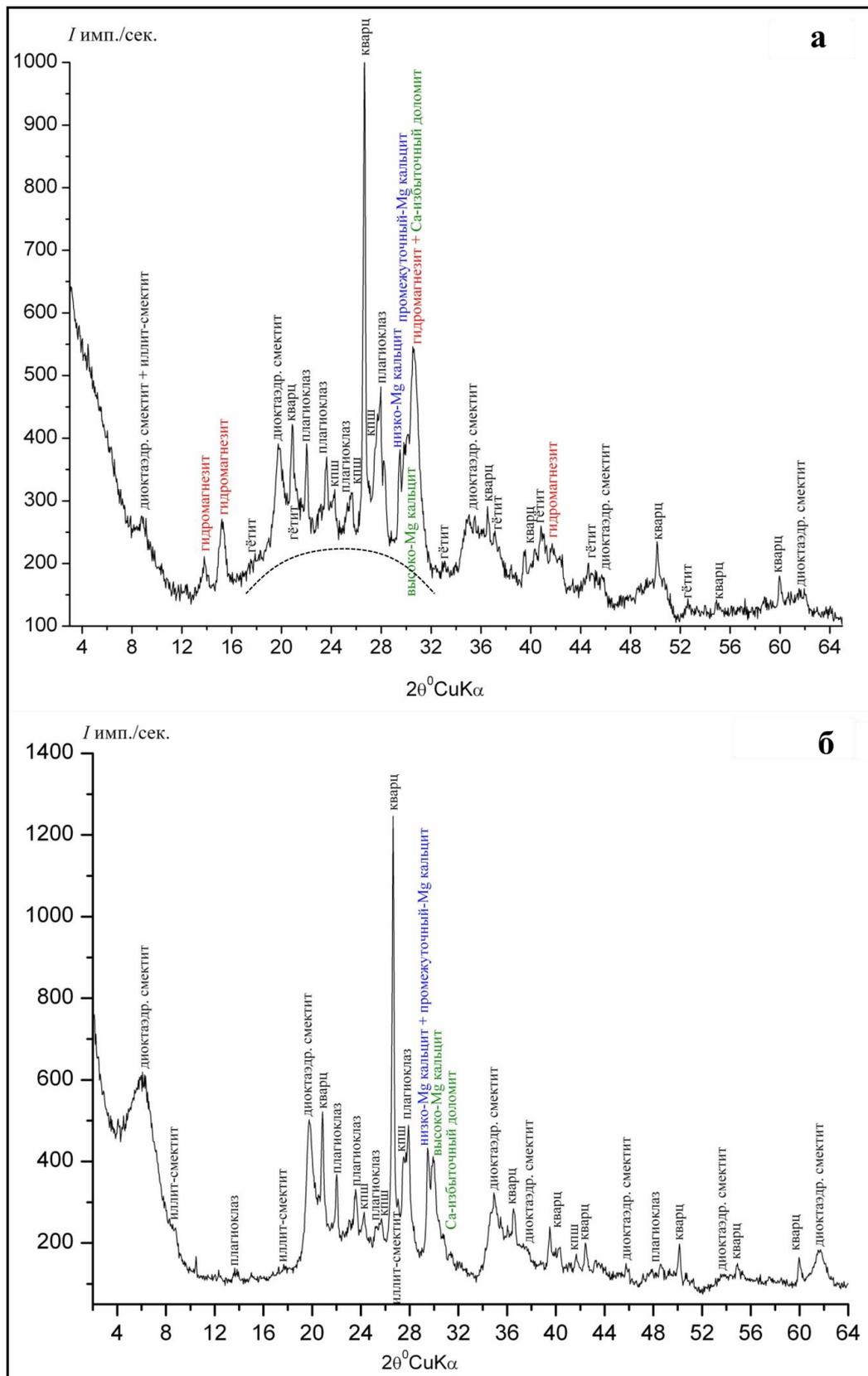


Рисунок 4.6. Дифрактограммы образцов из верхнего (а) и нижнего (б) горизонтов осадочного разреза содового озёра Долгое. Наблюдаются различия в минеральном составе отложений (терригенных, глинистых и карбонатных минералов). Гало в области углов $18-32^{\circ} 2\theta$ (пунктирная линия) свидетельствует о присутствии в верхах разреза озера Долгое рентгеноаморфной компоненты (ОВ).

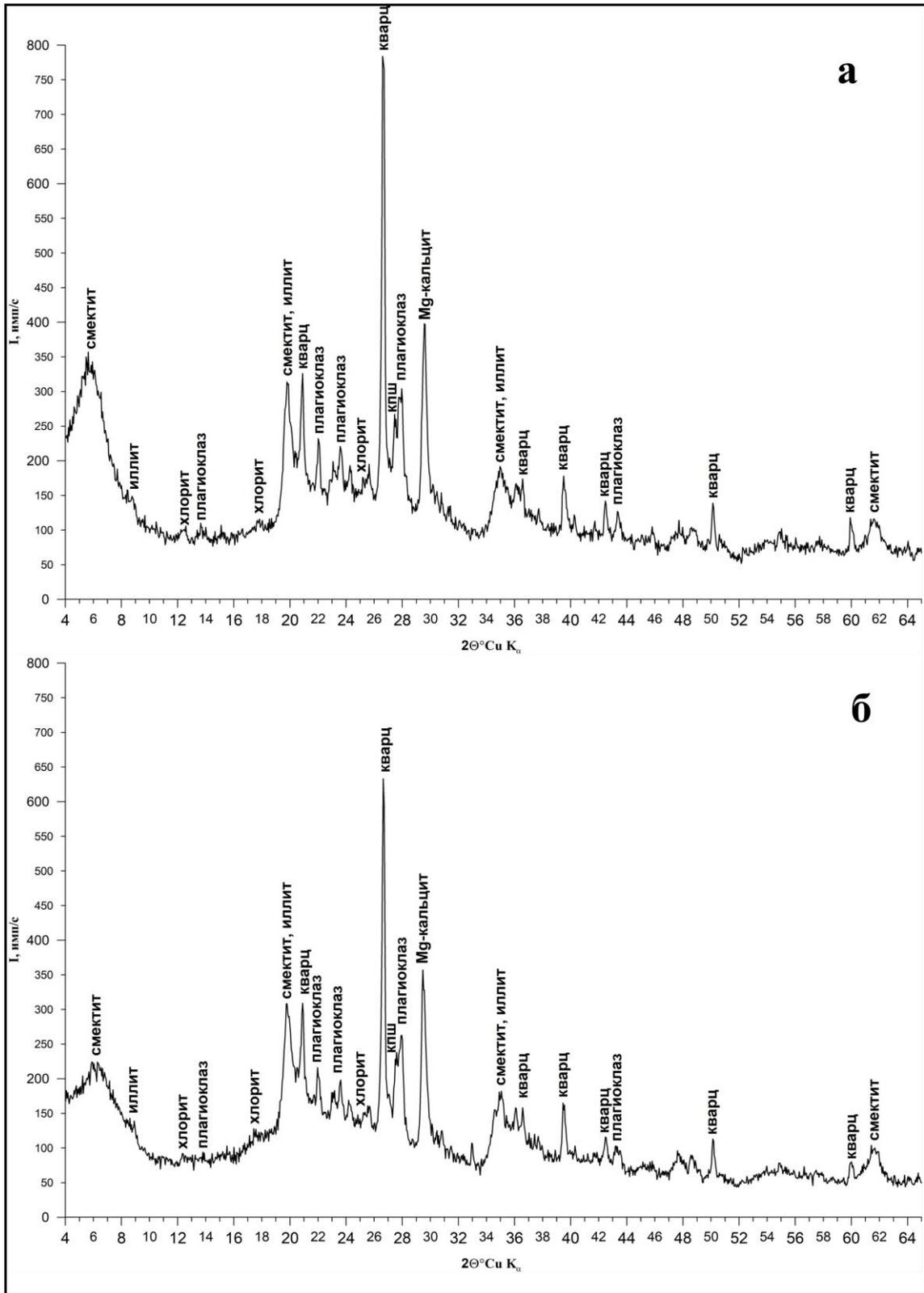
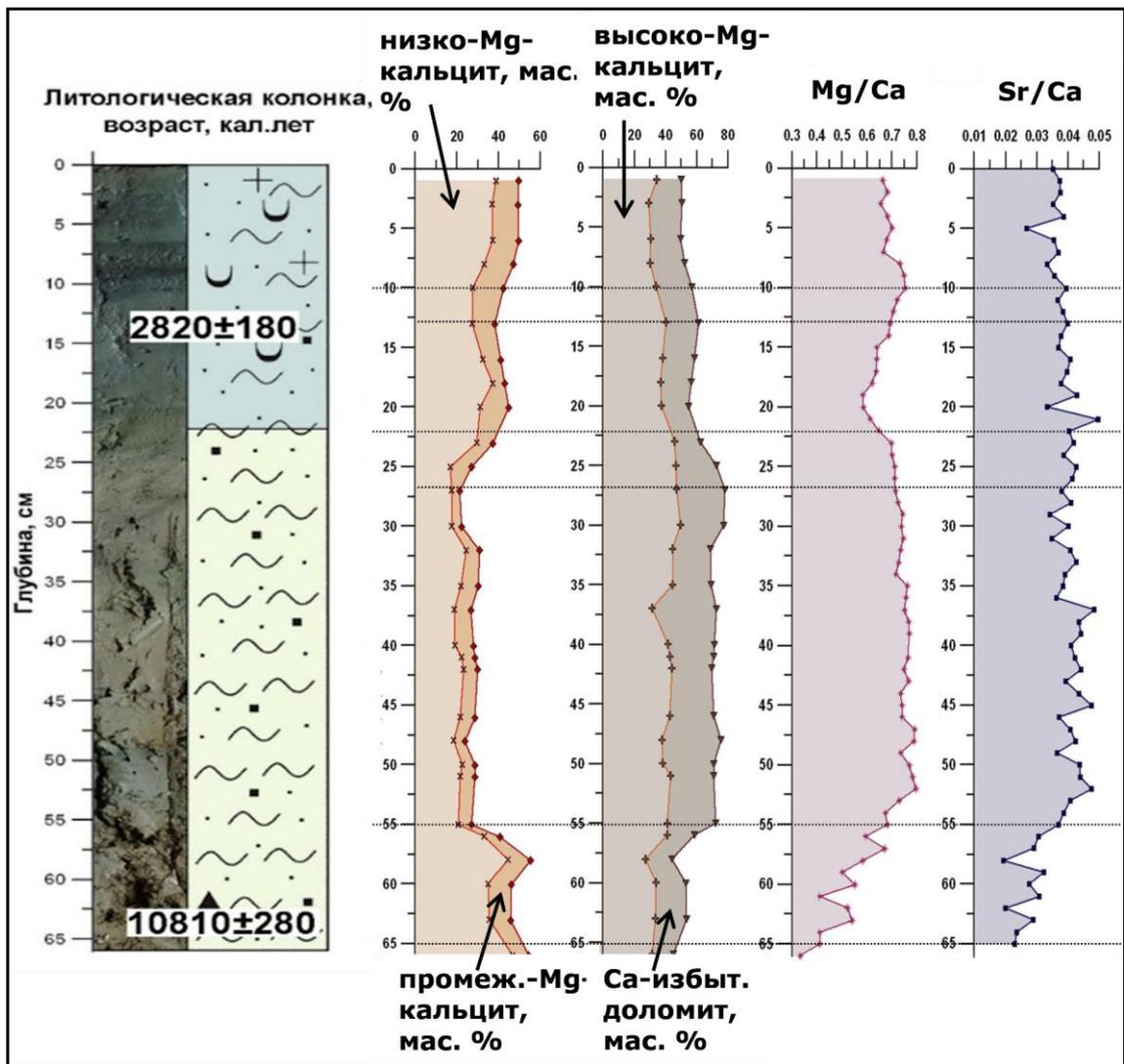


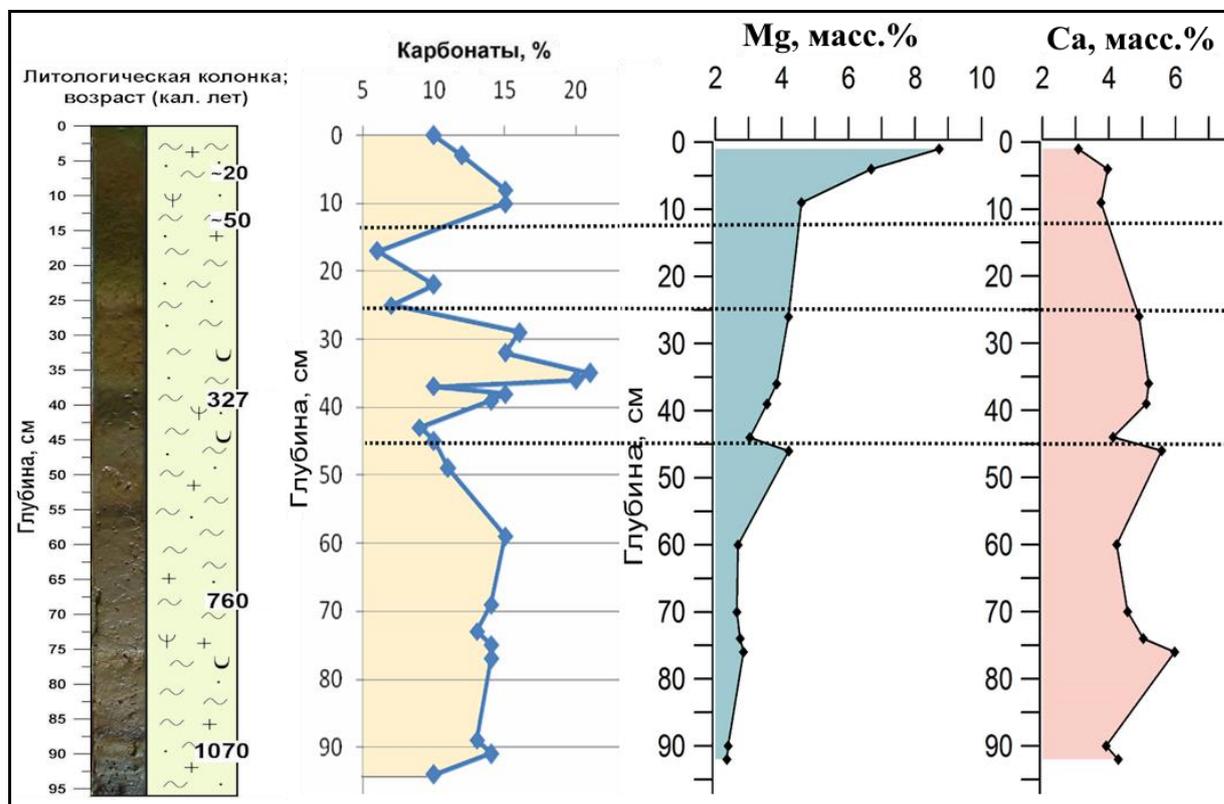
Рисунок 4.7. Дифрактограммы образцов из верхнего (а) и нижнего (б) горизонтов осадочного разреза содового озера Большое Окунёвое. Наблюдаются изменения содержания терригенных, глинистых и карбонатных минералов в отложениях с глубиной.



1 - пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки

Рисунок 4.8. Литологическая колонка голоценового осадочного разреза, результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования, распределение карбонатных минералов, отношения Mg/Ca и Sr/Ca в осадках содового озера Верхнее Белое.

Значительные различия содержания MgO в кровле и подошве разреза с учётом небольших изменений содержания CaO, предполагают изменения в карбонатной составляющей осадка, обусловленные присутствием в верхах разреза гидромагнезита (рисунок 4.9).



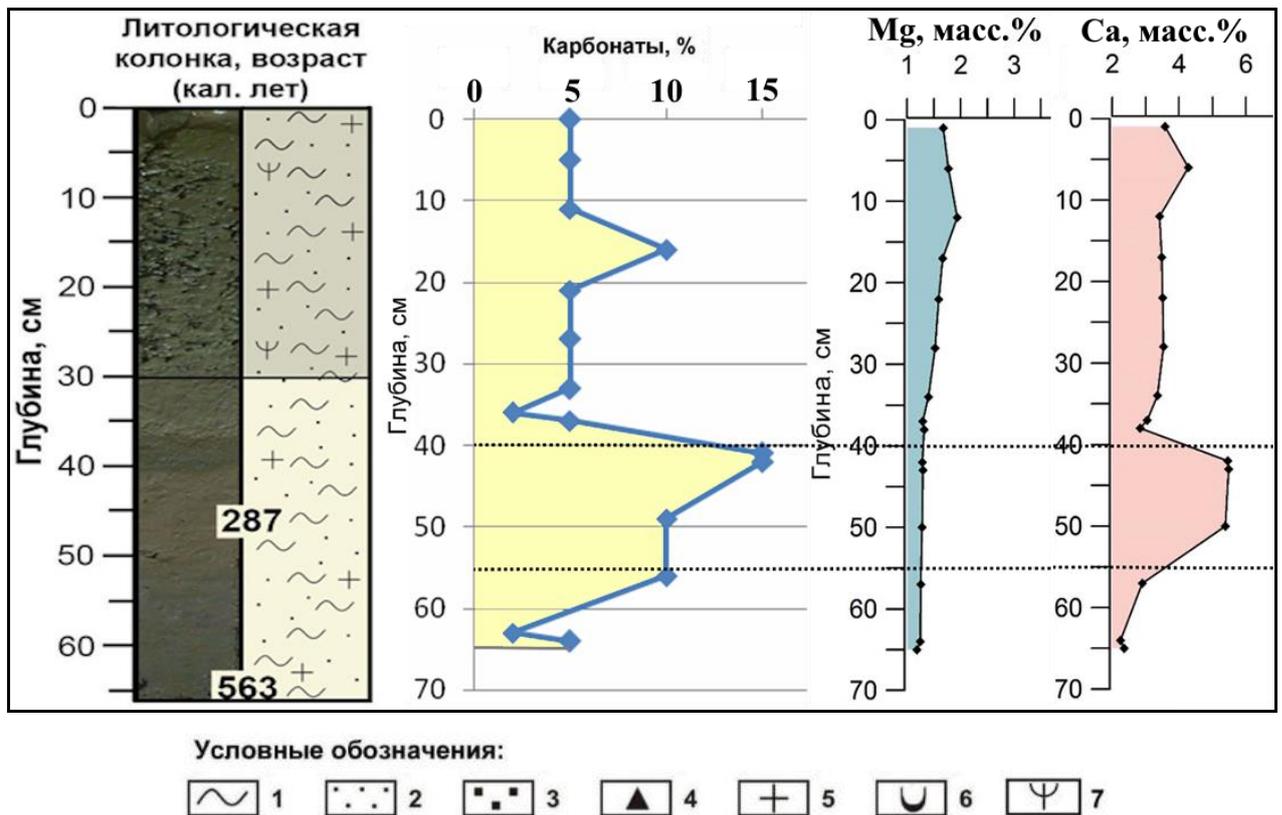
Условные обозначения:



1 - пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки

Рисунок 4.9. Литонологическая колонка голоценового осадочного разреза, результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования, распределения карбонатов, Mg и Ca в осадках содового озера Долгое.

В Приложении 3 приведены результаты химического анализа отложений озера Большое Окунёвое. Происходит резкое снижение концентрации SiO_2 в образцах на глубине 30-40 см. Более высокие концентрации CaO на глубине 40-50 см коррелируют с повышением содержания карбонатов в образцах. Кроме того, на глубине 63 см отмечается локальное повышение концентраций Fe_2O_3 (рисунок 4.10).



1 - пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки

Рисунок 4.10. Литологическая колонка голоценового осадочного разреза, результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования, распределения карбонатов, Mg и Ca в осадках содового озера Большое Окунёвое.

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии, позволили определить общее содержание карбонатов в осадочных отложениях. Так, доля карбонатов в большинстве образцов осадочной толщи озера Верхнее Белое составляет ~20 мас. %, максимальное содержание (~25 мас. %) наблюдается в средней части разреза, минимальное (~15 мас. %) – в подошве и кровле (рисунок 4.8, 4.11 а). Аналогичная тенденция в распределении карбонатов прослеживается и в осадочном разрезе озера Долгое. В верхней и нижней частях осадочной толщи содержание минимальное ~10 мас. %, максимальное в средней части разреза ~25 мас. %. (рисунок 4.9, 4.11 б). В отложениях озера Большое Окунёвое максимальное содержание карбонатов отмечается на глубине 15 и 45 см – 8 и 15 мас. % соответственно, минимальное – также отмечается в подошве и кровле разреза и составляет ~4 мас. % (рисунок 4.10; Приложение 4).

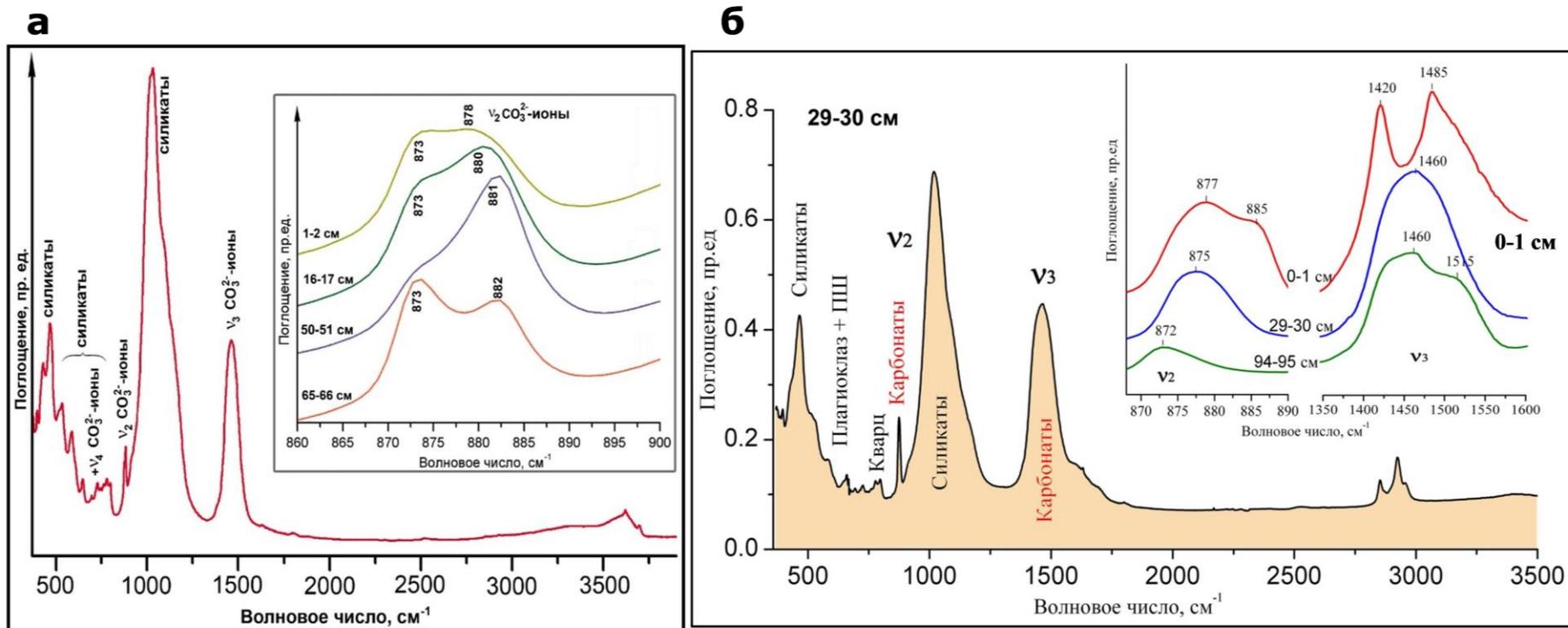


Рисунок 4.11. Обзорные ИК-спектры образцов донных осадков: (а) – озера Верхнее Белое (глубина 50-51 см), (б) – озера Долгое. Отмечены полосы поглощения ν_2 , ν_3 и ν_4 (CO_3^{2-})-ионов. На врезках показаны конфигурации полос поглощения ν_2 и ν_3 (CO_3^{2-})-ионов аутигенных карбонатных минералов кальцит-доломитового ряда в образцах с разной глубины (на врезке (б) красным цветом – с глубины 0-1 см). Конфигурации полос и различные частотные положения их компонентов свидетельствуют о присутствии в образцах карбонатов различного состава. В образце 0-1 см основные полосы принадлежат гидромагнезиту.

На ИК-спектрах образцов донных отложений на полосу поглощения ν_4 $(\text{CO}_3)^{2-}$ -иона накладываются полосы поглощения полевых шпатов, которых в осадках довольно много (20-30 мас. %). Поэтому эту полосу нельзя в полной мере использовать в качестве диагностической для карбонатных минералов. Однако полосы поглощения ν_2 и ν_3 также реагируют на изменения в составе карбонатов. Соотношение интенсивностей компонентов полосы ν_2 служит мерой относительного содержания в образце той или иной карбонатной фазы. Наблюдается чётко выраженное расщепление полосы ν_2 , что указывает на присутствие в образцах как низко-Mg-кальцитов (872, 873 cm^{-1}), так и высоко-Mg-кальцитов (877 cm^{-1}) (рисунок 4.11 врезка а и б). Также, в образце 0-1 см отложений озера Долгое отчётливо наблюдаются полосы ν_2 (885 cm^{-1}) и сильные полосы ν_3 (1420 и 1485 cm^{-1}), принадлежащие гидромагнезиту (Chukanov, 2014) (рисунок 4.11 врезка б). Однако, необходимо отметить, что определение Ca-избыточных доломитов методом ИК-спектроскопии затруднительно из-за близкого состава с высоко-Mg-кальцитами. Поэтому однозначно интерпретировать принадлежность высокочастотного компонента полосы поглощения ν_2 (880-882 cm^{-1}) невозможно без данных моделирования XRD спектров, особенно если в осадках ожидается одновременное присутствие всех перечисленных карбонатов.

Моделирование XRD профилей аутигенных карбонатов осадков озера Верхнее Белое показало, что в образцах присутствуют до 6 карбонатных фаз, в основном представленные минералами кальцит-доломитового ряда (рисунок 4.12, 4.13 а). Вдоль линии вертикального профиля наблюдаются заметные изменения в количественном соотношении между Mg-кальцитами разной степени магниальности и Ca-избыточными доломитами. Также в ряде образцов на глубине 22-55 см был обнаружен в следовых количествах арагонит, диагностированный по основному пику в области углов $2\theta^{\circ}\text{CuK}\alpha \sim 26.2$ ($d_{111} = 3,40\text{\AA}$), который на дифрактограммах имеет слабую интенсивность (рис 4.5 б).

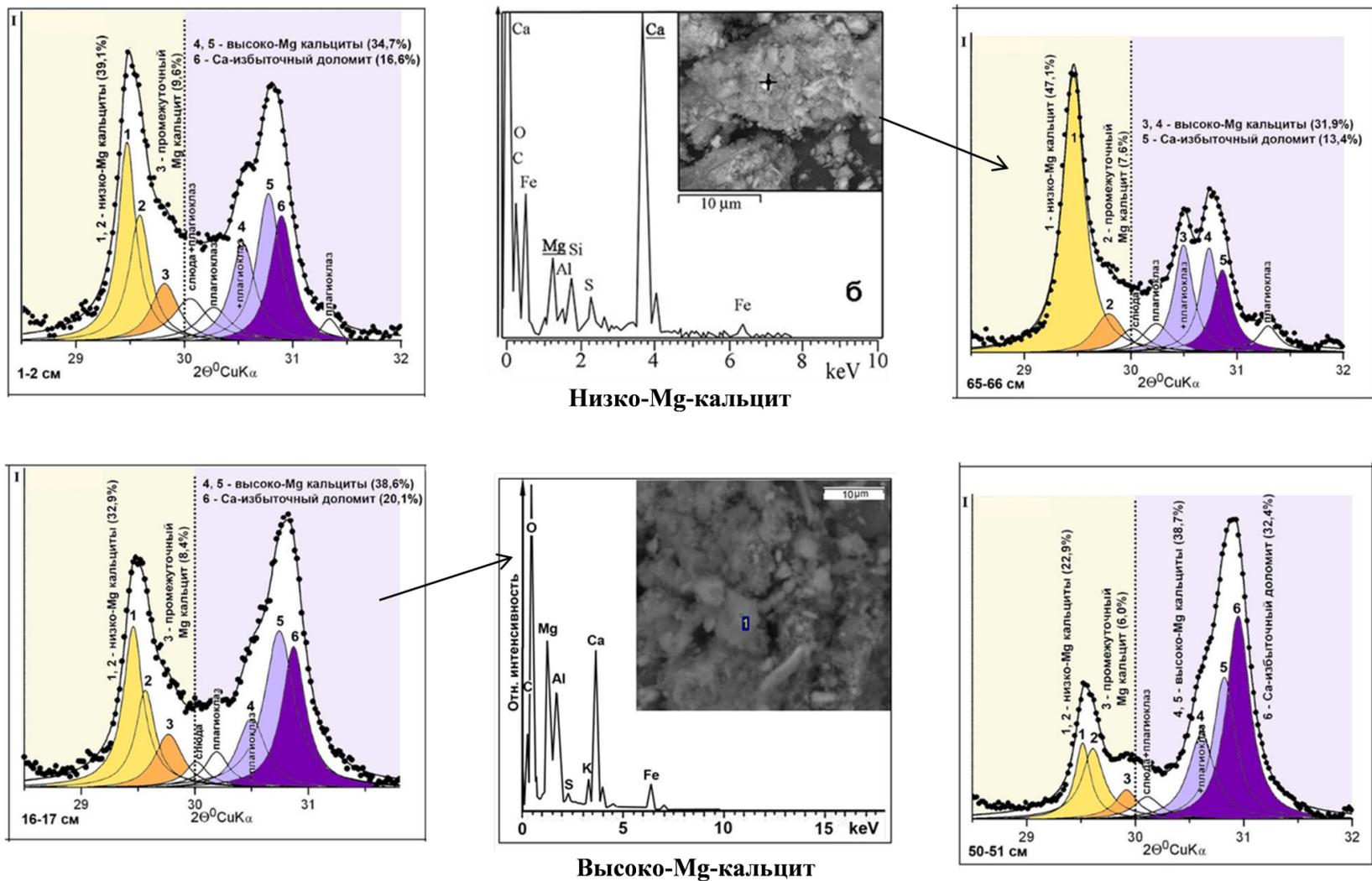


Рисунок 4.12. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей ($hkl=104$) аутигенных карбонатов и энергодисперсионные спектры с морфологией частиц низко-Mg-кальцита (гл. 65-66 см) и высоко-Mg-кальцита (гл. 16-17 см) в осадках содового озера Верхнее Белое. 1-6 – индивидуальные модельные профили XRD. Наблюдается хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (пунктирная линия). Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%.

а

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	$2\theta^{\circ}\text{CuK}\alpha$	$d, \text{Å}$	Содержание	
					фазы, %	MgCO_3 , мол. %
1-2	Низко-Mg-кальциты	1	29.461	3.033	22.7	0.75
		2	29.587	3.021	16.4	4.5
	Промежут. Mg-кальцит	3	29.817	2.998	9.6	12.5
	Высоко-Mg-кальциты	4	30.542	2.928	14.3	31.2
		5	30.776	2.914	20.4	41.5
	Са-избыт. доломит	6	30.896	2.895	16.6	45.5
16-17	Низко-Mg-кальцит	1	29.471	3.032	20.3	1.0
		2	29.564	3.023	12.6	4.0
	Промежут. Mg-кальцит	3	29.768	3.003	8.4	9.9
	Высоко-Mg-кальциты	4	30.498	2.932	11.0	31.0
		5	30.742	2.910	27.6	37.5
	Са-избыт. доломит	6	30.868	2.898	20.1	44.0
50-51	Низко-Mg-кальцит	1	29.515	3.028	9.6	2.5
		2	29.580	3.020	13.3	5.0
	Промежут. Mg-кальцит	3	29.919	2.988	6.0	17.0
	Высоко-Mg-кальцит	4	30.608	2.922	15.9	31.2
		5	30.820	2.903	22.8	40.0
	Са-избыт. доломит	6	30.947	2.891	32.4	47.5
65-66	Низко-Mg-кальцит	1	29.462	3.033	47.1	0.75
		2	29.792	3.000	7.6	12.0
	Высоко-Mg-кальциты	3	30.495	2.933	16.2	33.0
		4	30.735	2.910	15.7	41.5
	Са-избыт. доломит	5	30.860	2.899	13.4	43.5

б

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	$2\theta^{\circ}\text{CuK}\alpha$	$d, \text{Å}$	Содержание	
					фазы, %	MgCO_3 , мол. %
0-1	Низко-Mg-кальцит	1	29.477	3.032	10.3	1.0
		2	30.017	2.978	18.7	20.0
	Гидромагnezит + высоко-Mg-кальцит	3	30.519	2.929	25.2	~100
		4	30.842	2.900	45.8	~100
17-18	Низко-Mg-кальцит	1	29.467	3.033	16.2	0.75
		2	29.821	2.997	17.1	13.0
	Высоко-Mg-кальциты	3	30.129	2.968	19.2	22.5
		4	30.509	2.931	29.6	34.5
	Са-избыт. доломит	5	30.817	2.903	17.8	42.5
		6	31.362	2.850	0.5	-
32-33	Низко-Mg-кальцит	1	29.473	3.032	15.8	1.0
		2	29.776	3.002	15.0	12.5
	Промежут. Mg-кальцит	3	30.098	2.971	20.7	21.5
		4	30.374	2.944	44.9	30.5
	Са-избыт. доломит	5	30.797	2.905	3.61	43.0
		6	31.362	2.850	0.5	-
94-95	Низко-Mg-кальцит	1	29.467	3.033	30.8	0.75
		2	29.842	2.995	32.0	14.0
	Высоко-Mg-кальциты	3	30.031	2.977	19.1	20.0
		4	30.407	2.941	12.0	32.0
	Са-избыт. доломит	5	30.775	2.907	5.7	43.5
		6	31.362	2.850	0.5	-

в

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	$2\theta^{\circ}\text{CuK}\alpha$	$d, \text{Å}$	Содержание	
					фазы, %	MgCO_3 , мол. %
0-1	Низко-Mg-кальцит	1	29.503	3.029	63.4	3.4
		2	29.697	3.010	26.9	9.4
	Промежут. Mg-кальцит	3	30.333	2.948	8.2	28.8
		4	30.464	2.936		32.5
	Са-избыт. доломит	5	30.776	2.907	1.5	41.6
40-41	Низко-Mg-кальцит	1	29.465	3.033	18.7	2.2
		2	29.784	3.001	73.5	12.2
	Промежут. Mg-кальцит	3	30.422	2.940	6.2	31.3
		4	30.833	2.901	1.6	43.4
63-64	Низко-Mg-кальцит	1	29.443	3.035	84.4	1.6
		2	29.872	2.992	5.6	14.5
	Промежут. Mg-кальцит	3	30.173	2.963	8.7	24.1
		4	30.373	2.941		30.5
	Са-избыт. доломит	5	30.787	2.906	1.3	41.9

Примечание. Сумма карбонатных минералов в образце принята за 100%. При съемке XRD спектров в качестве внутреннего стандарта использовался Si металлический ($d_{100}=3,135\text{Å}$). Условная граница между низко-Mg-кальцитами+промежут. Mg-кальцитами и высоко-Mg-кальцитами располагается на $30^{\circ} 2\theta \text{CuK}\alpha$ ($d_{104}=2,98\text{Å}$).

Рисунок 4.13. Таблицы параметров модельных XRD профилей аутигенных карбонатов ряда образцов осадочных отложений содовых озёр: (а) – Верхнее Белое, (б) – Долгое, (в) – Большое Окунёвое.

С помощью математического моделирования XRD профилей аутигенных карбонатов отложений озера Долгое было установлено присутствие до 5 минеральных фаз. Это Mg-кальциты разной степени магнезиальности и Са-избыточные доломиты, содержание которых заметно меняется вдоль всего разреза (рисунок 4.14, 4.13 б). В отдельных образцах нижних горизонтов обнаружен в следовых количествах родохрозит (рисунок 4.14, 94-95 см). В отложениях верхних 12 см осадочного разреза впервые в осадках малых солёных озёр Байкальского региона обнаружен гидромагнезит, доля которого в кровле достигает 70 мас. % от содержания всех карбонатов (рисунок 4.14, 0-1 см).

Основными аутигенными карбонатами донных осадков озера Большое Окуневое также являются минералы кальцит-доломитового ряда. На модельных XRD спектрах карбонатов доминируют низко-Mg-кальциты и промежуточные Mg-кальциты. В небольшом количестве присутствуют высоко-Mg-кальциты и Са-избыточные доломит, общее содержание которых вдоль линии вертикального профиля не превышает 1,5 мас. % от минерального состава осадков (рисунок 4.15, рисунок 4.13 в).

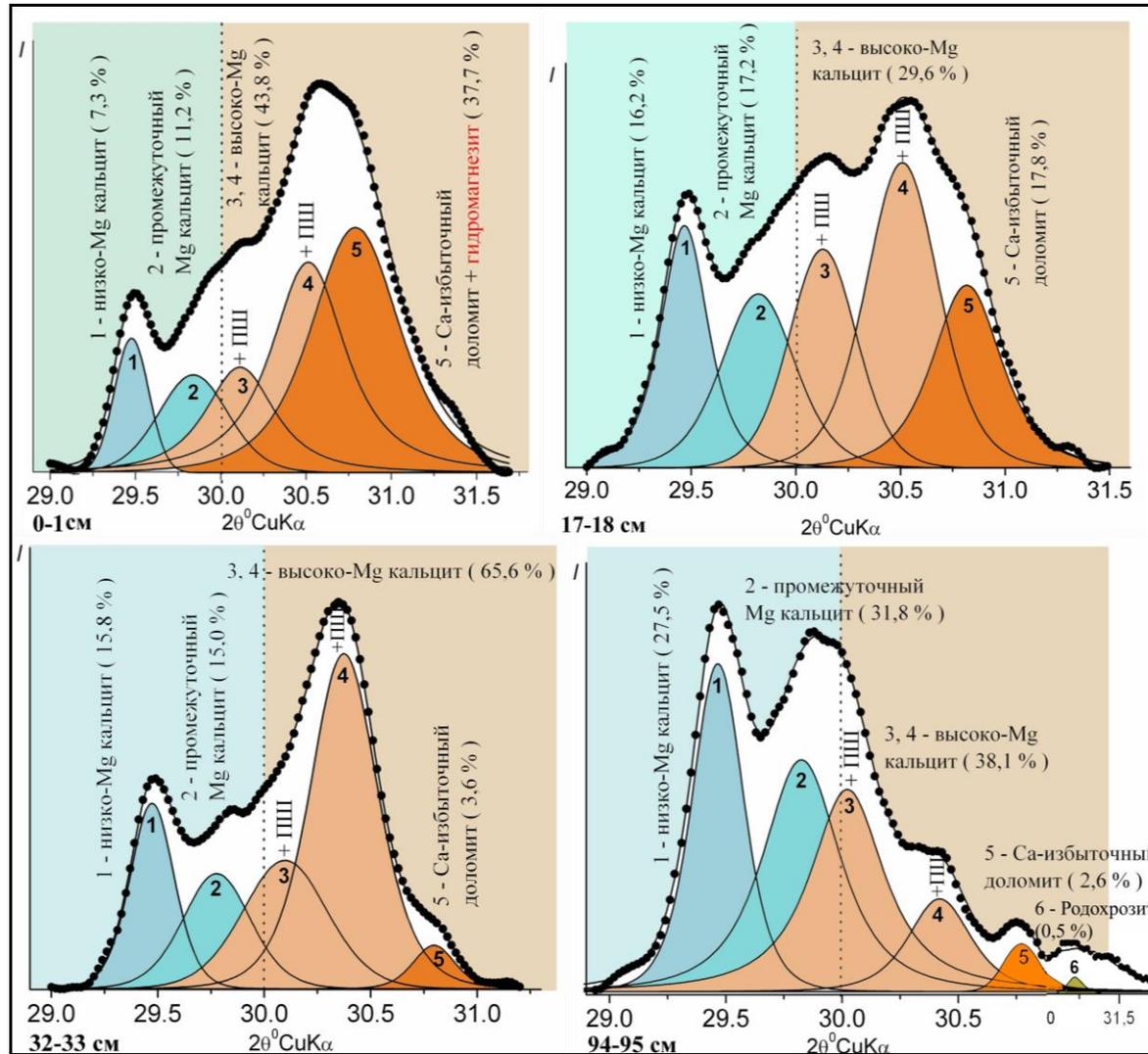


Рисунок 4.14. Результаты моделирования XRD профилей карбонатных минералов ($hkl=104$) содового озера Долгое. Наблюдается хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (пунктирная линия). Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%. *I* – относительная интенсивность.

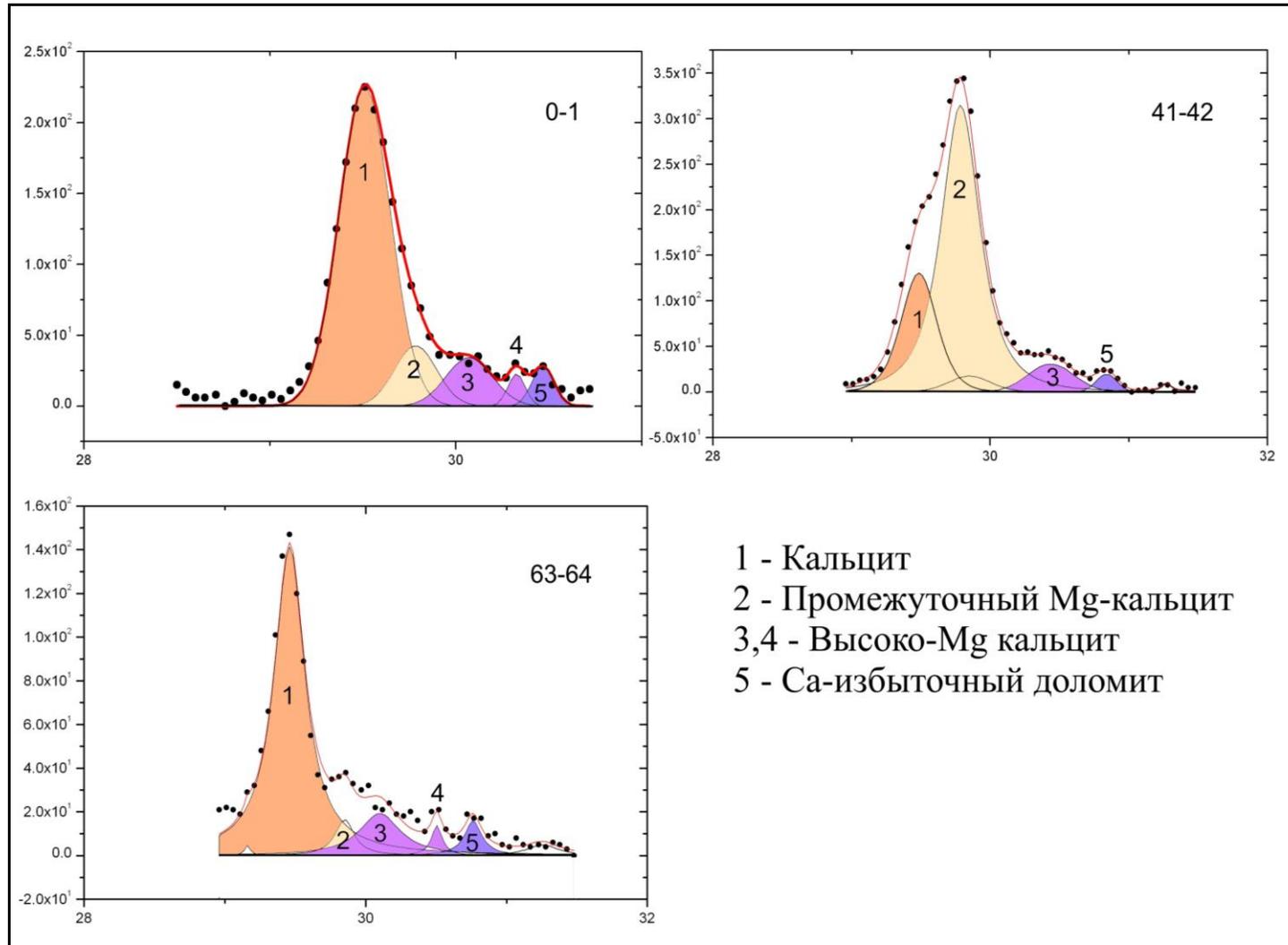


Рисунок 4.15. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов осадков содового озера Большое Окуное.

4.3. Группа сульфатных озёр: Большое Алгинское, Сульфатное

В группу сульфатных озёр выделены озёра Баргузинской и Еравнинско-Гусиноозёрской систем с преимущественно $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}$ типом вод: озеро Большое Алгинское, принадлежащее к Алгинской группе и озеро Сульфатное, расположенное в Гусиноозёрской котловине (Скляр и др., 2011).

Озеро Большое Алгинское представляет собой одно из 7 малых солёных озёр Алгинской группы, с площадью водного зеркала $\sim 1.04 \text{ км}^2$, глубиной $\sim 1.3-1.5$ м. Озеро является бессточным и соединено на юго-востоке узким проливом (шириной 6 м) с Малым Алгинским озером (Дзюба и др., 1997, 1999; Власов и др., 1962) (рисунок 4.16).

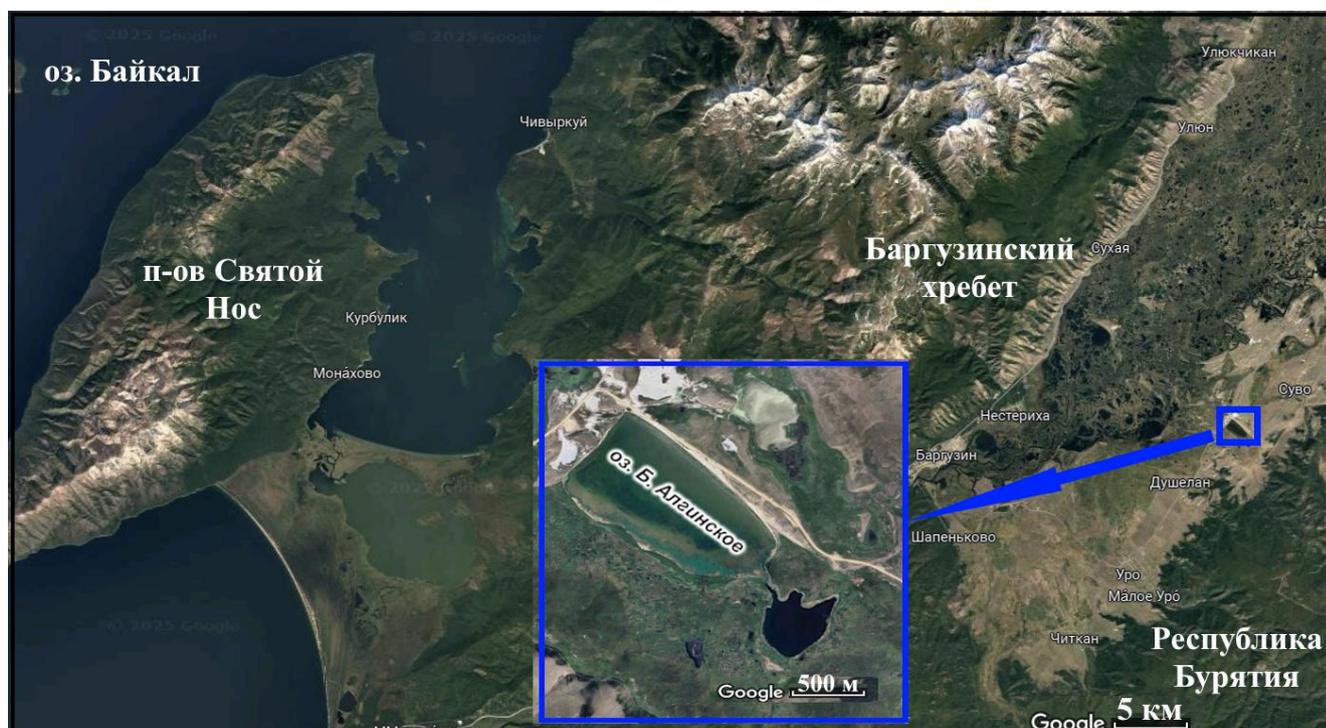


Рисунок 4.16. Местоположение сульфатного озера Большое Алгинское, Забайкалье, Республика Бурятия (космоснимок Google Earth).

Основным источником питания озера являются термальные воды Алгинского родника, который располагается на северо-востоке у подножия горного склона Баргузинской впадины. Минерализация вод озера в настоящее время составляет ~ 47 г/л. Воды относятся к $\text{HCO}_3\text{-SO}_4/\text{Na}$ типу, ионный состав представлен в таблице 4.2.

На северо-востоке Гусиноозёрской котловины, в междуречье рек Загустай и Убукун на высоте 593 м над уровнем моря располагается озеро Сульфатное. (рисунок 4.17).

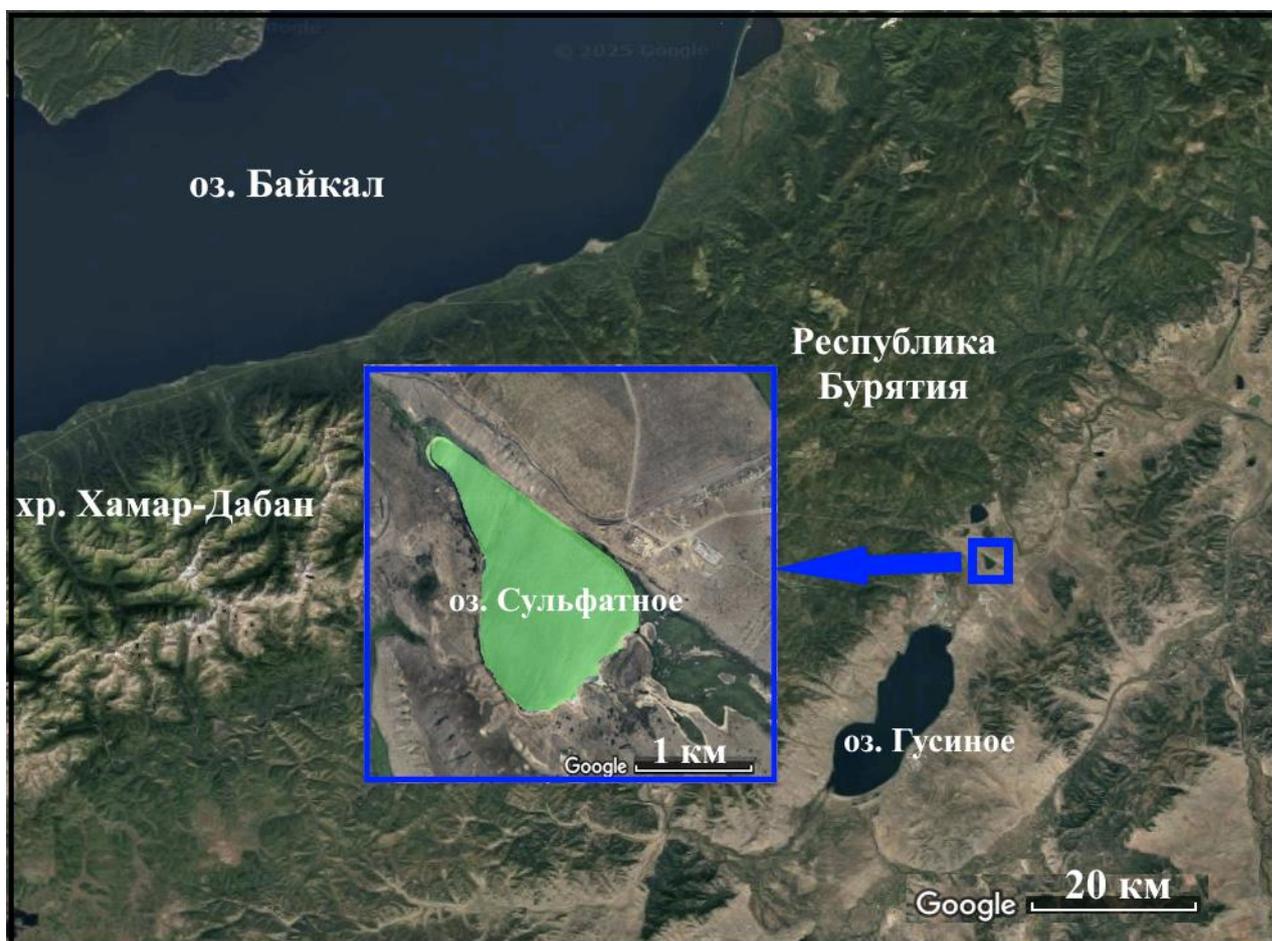


Рисунок 4.17. Местоположение сульфатного озера Сульфатное, Забайкалье, Республика Бурятия (космоснимок Google Earth).

Площадь водной поверхности озера 9-12 км², средняя глубина ~1,7 м, максимальная 7-8 м. Озеро бессточное, питание осуществляется преимущественно за счёт атмосферных осадков, выщелачивающие соли из окружающих почв и горных пород. Определённую роль в питании озера играют артезианские воды, разгрузка которых происходит по глубокозалегающим разрывным нарушениям в юго-восточной части котловины (Плюснин и др., 2020). Минерализация вод в разные годы составляет 5,6-150 г/л. Воды относятся к Cl-SO₄/Na типу и имеют в настоящее время ионный состав, представленный в таблице 4.2.

Таблица 4.2. Состав воды озёр Большое Алгинское и Сульфатное.

Озеро	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		мг/л					
Большое Алгинское	9,5	6050	60	25690	15700	170	20
Сульфатное	8,9-9,2	1650,4	2424,8	4936,5	4000	49	408

В ассоциации минералов донных осадков озера Большое Алгинское по данным XRD анализа присутствуют: кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, кальцит, гипс, биотит, амфибол, хлорит, каолинит (рисунок 4.18). В отдельных образцах встречаются пирит, ангидрит CaSO₄ и тенардит Na₂SO₄ – продукт преобразования мирабилита Na₂SO₄*nH₂O, отложения которого оконтуривают береговую линию озера.

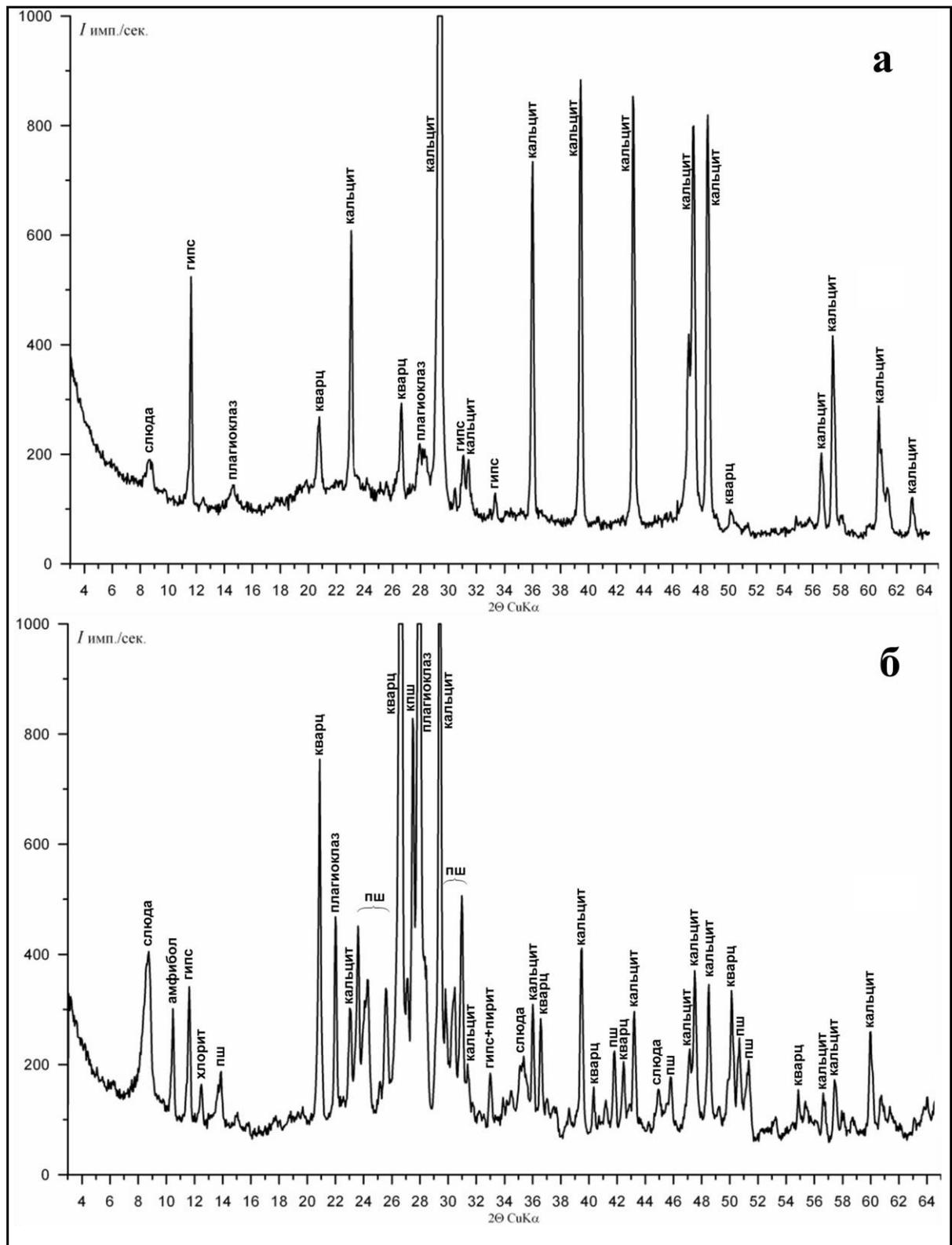


Рисунок 4.18. Дифрактограммы образцов из верхнего (а) и нижнего (б) горизонтов осадочного разреза сульфатного озера Большое Алгинское.

В отложениях озера Сульфатное по данным XRD анализа доминируют терригенные минералы: кварц, плагиоклаз, калиевый полевой, амфибол. Присутствуют слоистые силикаты: мусковит, хлорит, каолинит (рисунок 4.19). Данные расшифровки дифрактограммы образца осадков озера Сульфатное с глубины 50-51 см приведены в таблице 4.3. Химический состав осадков представлен в Приложении 5.

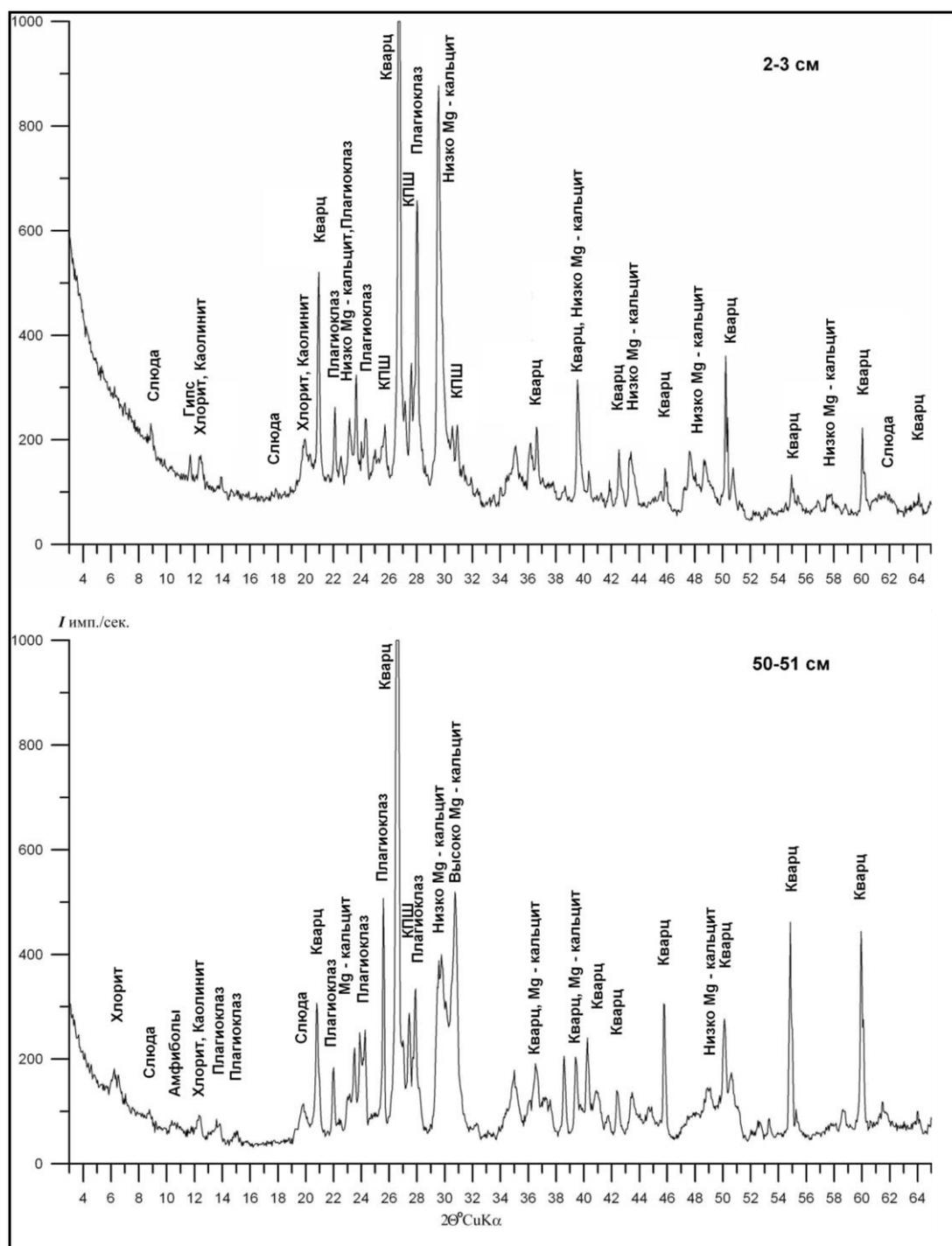


Рисунок 4.19. XRD спектры образцов из верхнего (а) и нижнего (б) горизонтов осадочного разреза сульфатного озера Сульфатное.

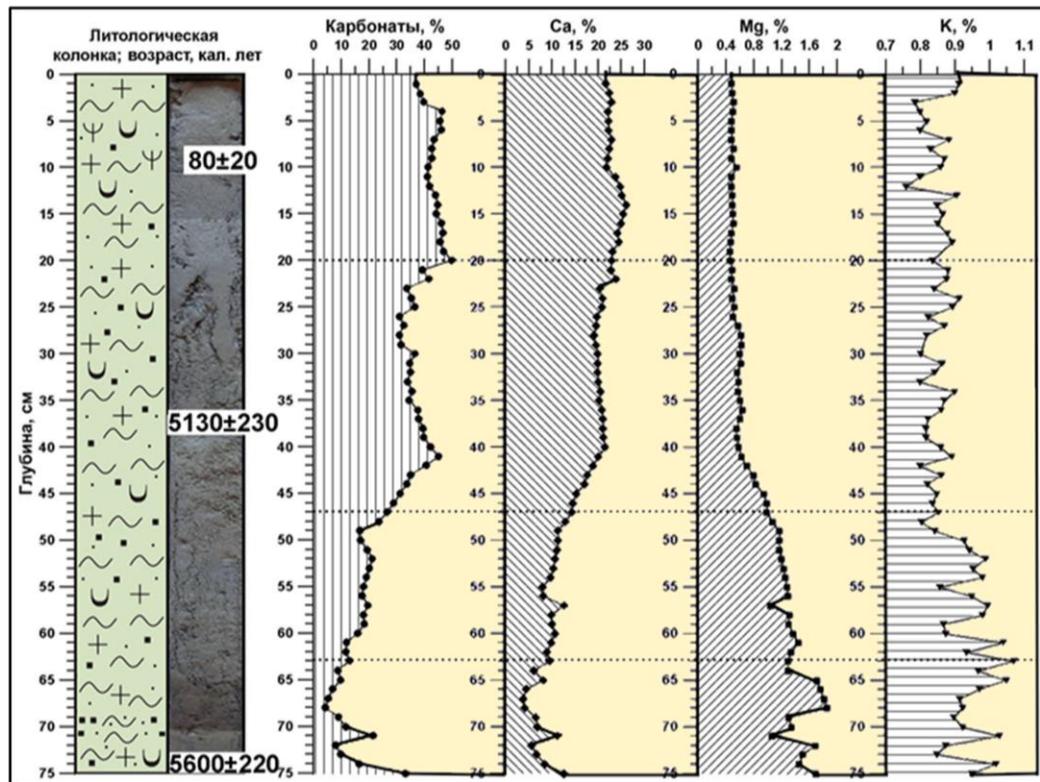
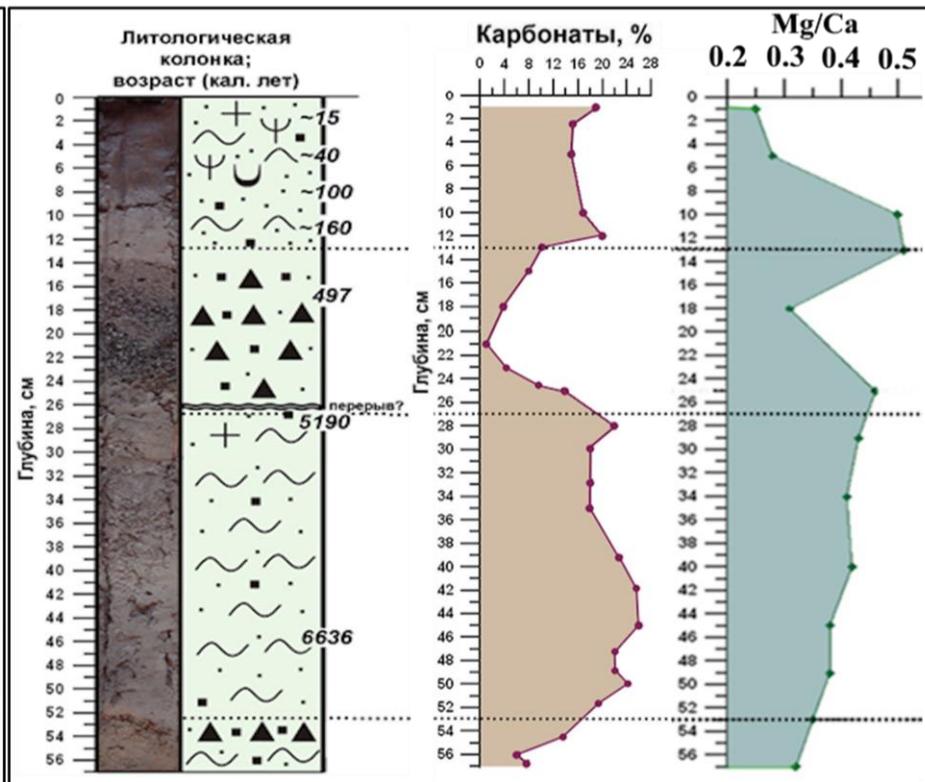
Таблица 4.3. Данные расшифровки рентгенограммы образца осадков озера Сульфатное с глубины 50-51 см.

N	2θ	d, Å	I	Фазовый состав
1	6.21	14.243	171	хлорит
2	8.75	10.108	100	слюда
3	10.45	8.471	82	амфибол
4	12.38	7.152	92	хлорит
5	13.71	6.461	78	кпш, плагиоклаз
6	14.99	5.914	60	плагиоклаз
7	19.28	4.606	68	кпш
8	19.76	4.494	116	слюда
9	20.79	4.274	306	кварц
10	22.00	4.042	183	плагиоклаз
11	22.37	3.977	84	кпш
12	23.15	3.843	130	Mg-кальцит
13	23.45	3.795	219	плагиоклаз
14	23.94	3.719	251	кпш
15	24.36	3.655	229	плагиоклаз
16	25.64	3.476	455	хлорит
17	26.66	3.345	2779	кварц
18	26.91	3.315	229	кпш
19	27.45	3.251	279	кпш
20	27.88	3.202	302	плагиоклаз
21	29.72	3.007	392	низко-Mg-кальцит*
22	30.76	2.908	517	высоко-Mg-кальцит*
23	31.05	2.882	149	Ca-избыточный доломит*
24	32.32	2.771	75	кпш
25	34.52	2.600	108	кпш
26	35.04	2.562	159	слюда, плагиоклаз
27	36.13	2.487	127	Mg-кальцит
28	36.54	2.460	187	кварц
29	37.17	2.420	127	плагиоклаз
30	37.64	2.391	127	кпш
31	38.56	2.336	195	плагиоклаз
32	39.43	2.286	204	кварц
33	40.23	2.242	234	кварц
34	40.93	2.206	144	плагиоклаз
35	41.73	2.165	92	кпш
36	42.38	2.134	142	кварц
37	43.47	2.083	140	Mg-кальцит, плагиоклаз
38	44.68	2.029	113	слюда
39	45.72	1.985	306	кварц
40	48.04	1.895	98	псевдорутил
41	49.02	1.859	142	Mg-кальцит
42	50.06	1.823	276	кварц

43	50.57	1.806	172	кпш, Са-избыточный доломит
44	52.07	1.757	64	Са-избыточный доломит
45	52.60	1.741	83	плагиоклаз
46	53.35	1.718	87	плагиоклаз
47	54.79	1.676	437	кварц
48	55.25	1.663	104	кварц
49	57.97	1.592	77	псевдорутил
50	58.72	1.573	104	хлорит, плагиоклаз
51	59.93	1.544	407	кварц
52	61.49	1.509	121	слюда
53	63.98	1.456	102	кварц

Примечание: Звёздочкой * обозначены основные рефлексы d_{104} , по которым идентифицируются соответствующие минералы.

По данным ИК-спектроскопии общее содержание хемогенных карбонатов осадочной толщи озера Большое Алгинское вдоль линии вертикального профиля увеличивается от подошвы (5-20 мас. %) к кровле (45-50 масс. %) (рисунок 4.20 а). Содержание аутигенных карбонатов в образцах отложений озера Сульфатное не превышает 25 масс. % от минерального состава осадка (рисунок 4.20 б). Максимум карбонатной седиментации наблюдается на глубине 27-53 см – 20-25 мас. %, минимальное карбонатонакопление отмечается в подошве осадочной тоще (~5 мас. %) и на глубине 13-27 см, где в отдельных образцах карбонаты отсутствуют (0-10 мас. %) (рисунок 4.20 б).

а**б**

Условные обозначения:



1 - пелит, 2 – алевроит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки.

Рисунок 4.20. Литологические колонки голоценовых осадочных разрезов, результаты радиоуглеродного (^{14}C) датирования, распределения карбонатов, Mg/Ca отношения, Mg, Ca и K (мас. %) в осадках сульфатных озёр: (а) – Большое Алгинское, (б) - Сульфатное.

ИК-спектры образцов отложений сульфатных озёр характеризуются тремя основными полосами поглощения $(\text{CO}_3)^{2-}$ -иона – ν_2 , ν_3 , ν_4 (Столповская и др., 2006), соответствующие карбонатам кальцит–доломитового ряда. Хемогенному кальциту осадков озера Большое Алгинское отвечают полосы: $\nu_4 = 711 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 874 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_3 = 1428 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.21 а). Соотношение интенсивностей компонентов полосы ν_2 служит показателем относительного содержания в образце той или иной карбонатной фазы (Солотчина и др., 2012; Солотчина и др., 2014). На ИК-спектре образцов отложений озера Сульфатное она расщепляется на два максимума 874 и 880 см^{-1} , соответствующие низко-Mg-кальциту и высоко-Mg-кальциту соответственно (рисунок 4.21 врезка б). Следует также отметить, что с увеличением магниальности кальцитов, полоса поглощения $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ -иона сдвигается в более высокочастотную область от 1428 см^{-1} , характерной для кальцита, до 1473 см^{-1} , соответствующей высоко-Mg-кальцитам (рисунок 4.21 врезка б). Высокочастотный максимум полосы поглощения ν_2 ($880\text{-}882 \text{ см}^{-1}$) также соответствует и Ca-избыточным доломитам (рисунок 4.21 врезка б). Как было показано выше на примере озёр содовой группы озёр, из-за их близкого состава с высоко-Mg-кальцитами без данных моделирования XRD многокомпонентных профилей невозможно точно диагностировать их в образцах, особенно если в осадках предположительно присутствуют сразу все карбонаты кальцит-доломитового ряда.

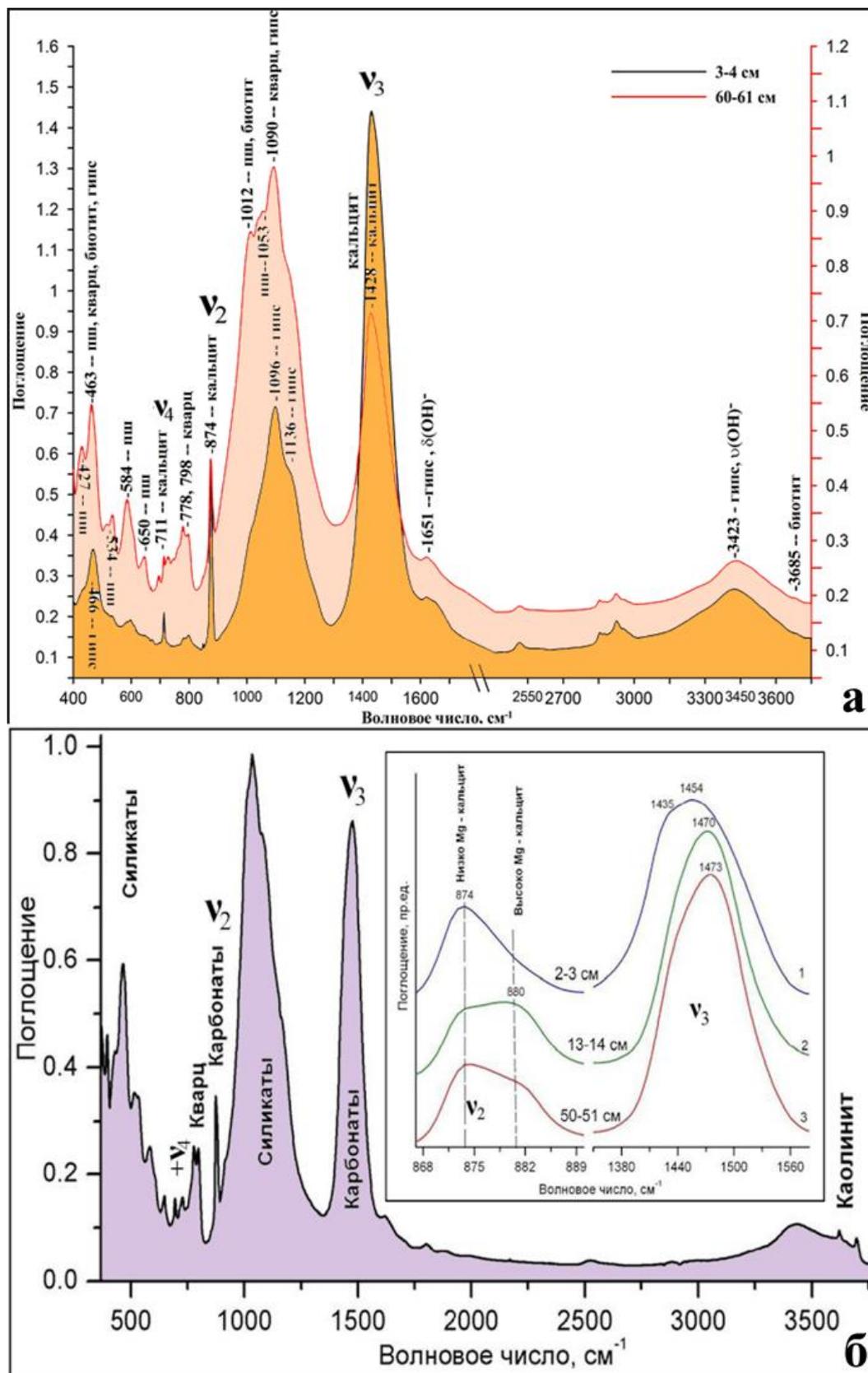


Рисунок 4.21. Обзорные ИК-спектры образцов донных осадков: (а) – озера Большое Алгинское, (б) – озера Сульфатное (глубина 50-51 см). Отмечены полосы поглощения ν_2 , ν_3 и ν_4 (CO_3^{2-} -ионов). На врезке (б) показаны конфигурации полос поглощения ν_2 и ν_3 (CO_3^{2-} -ионов аутигенных карбонатных минералов кальцит-доломитового ряда в образцах с разной глубины. Конфигурации полос и различные частотные положения их компонентов свидетельствуют о присутствии в образцах карбонатов различного состава.

С помощью метода математического моделирования рентгеновских дифракционных (XRD) спектров удалось обнаружить в осадках озера Большое Алгинское помимо аутигенного кальцита также низко-Mg-кальциты, которые появляются в осадочной толще с глубины ~47 см (рисунок 4.22). Параметры модельных XRD профилей представлены на рисунке 4.23 а.

Разложением XRD многокомпонентных профилей карбонатов на индивидуальные пики функцией Пирсона VII были диагностированы в образцах отложений озера Сульфатное положения максимумов, интегральная интенсивность основных аналитических пиков ($hkl=104$) отдельных карбонатных фаз и получены их количественные соотношения (рисунок 4.24). Установлено, что аутигенные карбонаты представлены Mg-кальцитами разной степени магнезиальности и Са-избыточными доломитами, содержание которых меняется вдоль линии вертикального профиля. Параметры модельных XRD профилей карбонатов отдельных образцов представлены на рисунке 4.23 б.

По данным электронно-микроскопического изучения осадков озёр сульфатной группы, Mg-кальциты и Са-избыточные доломиты представляют собой плохо окристаллизованные, тонкозернистые, пелитоморфными агрегаты, изучение структурных особенностей которых стало возможным благодаря методу математического моделирования (XRD) спектров (рисунок 4.22, 4.24).

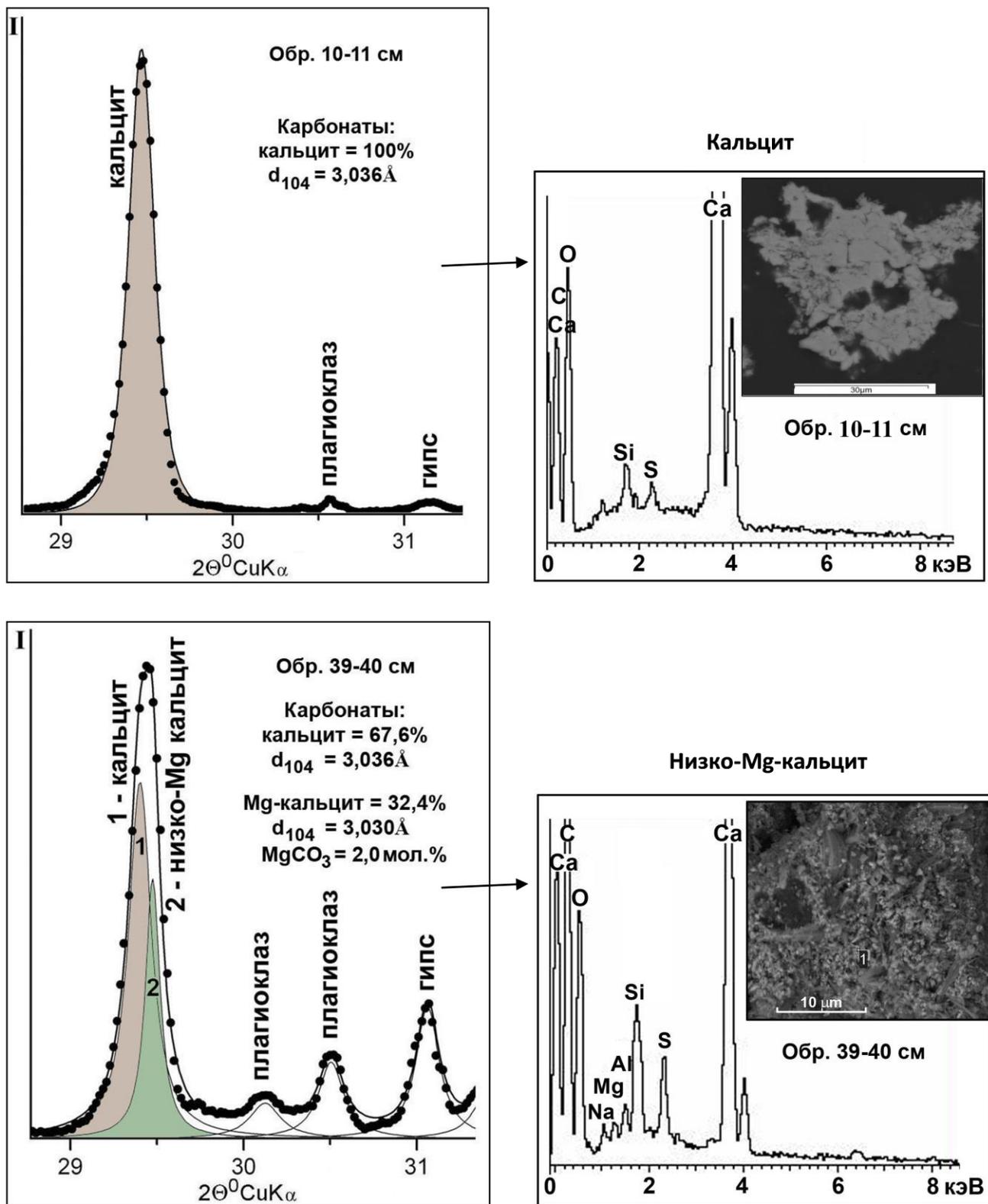


Рисунок 4.22. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей ($hkl=104$) энергодисперсионные спектры с морфологией частиц аутигенных карбонатов отложений сульфатного озера Большое Алгинское. Вверху разреза – кальцит (обр. 10-11 см), в средней части – кальцит и низко-Mg-кальцит (обр. 39-40 см). Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (точечное изображение). Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%. I – относительная интенсивность.

а

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	$2\Theta^{\circ}\text{CuK}\alpha$	$d, \text{Å}$	Содержание	
					фазы, %	MgCO ₃ , мол. %
10-11	Кальцит		29.44	3.036	100	0
39-40	Кальцит	1	29.44	3.036	67.6	0
	Низко-Mg-кальцит	2	29.49	3.030	32.4	2.0

б

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	$2\Theta^{\circ}\text{CuK}\alpha$	$d, \text{Å}$	Содержание	
					фазы, %	MgCO ₃ , мол. %
2-3	Низко-Mg-кальцит	1	29,461	3,033	64,3	2,3
		2	29,564	3,023		5,3
	Промежут. Mg-кальцит	3	29,817	2,998	13,9	13,1
	Высоко-Mg-кальцит	5	30,498	2,932	13,9	33,8
	Са-избыт. доломит	6	30,868	2,898	7,9	44,4
19-20	Промежут. Mg-кальцит	1	29,587	3,021	7,3	5,9
	Высоко-Mg-кальцит	3	30,495	2,933	9,7	33,4
	Са-избыт. доломит	4	30,775	2,907	83	41,6
		5	30,947	2,891		46,6
45-46	Низко-Mg-кальцит	1	29,471	3,032	16,7	2,5
	Промежут. Mg-кальцит	2	29,768	3,003	27,1	11,6
		3	29,919	2,988		16,3
	Высоко-Mg-кальцит	4	30,608	2,922	39	36,9
		5	30,820	2,903		42,8
	Са-избыт. доломит	6	30,896	2,895	17,2	45,3
56-57	Низко-Mg-кальцит	1	29,515	3,028	44,8	3,8
		2	29,580	3,020		5,3
	Промежут. Mg-кальцит	3	29,792	3,000	8,9	12,5
	Высоко-Mg-кальцит	4	30,542	2,928	28,1	35
		5	30,735	2,910		40,6
	Са-избыт. доломит	6	30,860	2,899	18,2	44,1

Примечание. Сумма карбонатных минералов в образце принята за 100%. При съемке XRD спектров в качестве внутреннего стандарта использовался Si металлический ($d_{100}=3,135\text{Å}$). Условная граница между низко-Mg-кальцитами+промежут. Mg-кальцитами и высоко-Mg-кальцитами располагается на $30^{\circ} 2\Theta \text{CuK}\alpha$ ($d_{104}=2,98\text{Å}$).

Рисунок 4.23. Таблицы параметров модельных XRD профилей аутигенных карбонатов ряда образцов осадочных отложений сульфатных озёр: (а) – Большое Алгинское, (б) – Сульфатное.

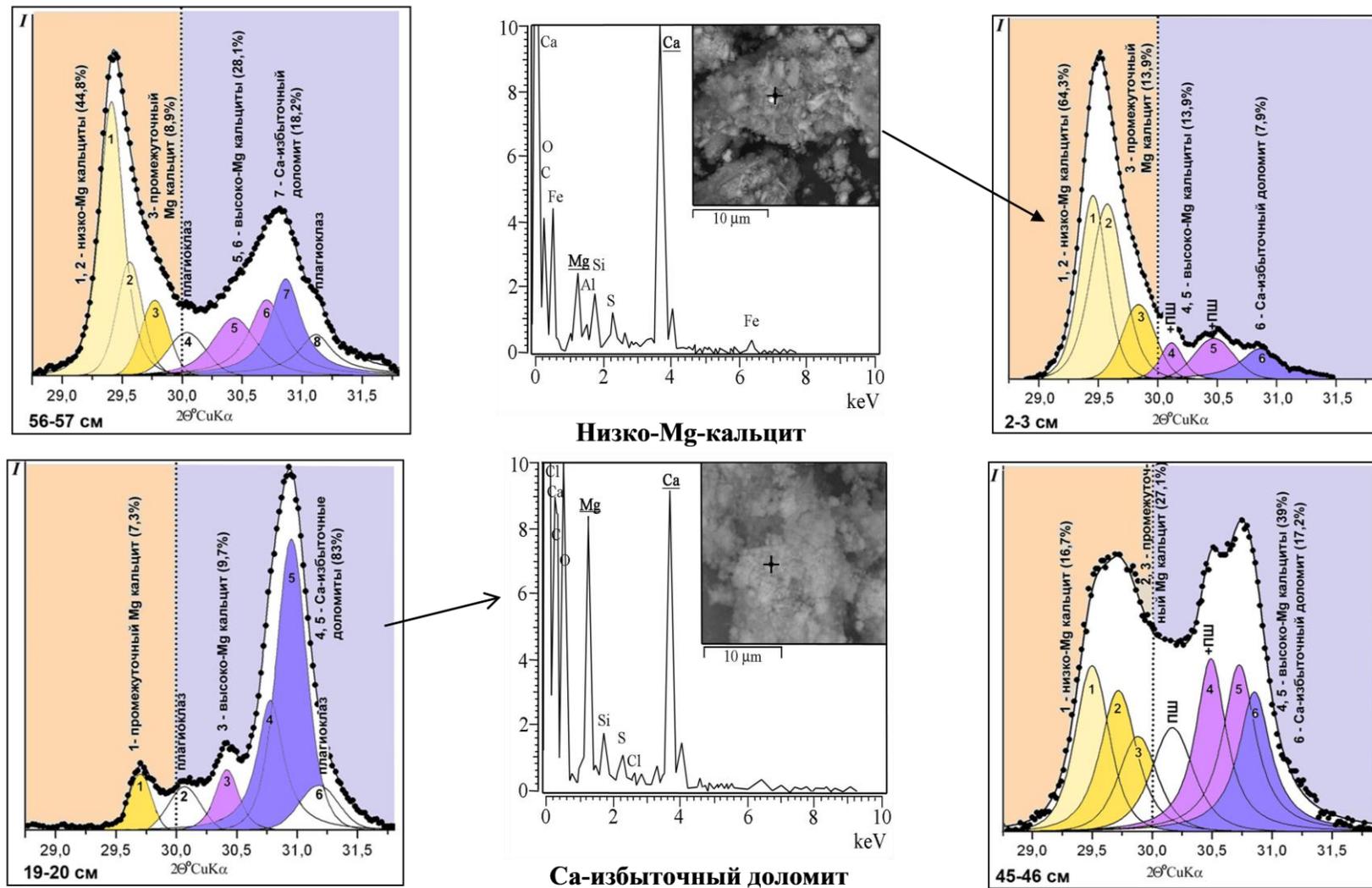


Рисунок 4.24. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей ($hkl=104$) аутигенных карбонатов и энергодисперсионные спектры с морфологией частиц низко-Mg-кальцита (гл. 2-3см) и Са-избыточного доломита (гл. 19-20 см) в осадках сульфатного озера Сульфатное. 1-8 – индивидуальные модельные профили XRD. Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (точечное изображение). Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%. I – относительная интенсивность.

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

Все изучаемые озёра бессточные, небольшие по площади водной поверхности (до 1 км²), кроме озера Сульфатное ~10 км², мелководные (средняя глубина ~2 м). Озёра характеризуются ограниченной площадью водосбора и различной минерализацией вод. Для всех озёр характерны два основных типа вод – преимущественно HCO₃⁻/Na и SO₄²⁻/Na, в связи с чем они были объединены в группы: содовые и сульфатные озёра.

Питание озера Сульфатное осуществляется как за счёт атмосферных осадков, так и за счёт подземных артезианских вод родника и источников, разгрузка которых происходит по глубинным разрывным нарушениям непосредственно в котловину озера. Основным источником питания озера Большое Алгинское является Алгинский родник термальных вод. Для содовых озёр Долгое и Большое Окунёвое водно-минеральное питание осуществляется за счёт атмосферных осадков, временных сезонных водотоков и таяния сезонной мерзлоты. Питание озера Верхнее Белое осуществляется за счёт атмосферных осадков, вымывающих соли из почв и горных пород водосбора, а также родников и впадающего в него ручья Холой.

Исследования показали, что голоценовые отложения озёр обеих групп в целом представляют собой сложную смесь терригенных и хемогенных компонентов, процентные содержания которых могут значительно варьировать в разрезах. Терригенные минералы представлены преимущественно кварцем, плагиоклазом, калиевыми полевыми шпатами и слоистыми силикатами – мусковитом, хлоритом, смектитом, иллитом, каолинитом, смешанослойным иллит-смектитом. Хемогенная составляющая сложена главным образом карбонатами и, изредка, гипсом. Также в осадках может присутствовать некоторое количество ОВ.

В данной работе основными аналитическими методами изучения аутигенных карбонатов стали: рентгеновская дифрактометрия (XRD) и математическое моделирование XRD профилей, а также ИК-спектроскопия.

Диагностика высокодисперсных карбонатов ряда кальцит-доломит проводилась методом моделирования рентгеновских профилей по наиболее интенсивному отражению $hkl = 104$. Значения межплоскостных расстояний d_{104} , меняющиеся от 3.036 Å (кальцит) до 2.887 Å (стехиометрический доломит), служат мерой их магнезиальности. Определение содержания $MgCO_3$ в диагностированных карбонатных фазах проводилось по калибровочным графикам зависимости величины d_{104} от содержания $MgCO_3$ (мол. %) (Goldsmith, Graf, 1958; Deelman, 2011).

В осадках исследованных озёр содержание аутигенных карбонатов колеблется от 5 до 50 мас. %, они главным образом относятся к кальцит-доломитовому ряду и представлены хемогенным кальцитом, Mg-кальцитами разной степени магнезиальности и Ca-избыточными доломитами. В середине осадочной толщи озера Верхнее Белое обнаружен арагонит. В низах разреза озера Долгое обнаружен родохрозит, а в верхах разреза, впервые в осадках малых озёр Байкальского региона, обнаружен гидромагнезит.

ГЛАВА 5. АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ — МИНЕРАЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Анализ изменений климата и ландшафтов, происходивших на протяжении голоцена, изучение периодичности и пространственных закономерностей в проявлении этих изменений имеют большое значение для климатических прогнозов (Борисова, 2014). Такие исследования особенно актуальны в условиях современного потепления. По данным инструментальных наблюдений установлено, что в течение XX в. происходило повышение среднеглобальной температуры в приземном слое атмосферы, осложненное короткопериодными колебаниями, причем за последние 40-50 лет скорость подъёма температуры резко возросла. По сравнению с концом XIX века среднеглобальная температура к 2005 г. повысилась на 0.75°C (Climate..., 2007). Это означает, что современный термический уровень вплотную приблизился к высшему уровню теплообеспеченности голоцена (так называемому климатическому оптимуму) (Борзенкова, Зубаков, 1989; Величко, Борисова, 2011; Климаты..., 2010; Battarbee, 2008).

Интерес к палеоклиматическим исследованиям связан также с тем, что настоящее время относится, возможно, к заключительному этапу межледниковья, за которым закономерно следует похолодание (Величко, 1973, 1981; Хотинский, 1977). Это подтверждается оценками продолжительности предшествующих межледниковых эпох, основанными на изучении озёрных отложений с годичной слоистостью (Muller, 1974; Zagwijn, 1996), ледниковых кернов и глубоководных океанических колонок (Котляков, Лориус, 2000; Imbrie et al., 1984). Многочисленные палеогеографические реконструкции показывают, что климатический оптимум голоцена был пройден более 5 тыс. л.н. Это может означать, что в ближайшем будущем тренд естественных климатических

изменений может сместиться в сторону похолодания (Величко, 1995; и др.), тогда как антропогенный тренд – к потеплению.

В ряду направленно-ритмических изменений климата голоцен представляется типичной межледниковой эпохой. В голоцене распределение ландшафтов подчиняется закону широтной зональности, что характерно для межледниковых эпох вообще (колебания между потеплениями и похолоданиями), в противоположность развитию гиперзональности в ледниковые эпохи (глобальное оледенение планеты) (Величко, 1973). Сравнение с предшествующими межледниковыми эпохами позволяет считать голоцен относительно прохладным межледниковьем. Количественные палеоклиматические реконструкции, проведенные по данным комплексных исследований глубоководных морских осадков и континентальных отложений разного генезиса, включая ледниковые керны из Антарктиды, показали, что в большинстве регионов Земли (по крайней мере, во внетропических областях обоих полушарий) голоцен характеризовался наименьшей теплообеспеченностью из четырех последних межледниковий (см., например, Борисова, 2008; Величко и др., 2004; Котляков и др., 2000; Winograd et al., 1997).

Хронологическая основа для расчленения голоцена впервые была создана Г. Де Геером (De Geer, 1940) на основе варвометрических исследований озёрных отложений в Швеции. При этом нижняя граница голоцена проводилась по времени распада Скандинавского ледника на две части (около 8.7 тыс. кал. л.н.). Сейчас эта граница проводится в начале резкого потепления, около 10.3 тыс.

¹⁴С л. н., что соответствует 11.5 тыс. к.л.н. (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Схема климатических характеристик периодов голоцена

ГОЛОЦЕН	Периоды (стадии)	Подстадии	Климат	Абсолютный возраст (кал.лет)	
	ГОЛОЦЕН	СУБАТЛАНТИЧЕСКИЙ	Поздняя	Тёплый и влажный	0
Средняя			500		
Ранняя			1000		
СУББОРЕАЛЬНЫЙ		Поздняя	Менее тёплый и сухой	1500	
		Средняя		2000	
		Ранняя		2500	
АТЛАНТИЧЕСКИЙ		Поздняя	Тёплый и более влажный	3000	
		Средняя		3500	
		Ранняя		4000	
БОРЕАЛЬНЫЙ		Поздняя	Тёплый и сравнительно влажный-сухой	4500	
		Ранняя		5000	
ПРЕБОРЕАЛЬНЫЙ		Поздняя	Холодный	5500	
		Ранняя		6000	
Переходная зона		ПОЗДНИЙ ДРИАС		Холодный	6500
		АЛЛЕРЁД			Тёплый
					7500
					8000
					8500
				9000	
				9500	
				10000	
				10700	
				11000	
				11700	

Широкое внедрение в практику радиоуглеродного метода датирования органических материалов позволило определить возраст основных климатических событий и рубежей голоцена и провести пространственные реконструкции для ключевых промежутков времени (“хроносрезов”) для обширных территорий, вплоть до глобального масштаба. Дальнейшее развитие радиоуглеродного датирования за последние десятилетия, и прежде всего использование ускорителя в комплексе с масс-спектрометром (так называемый AMS-метод), еще более расширило возможности метода и позволило существенно уточнить хронологию событий в голоцене. Этот метод может быть использован для таких отложений и регионов, где применение “традиционного” радиоуглеродного анализа было невозможно из-за низких содержаний органических веществ.

Современный этап исследований голоцена характеризуется возрастанием интереса к реконструкциям климата, повышением их точности и временного разрешения. Совершенствуются методы реконструкций по палинологическим данным, расширяется набор индикаторов палеоклимата (Борисова, 2014).

При исследованиях морских и озёрных отложений источником палеоклиматической информации могут быть хемогенные карбонаты – особенности их составов и структур (Солотчина, 2011; Солотчина, Солотчин, 2013).

Карбонатные минералы характеризуются широким спектром изоморфизма в кристаллической решётке, существенными вариациями степени порядка/беспорядка в структуре, поэтому очень чувствительны к внешним изменениям параметров среды кристаллизации, таких как: отношение $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ в растворе, солёность, карбонатная щёлочность, pH, температура воды и биопродуктивность озера (Лидер, 1986; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Last, 1990). В бессточных малых солёных озёрах состав и структура аутигенных карбонатов непосредственно отражают изменениям физико-химических условий осадконакопления, определяемые региональными и локальными климатическими

обстановками. Аридизация климата сопровождается снижением уровня воды в озере и ростом Mg/Ca отношения. Вследствие роста этого отношения происходит осаждение высоко-Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов. Увлажнение климата и повышение температур влечёт за собой образование в озёрных осадках низко-Mg-кальцитов и промежуточных Mg-кальцитов (Солотчина и др., 2008; Солотчина и др., 2011). Интересным является присутствие в верхней части разреза осадочной толщи озера Долгое гидромагнезита. Данный минерал многими исследователями рассматривается как предшественник магнезита (Lippmann, 1973; Deelman, 2011, Perez et al., 2002 и др.).

Среди рассмотренных в работе озёр, как по территориальному признаку, так и по времени их возникновения относительно главного перелома в климатической истории голоцена можно выделить две группы. Первая включает оз. Верхнее Белое (Джидинская котловина, ~10800 к.л.) и оз. Сульфатное (Гусиноозёрская котловина, 6636 к.л.), сформировавшиеся в бореальный-атлантический периоды, т.е. до и во время климатического оптимума голоцена. Вторая – оз. Большое Алгинское (Баргузинская котловина, ~5600 к.л.), озёра Долгое и Большое Окунёвое (Еравнинская котловина, 1070 к.л. и 563 к.л. соответственно). Они образовались в суббореальный-субатлантический периоды, т.е. после завершения климатического оптимума голоцена (рисунок 5.1, 5.2, таблица 5.1).

В данной главе история каждого из озёр и их осадков будет рассмотрена по группам в соответствии с возрастными границами осадочных разрезов и на основании анализа хемогенных карбонатных минералов донных отложений: их кристаллохимических особенностей, последовательности формирования и данных изотопного состава $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, а также с учётом распределения в осадках Ca, Mg, Mg/Ca и Sr/Ca (для озера Верхнее Белое). Анализ изотопов карбонатов озера Большое Окунёвое не проводился. По результатам исследования выделены стадии эволюции водных бассейнов исследованных малых солёных озёр Забайкалья и области преимущественной аридизации/гумидизации климата голоцена.

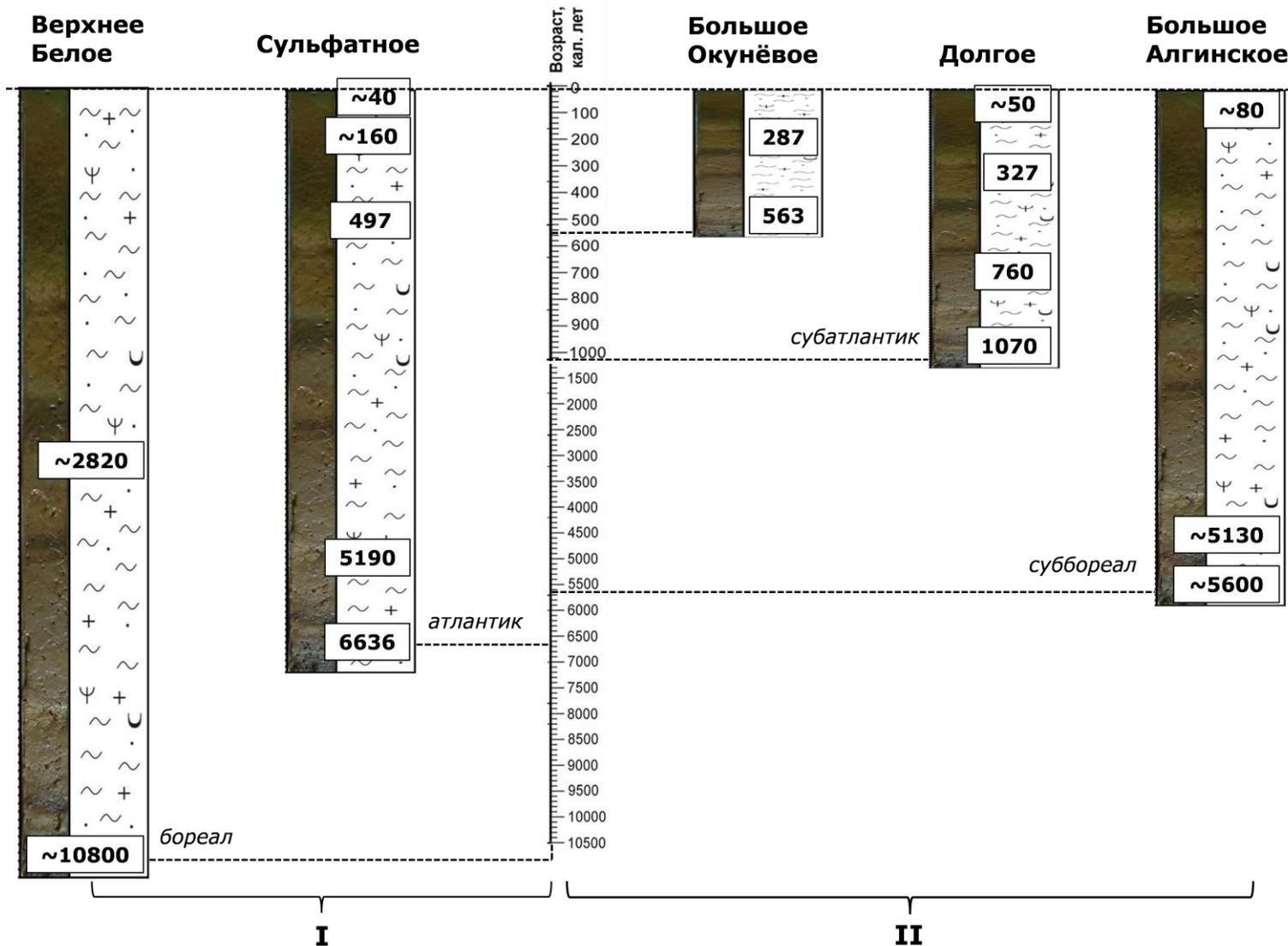


Рисунок 5.1. Корреляция осадочных разрезов, исследованных малых солёных озёр Забайкалья, по возрастным границам: I – Начало формирования в бореальный-атлантический периоды голоцена (Сульфатное, Верхнее Белое), II – Начало формирования в суббореальный-субатлантический периоды голоцена (Долгое, Большое Окунёвое, Большое Алгинское).

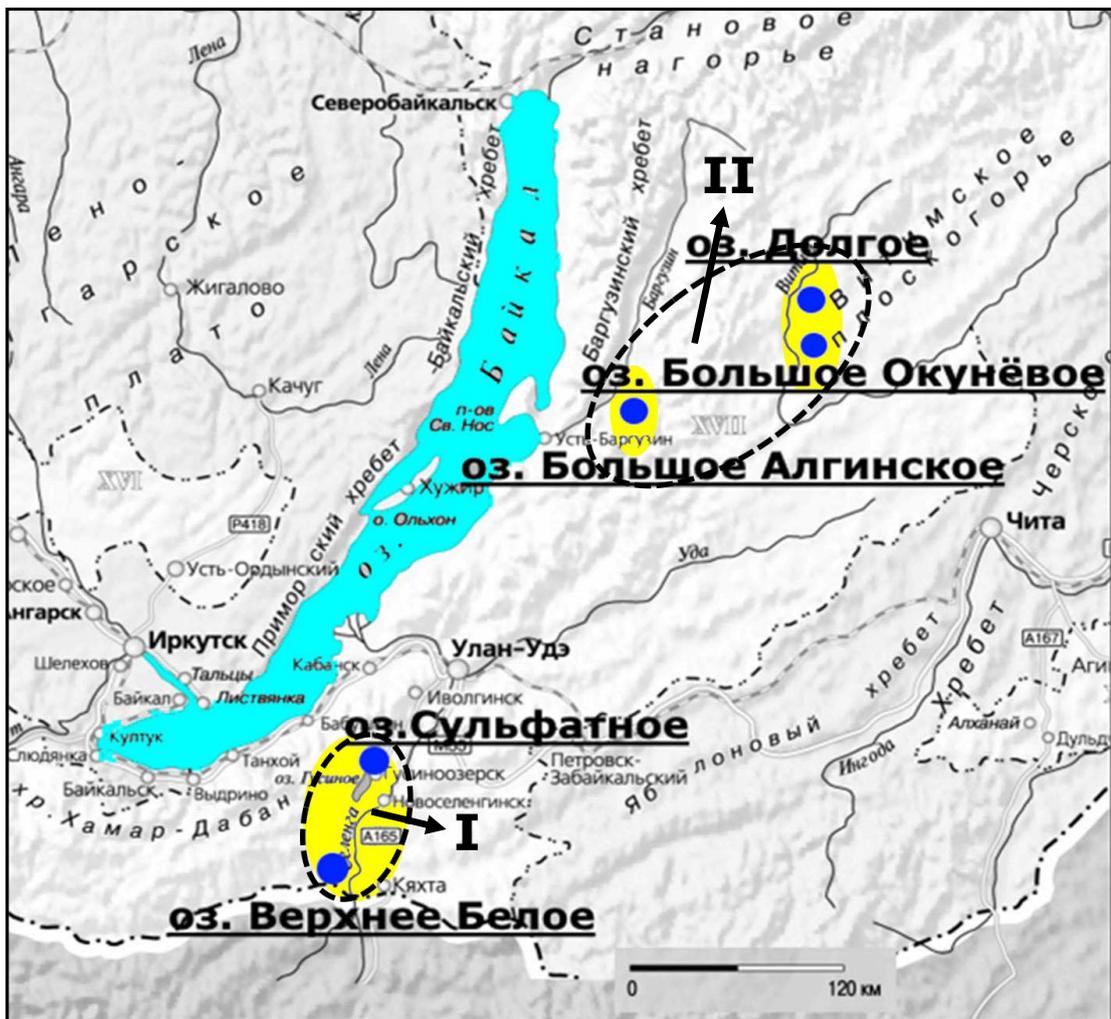


Рисунок 5.2. Расположение на карте возрастных групп малых солёных озёр Забайкалья: I – Объединены озёра Гусиноозёрской и Джидинской котловины (Сульфатное, Верхнее Белое); II – Объединены озёра Еравнинской и Баргузинской котловины (Долгое, Большое Окунёвое, Большое Алгинское).

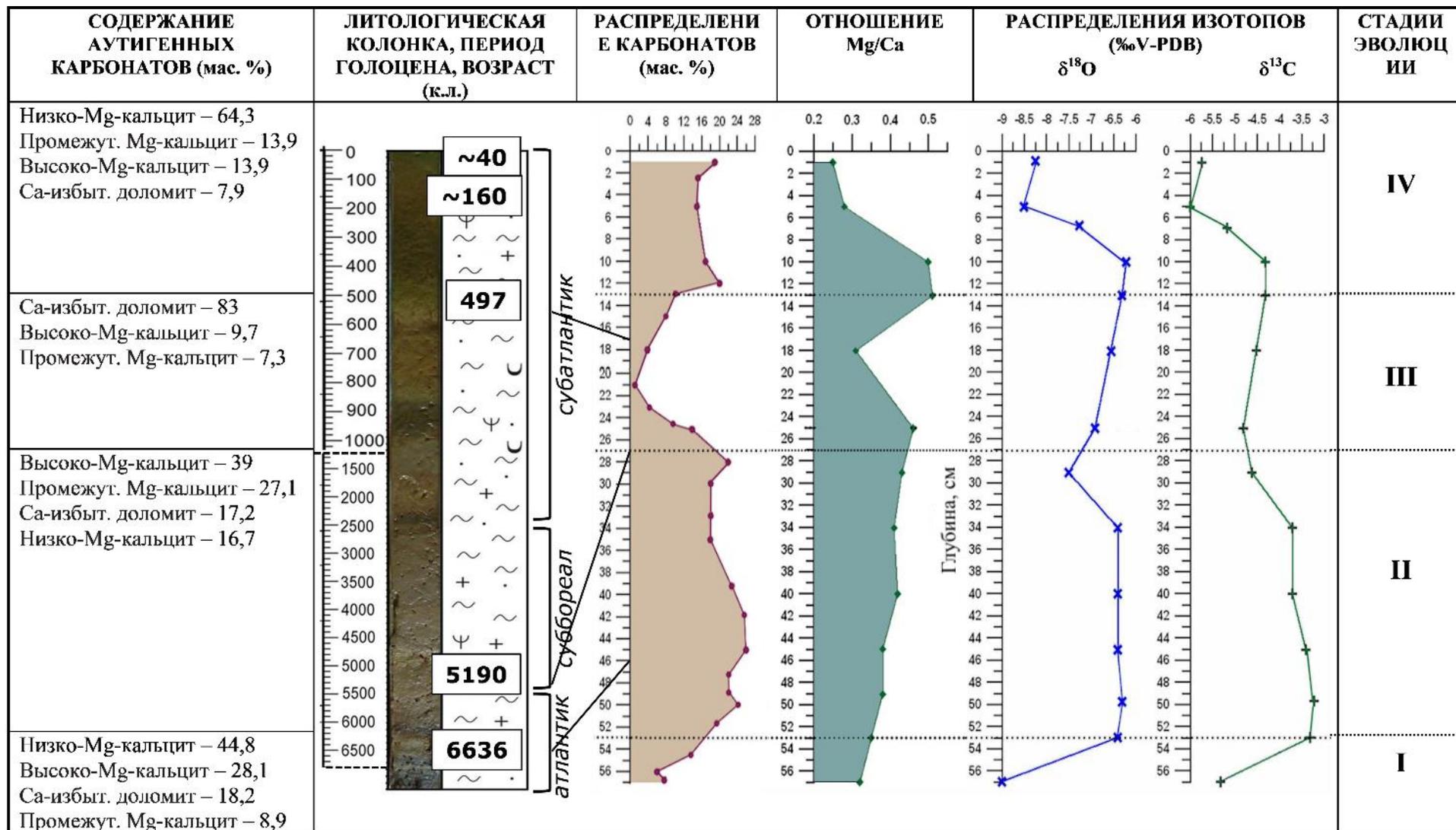
5.1. История формирования озёр в бореальный-атлантический периоды голоцена: Верхнее Белое, Сульфатное

Стадия I

Выделяется в толще осадков озера Верхнее Белое на глубине 55-66 см, озера Сульфатное – на глубине 53-57 см, (таблица 5.2, 5.3). Опираясь на данные радиоуглеродного датирования карбонатного вещества нижних горизонтов осадков озера Верхнее Белое (гл. ~64 см) – 10800 ± 280 к.л.н. и озера Сульфатное (гл. ~46 см) – 6636 к.л.н., озёра сформировались на границе пребореального/бореального и в первую половину атлантического периодов голоцена соответственно (таблица 5.1, 5.2, 5.3).

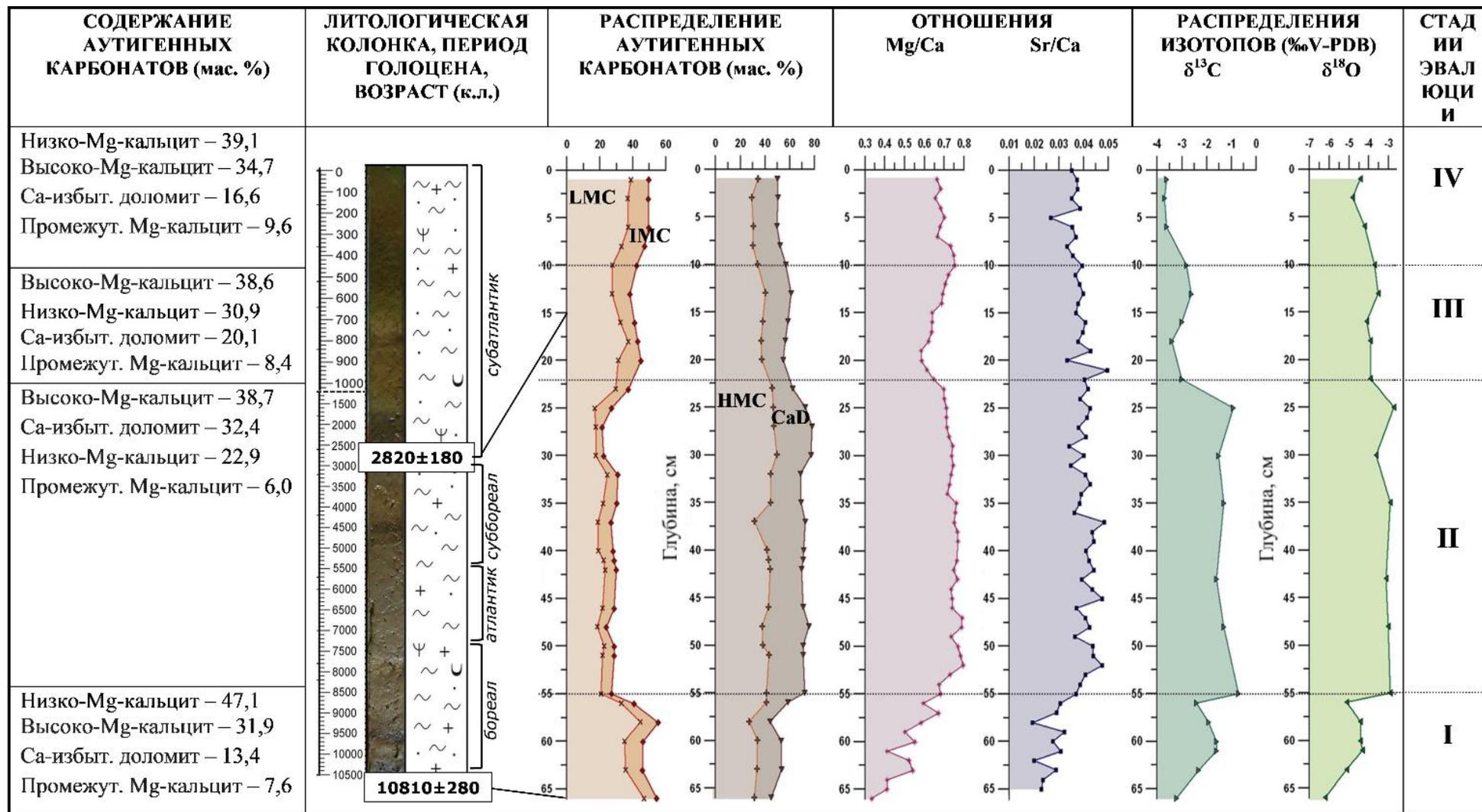
Климат бореального периода в Забайкалье был тёплый и сравнительно влажный, наблюдался расцвет темнохвойных еловых лесов (Виппер, Голубева, 1976; Хотинский, 1977; Базарова и др., 2011). Отмечалось обилие пыльцы пихты, которая весьма требовательна к температурному режиму, влагообеспеченности и плодородию почвы, что указывает на благоприятные климатические условия, наступившие после похолодания позднего дриаса. В атлантический период голоцена на территории Западного Забайкалья выпадало максимальное количество атмосферных осадков в условиях повышенной циклонической активности и умеренно-континентального климата (Безрукова и др., 2005). В донных отложениях преобладают низко-Mg-кальциты, доля которых по данным моделирования XRD спектров составляет ~47 мас. % (Верхнее Белое) и ~45 мас. % (Сульфатное) от суммы карбонатов (таблица 5.2, 5.3). В структуре низко-Mg-кальцита осадков озера Верхнее Белое содержится очень низкое количество $MgCO_3$ – 0,75 мол. % (рисунок 4.13 а). Высоко-Mg-кальциты в отложениях обоих озёр составляют ~30 мас. % от суммы карбонатов. Количество Са-избыточных доломитов, избыток $CaCO_3$ в которых составляет 6,5 мол. % (Верхнее Белое) и 5,9 мол. % (Сульфатное), меняется в пределах 13-18 мас. % от общего содержания карбонатов (рисунок 4.13 а, 4.23 б, таблица 5.2, 5.3).

Таблица 5.2. Сводная таблица основных характеристик карбонатной компоненты осадков сульфатного озера СУЛЬФАТНОЕ.



ПРИМЕЧАНИЕ: условные обозначения 1 2 3 4 5 6 7
 1 - пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки.

Таблица 5.3. Сводная таблица основных характеристик карбонатной компоненты осадков содового озера ВЕРХНЕЕ БЕЛОЕ.



ПРИМЕЧАНИЕ: условные обозначения 1 2 3 4 5 6 7

1 - пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки.

LMC – низко-Mg-кальцит, IMC – промежуточный Mg-кальцит, HMC – высоко-Mg-кальцит, CaD – Са-избыточный доломит.

В данный период отмечаются самые низкие величины Mg/Ca (0.4-0,5) и Sr/Ca (0,02) отношений, указывающие на умеренную солёность и высокий уровень стояния воды в озере (таблица 5.2, 5.3). В пользу положительного гидрологического баланса озера (увеличения притока свежих метеорных вод вследствие таяния ледников, обогащённых ^{16}O и ^{12}C) также свидетельствуют низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ (-6.5, -8.5 ‰V-PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ (-3.5, -5.5 ‰V-PDB) (таблица 5.2, 5.3). Нужно отметить, что на кривых распределения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в середине стадии в толще осадка на глубине 60-62 см в озере Верхнее Белое наблюдаются максимумы, совпадающие с некоторым уменьшением низко-Mg-кальцита и увеличением доли высоко-Mg-кальцита, что указывает на определённую нестабильность обстановок осадконакопления.

Стадия II

Является самой продолжительной из выделенных стадий: в отложениях озера Верхнее Белое на глубине 22-55 см и в интервале 27-53 см осадков озера Сульфатное. Судя по возрасту выше залегающих осадков в озере Верхнее Белое 2800 ± 180 к.л.н (на гл. ~15 см), скорость осадконакопления была очень низкая ~ 0,06 мм/год, стадия охватывает вероятно конец бореального периода и полностью атлантический и суббореальный периоды голоцена (таблица 5.1, 5.3). В озере Сульфатное данная стадия охватывает вторую половину атлантического периода, когда циклонический режим ослабевает и сокращается количество атмосферных осадков.

В отложениях озера Сульфатное постепенно увеличивается доля промежуточных Mg-кальцитов (~27 мас. %) и высоко-Mg-кальцитов (~40 мас. %). Резко увеличивается содержание высоко-Mg-кальцитов (до 40 мас. %) и Ca-избыточных доломитов (до 30-35 мас. %) в осадках озера Верхнее Белое, в общей сложности на их долю приходится ~70-75 мас. % от суммы карбонатов. Также отмечается небольшое количество арагонита. Известно, что озёра, в которых был найден Ca-избыточный доломит, являются или были во время его осаждения мелководными или плайевыми (Last, 1990). Постоянное присутствие в осадках

Са-избыточных доломитов в количестве не менее 15-20 мас. % свидетельствует о том, что озёра на протяжении всего голоцена были как минимум мелководными. Эпизодически появляется гипс, что также подтверждает усиление аридных условий в регионе. О значительной аридизации климата и обмелении озёр в этот период времени свидетельствуют довольно высокие, по сравнению с I стадией, величины $\delta^{18}\text{O}$ (-3, -6.5 ‰V-PDB) - процесс испарения превалирует над притоком и $\delta^{13}\text{C}$ (-1, -3.5 ‰V-PDB) - уменьшение притока свежих метеорных вод, обогащённых лёгким изотопом ^{12}C , и поглощение ^{12}C при фотосинтезе за счёт увеличения органической продуктивности в мелководном озере (таблица 5.2, 5.3).

Стадия III

В озере Сульфатное выделяется в толще осадков на глубине 13-27 см и, судя по дате на нижней границе (гл. ~27 см) 5190 к.л.н., охватывает суббореал и большую часть субатлантического периода голоцена. Для озера Верхнее Белое эта стадия выделяется в интервале отложений на глубине 10-22 см и в соответствии с датой средней части осадочной толщи (на гл. ~15 см) охватывает конец суббореала и большую часть субатлантического периода.

Так, в озере Сульфатное эта стадия характеризуется экстремальным падением уровня воды. Происходит дальнейшее снижение количества осадков, климат становится резко континентальным. Отложения отличаются низким уровнем карбонатакопления, в отдельных интервалах карбонаты отсутствуют, в осадках формируются преимущественно Са-избыточные доломиты – до 83 мас. % от суммы карбонатов (таблица 5.3). Сохраняются высокие величины $\delta^{18}\text{O}$ (-6.5‰V-PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ (-4.5‰V-PDB). Опираясь на литологическое описание осадочного разреза, можно утверждать, что имели место продолжительные перерывы в осадконакоплении (рисунок 4.13 б).

Более благоприятные условия складываются в начале III стадии для озера Верхнее Белое. Судя по увеличению содержания в осадках низко-Mg-кальцитов (до 30 мас. %) за счёт уменьшения доли Са-избыточных доломитов (20 мас. %), озёрная котловина постепенно начинает обводняться. Также наблюдается

уменьшение Mg/Ca отношения (0.6) и уменьшение величин $\delta^{18}\text{O}$ (-4.5‰V-PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ (-3.5‰V-PDB) (таблица 5.3). Значительное отрицательное смещение $\delta^{13}\text{C}$, по видимому, связано с повышением температуры и последующей деградацией образовавшегося ранее в мелководном озере органического материала, в результате чего происходило обогащение поверхностных вод лёгким углеродом ^{12}C . Однако в конце стадии происходит уменьшение доли низко-Mg-кальцитов и увеличение высок-Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов, уровень воды в озере вновь падает. Отмечаются более высокие величины Mg/Ca отношения (0.7) и $\delta^{18}\text{O}$ (-3‰V-PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ (-4‰V-PDB). Сохраняется высокая вероятность перерывов в осадконакоплении, судя по малому количеству накопившегося осадка. Можно сказать, что для озера Верхнее Белое данная стадия характеризуется нестабильными обстановками осадконакопления.

Стадия IV

Стадия охватывает конец субатлантического периода до современности: в озере Сульфатное выделяется с глубины осадочной толщи 13 см, в озере Верхнее Белое – с глубины 10 см. Данный период в истории озёр характеризуется отчётливой тенденцией увлажнения климата, преобладают низко-Mg-кальциты – ~64 мас. % и ~39 мас. % соответственно. Отмечается синхронное уменьшение величин $\delta^{18}\text{O}$ (-8.5, -3 ‰V-PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ (-6, -4 ‰V-PDB). Полученные данные свидетельствуют о некотором смягчении и гумидизации климатических условий в регионе.

5.2. История формирования озёр в суббореальный-субатлантический периоды голоцена: Большое Алгинское, Долгое и Большое Окунёвое

Озеро Большое Алгинское является наиболее древним из бассейнов данной группы. По результатам проведенных исследований выделено 4 стадии его эволюции в голоцене.

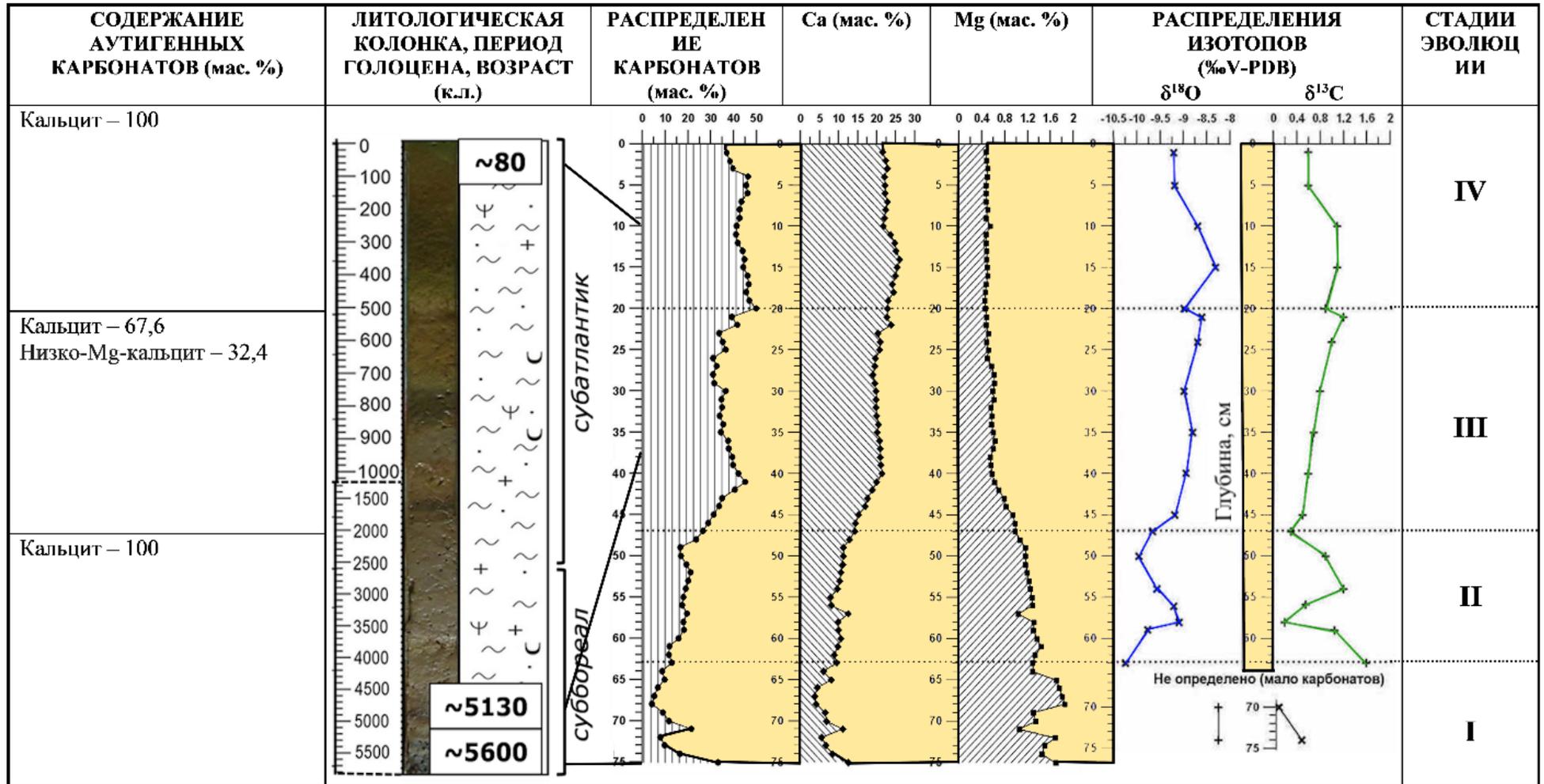
Стадия I

В подошве осадочной толщи озера Большое Алгинское на глубине ~75 см радиоуглеродный (^{14}C) возраст карбонатного вещества составляет 5600 ± 220 к.л.н (таблица 5.4). Судя по этой дате осадки данной стадии (интервал глубин 63-75 см) образовались на границе атлантического и суббореального периодов голоцена (таблица 5.1). Содержание аутигенного карбоната в осадках стадии I невелико – 5-15 мас. % минерального состава (таблица 5.4), причем он целиком представлен стехиометрическим кальцитом, что свидетельствует о слабой минерализации озёрных вод на начальном этапе формирования водоема. На сравнительно высокую влагообеспеченность территории указывает и минимальное значение $\delta^{18}\text{O}$ – -10.5‰V-PDB , наблюдаемое в конце первой стадии.

Стадия II

Стадия II выделяется в осадочные толще озера Большое Алгинское в интервале глубин 47-63 см и, судя по возрасту вышележающих осадков ~5130 к.л.н. (на гл. ~37 см), относится к первой половине суббореального периода голоцена (таблица 5.1). В отложениях наблюдается увеличение содержания хемогенного кальцита вверх по разрезу – до 30 мас. % от минерального состава в конце стадии (таблица 5.4), что может свидетельствовать о возрастании аридности климата. По данным изотопного анализа на глубине 58 см отмечается максимум величины $\delta^{18}\text{O}$ (-9‰V-PDB) и резкий минимум величины $\delta^{13}\text{C}$ ($+0.4\text{‰V-PDB}$). Это, вероятно, связано с тем, что произошло значительное кратковременное похолодание, которое привело к уменьшению притока пресных вод в озеро, деградации органической жизни и в результате этого к обогащению озёрной воды лёгким изотопом ^{12}C (таблица 5.4).

Таблица 5.4. Сводная таблица основных характеристик карбонатной компоненты осадков сульфатного озера БОЛЬШОЕ АЛГИНСКОЕ.



ПРИМЕЧАНИЕ: условные обозначения 1 2 3 4 5 6 7
 1 – пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомей, 6 – раковины моллюсков, 7 – растительные остатки.

Стадия III

К данной стадии отнесены отложения озера Большое Алгинское в интервале глубин 20-47 см, возрастные границы которого точно установить невозможно из-за отсутствия достаточного количества радиоуглеродных дат. Опираясь на дату ~5130 к.л.н. на гл. 37 см и возраст вышележающих осадков (~80 к.л.н на гл. 10 см) можно предположить, что стадия охватывает большую часть суббореального периода голоцена и, возможно, ранний субатлантик (таблица 5.1, 5.4). Малая мощность осадков, отвечающая достаточно продолжительному эпизоду, свидетельствует о длительных перерывах в осадконакоплении.

В указанный данный период в отложениях озера продолжает увеличиваться содержание аутигенных карбонатов (до 45-50 мас. %), в отдельных образцах присутствуют гипс, тенардит, ангидрит и пирит. Моделирование XRD профилей выявило присутствие в осадочной толще этого интервала низко-Mg-кальцитов до 32 мас. % от суммы всех карбонатов (таблица 5.4), появление которых в озёрных осадках является индикатором обмеления водоёма, усиления степени его минерализации вследствие иссушения климата. На это же указывают и высокие значения отношений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов: до -8.5 ‰V-PDB и +1,2‰V-PDB соответственно.

Стадия IV

Последняя стадия в истории формирования оз. Большое Алгинское выделяется в интервале 0-20 см (таблица 5.4). Радиоуглеродное датирование осадков озера Большое Алгинское на глубине 10 см, уточнённое датированием гамма-спектрометрией по ^{210}Pb , показало возраст 80 ± 20 к.л.н., что соответствует позднему субатлантическому периоду голоцена. Стадия характеризуется максимальным содержанием аутигенных карбонатов в осадочном разрезе озера (до 45-50 мас. %), которые представлены хемогенным CaCO_3 (таблица 5.4).

Судя по максимуму значения $\delta^{18}\text{O}$ в осадочном разрезе озера Большое Алгинское, поступление метеорных вод было ограничено, мелководное озеро зарастало, поглощение лёгкого изотопа ^{12}C водной растительностью приводило к увеличению содержания в осадках тяжёлого изотопа ^{13}C . Нельзя исключать и

наличие перерывов в осадконакоплении. С глубины 10 см содержание тяжёлых изотопов ^{18}O и ^{13}C снижается, природно-климатические условия в районе локализации водоёма смягчаются, что подтверждается данными диатомового анализа. Это самый насыщенный створками диатомей интервал, среди которых преобладают и виды обрастаний дна, озеро остаётся мелководным вплоть до современного состояния.

Таким образом, установлено, что озеро на протяжении всего рассматриваемого периода было мелководным, имели место перерывы в осадконакоплении. Отчётливая тенденция увеличения содержания хемогенных карбонатов от подошвы к кровле разреза свидетельствует об усилении аридности климата голоцена на территории Баргузинской впадины. Малые содержания хемогенного кальцита в стадию I и отсутствие ковариантности распределения величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в осадочном разрезе в стадию II свидетельствует о том, что озеро в эти периоды было открытым. В стадиях III и IV наблюдается ковариантность графиков распределения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, характерная для закрытых водоёмов (Talbot, 1990). Таким образом, на границе стадий II и III происходили серьёзные изменения гидрологического режима озера, обусловленные усилением аридности климата, и лишь в последние десятилетия отмечается некоторая тенденция к его увлажнению.

Наиболее молодыми из изученных бассейнов являются озёра Долгое и Большое Окунево. Комплексное изучение донных осадков позволило выделить ряд стадий эволюции этих водоемов.

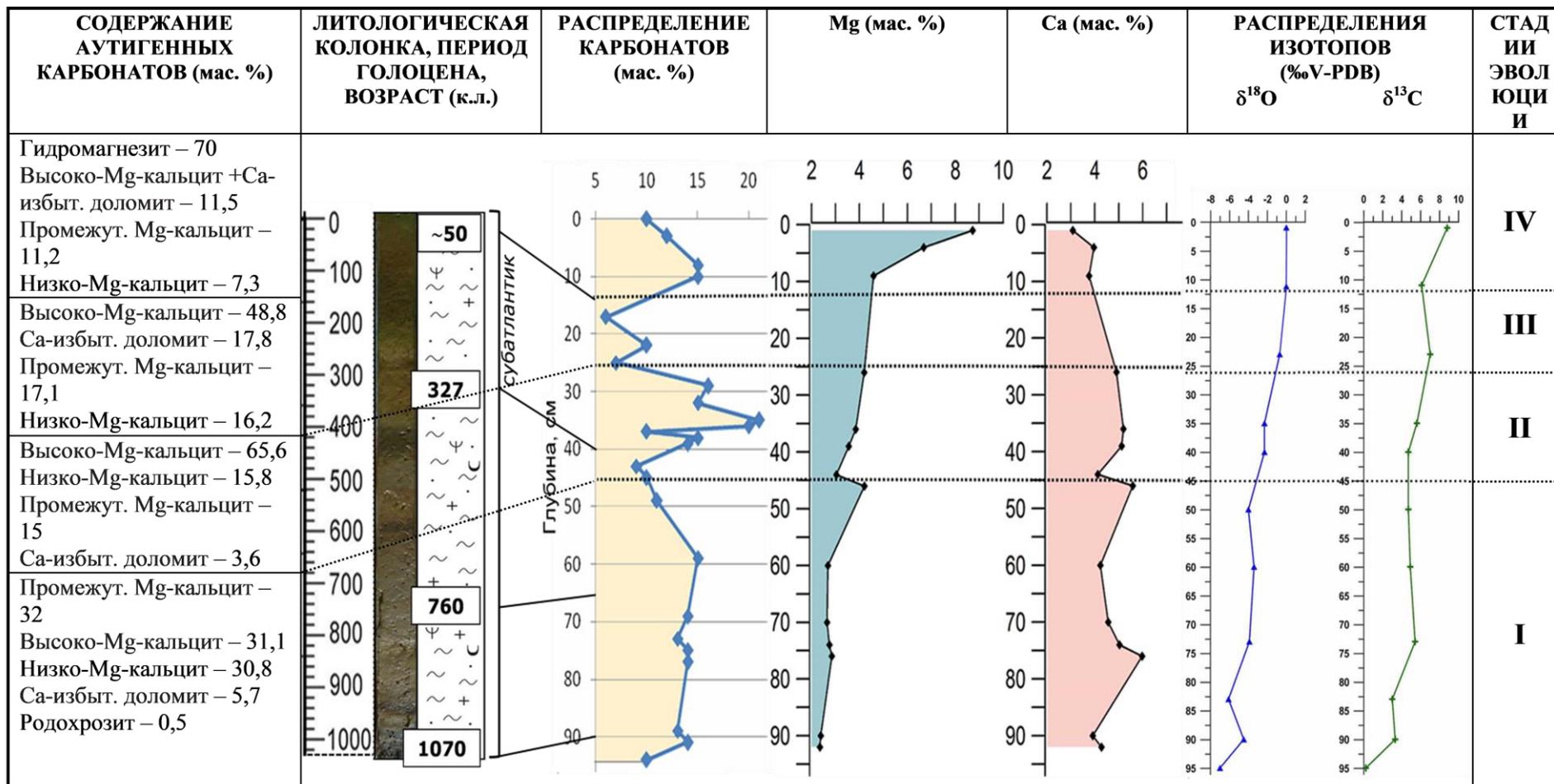
Стадия I

Возраст отложений в основании охарактеризованного керном осадочного разреза озера Долгое составляет 1070 к.л.н. (гл. 95 см), а озера Большое Окунёвое – 563 к.л.н. (гл. 66 см). Эти даты соответствуют среднему и позднему субатлантическому периоду голоцена соответственно (таблица 5.1). К первой стадии отнесены осадки озера Долгое в интервале глубины 45-96 см (наиболее продолжительная) и озера Большое Окунёвое – 55-66 см (таблица 5.5, 5.6).

Содержание аутигенных карбонатов в отложениях этого интервала было низкое: до 15 мас. % от минерального состава в оз. Долгое и до 10 мас. % в оз. Большое Окунёвое. Это является показателем слабой минерализации и умеренной карбонатной щёлочности вод озёр. Карбонаты представлены магниальными кальцитами разной степени магниальности и Са-избыточными доломитами. Среди них преобладают: низко-Mg-кальциты ~31 мас. % и ~84 мас. % (Долгое и Большое Окунёвое соответственно), промежуточные Mg-кальциты 32 мас. % (Долгое) от суммы карбонатов, преимущественное формирование которых происходит в условиях сравнительно влажного климата.

О наличии притока свежих метеорных вод, обогащенных лёгким изотопом кислорода, можно судить по низким отрицательным значениям $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах оз. Долгое: от -8 до -4 ‰V-PDB. В то же время карбонаты постепенно обогащаются тяжёлым изотопом ^{13}C вследствие поглощения лёгкого изотопа ^{12}C водной растительностью при фотосинтезе, величины $\delta^{13}\text{C}$ возрастают от 0 до 4 ‰V-PDB.

Таблица 5.5. Сводная таблица основных характеристик карбонатной компоненты осадков содового озера ДОЛГОЕ.

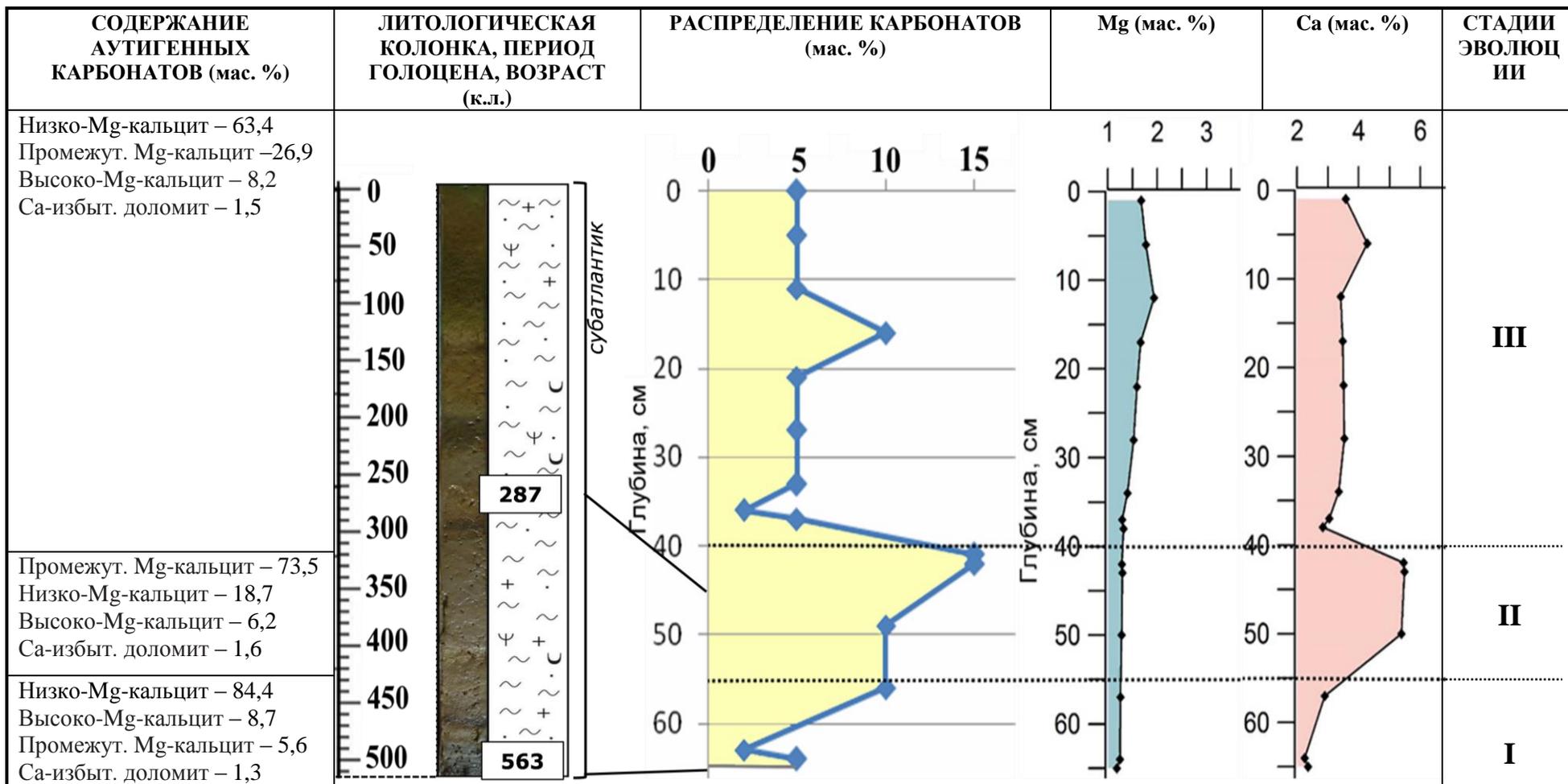


ПРИМЕЧАНИЕ: условные обозначения



1 - пелит, 2 - алеврит, 3 - песок, 4 - гравий, 5 - диатомеи, 6 - раковины моллюсков, 7 - растительные остатки.

Таблица 5.6. Сводная таблица основных характеристик карбонатной компоненты осадков содового озера БОЛЬШОЕ ОКУНЁВОЕ.



ПРИМЕЧАНИЕ: условные обозначения



1 - пелит, 2 – алеврит, 3 – песок, 4 – гравий, 5 – диатомеи, 6 – раковины моллюсков, 7 - растительные остатки.

Стадия II

В разрезах осадочных толщ озёр Долгое и Большое Окунёвое эта стадия отвечает глубинам 25-45 см и 40-55 см соответственно. По данным радиоуглеродного датирования отложений: 327 к.л.н. в оз. Долгое на гл. 40 см и 287 к.л.н. в оз. Большое Окунёвое на гл. 45 см, они сформировались во второй половине субатлантического периода (таблица 5.1). Общей тенденцией для обоих озёр является возрастание интенсивности карбонатакопления снизу-вверх по разрезу. Данная стадия в озёрах Долгое и Большое Окунёвое отличается максимальным содержанием карбонатов – до 25 мас. %, и до 15 мас. % соответственно. Согласно данным изотопного анализа для оз. Долгое характерны более высокие по сравнению с I стадией величины $\delta^{18}\text{O}$ (до -2‰V-PDB) и $\delta^{13}\text{C}$ (до 6‰V-PDB). О наличии притока свежих метеорных вод, обогащенных лёгким изотопом кислорода, можно судить по низким отрицательным значениям $\delta^{18}\text{O}$ в озёрах Большое Алгинское и Долгое – -10.5 и -4‰V-PDB соответственно. В то же время карбонаты обогащены тяжёлым изотопом ^{13}C (вследствие поглощения лёгкого изотопа ^{12}C водной растительностью при фотосинтезе), величины $\delta^{13}\text{C}$ составляют $+1.6$ и $+4 \text{‰V-PDB}$ соответственно.

Стадия III

В озере Долгое эта стадия является наименее продолжительной и охватывает отложения в интервале глубины 12-25 см, возраст верхней границы которых составляет ~ 50 к.л.н, что соответствует позднему субатлантику (таблица 5.1, 5.5). Для самого молодого озера Большое Окунёвое это последняя стадия его эволюции, отложения которой залегают в интервале 0-40 см (таблица 5.1, 5.6).

В течение III стадии в озере Долгое уменьшается количество аутигенных карбонатов в осадках до 5-10% от минерального состава. Наблюдается увеличение содержания Са-избыточных доломитов (~ 18 мас. %) за счёт уменьшения доли высоко-Mg-кальцитов (~ 49 мас. %), что указывает на обмеление озера Долгое (вплоть до плейстоцена) и дальнейшее иссушение регионального климата. О нарастании аридизации свидетельствуют также высокие величины $\delta^{18}\text{O}$ (до $\sim 0 \text{‰V-PDB}$) и $\delta^{13}\text{C}$ (до 7‰V-PDB) карбонатов озера Долгое.

Вверх по разрезу озера Большое Окунёвое также снижается количество карбонатов в отложениях (до 5-10 мас. %), доля промежуточных Mg-кальцитов уменьшается (до 27 мас. %), преобладают низко-Mg-кальциты (~63 мас. %), что указывает на некоторое опреснение озёрного бассейна и повышение его уровня в течение последних 200 лет.

Стадия IV

Последняя стадия в истории формирования озера Долгое отвечает интервалу глубин 0-12 см (таблица 5.5); возраст нижней границы стадии (на гл. 12 см) составляет ~50 к.л.н. Данный этап характеризуется более высоким содержанием аутигенных карбонатов по сравнению с предыдущей стадией - до 15 мас. % от минерального состава осадков (таблица 5.5). В отложениях озера преобладает гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, в подчинённом количестве присутствуют магнезиальные кальциты разной степени магнезиальности и Ca-избыточные доломиты. Так, в низах IV стадии $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ встречается в отдельных образцах, вверх по разрезу его количество увеличивается, и в верхних слоях осадка его содержание составляет ~70-75 мас. % от суммы всех карбонатов (таблица 5.5).

Образование $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ в озёрных осадках представляет особый интерес, так как он считается предшественником магнезита $MgCO_3$. По данным публикаций многих авторов (Von der Borch, 1965; Lippmann, 1973; Schmidt, 1987; Deelman, 2011) было установлено, что в голоценовых и современных осадках $MgCO_3$ обычно встречается в отложениях мелководных озёр, часто плайевых, со значительными сезонными колебаниями водного баланса. Воды этих озёр обладают высокой щёлочностью (pH=8.9–9.0 и выше). Также благоприятным фактором является присутствие большого количества водной растительности. Кроме того, определённую роль может сыграть предварительное осаждение карбонатов Ca в виде $CaCO_3$ (триг.), $CaCO_3$ (ромб.) или Mg-кальцитов, за счёт чего существенно уменьшается концентрация Ca^{2+} в растворе. $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ в этом случае может осаждаться первым непосредственно из водной среды, и в дальнейшем, уже в осадке преобразуется в

безводный MgCO_3 . В соответствии с химическим составом воды (Приложение 2) количество осажденного $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может достигать 161 мг/л. Появление $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в верхнем слое осадка озера Долгое может свидетельствовать об эвтрофикации водоёма.

Анализ распределения величин $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах осадочной толщи озера Долгое показал, что в целом наблюдается ковариантность в их распределении, присущая закрытым водоёмам. Заметный рост $\delta^{13}\text{C}$ до 9‰V-PDB обусловлен поглощением лёгкого изотопа ^{12}C при фотосинтезе за счёт первичной органической продуктивности в мелководном озере и, вероятно, уменьшением притока свежих метеорных вод, обогащённых лёгким изотопом ^{12}C .

ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

Хемогенные карбонаты озёрных отложений являются надёжными индикаторами палеоклиматических изменений, благодаря широкой вариативности их кристаллохимических и структурных особенностей.

Основными физико-химическими параметрами, контролирующими осаждение карбонатов, являются: соотношение растворённых в воде Mg^{2+} и Ca^{2+} солёность, карбонатная щёлочность, рН, температура воды и биопродуктивность озера. Эти факторы зависят от водного баланса озера, связанного, в свою очередь, с ландшафтно-климатическими условиями.

Аридизация климата сопровождается снижением уровня воды и ростом соотношения Mg/Ca . Вследствие роста этого соотношения происходит осаждение высоко-Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов. Гумидизация климата приводит к образованию низко-Mg-кальцитов и промежуточных Mg-кальцитов. Образование гидромагнезита обусловлено высокой концентрацией Mg^{2+} в растворе и высокой карбонатной щёлочностью, а также $\text{pH} \approx 9$.

На основании кристаллохимического анализа хемогенных карбонатов в донных отложениях озёр Забайкалья, последовательности их формирования, а также с учётом особенностей геохимии вод озера и данных изотопного состава

$\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов были выделены стадии эволюции водных бассейнов и определены периоды преимущественной аридизации/гумидизации климата голоцена. По данным радиоуглеродного ^{14}C анализа был определён возраст озёр, уточнённый датированием гамма-спектрометрией по ^{210}Pb (последние ~150 лет).

Самым молодым из исследованных озёр является Большое Окунёвое, оно образовалось примерно ~ 560 к.л.н в поздний субатлантический период голоцена. В подошве осадочного разреза преобладают низко-Mg-кальциты (до 84 мас. %). На глубине 45 см наблюдается максимум карбонатонакопления в осадках, возрастная отметка составляет 287 к.л.н., осаждаются преимущественно промежуточные Mg-кальциты (до 74 мас. %), свидетельствующие об усилении аридности климата голоцена на данном этапе формирования озера. А в завершающую стадию его формирования обстановка в озере улучшается, происходит опреснение водоёма, осаждаются в основном низко-Mg-кальциты (до 63 мас. %).

В 2 км от озера Большое Окунёвое находится озеро Долгое, начало формирования которого началось 1070 к.л.н. в среднем субатлантическом периоде голоцена, который характеризуется в общем влажным и прохладным климатом, близким к современному. В низах осадочного разреза преобладают низко-Mg-кальциты (31 мас. %) и промежуточные Mg-кальциты (32 мас. %), которые с глубины 45 см сменяются преимущественным осаждением высоко-Mg-кальцитов (66 мас. %), климат становится суше. Выше по разрезу появляется гидромагнезит, который в кровле разреза становится доминирующим карбонатным минералом (~70-75 мас. %).

Озеро Большое Алгинское сформировалось около ~5600 к.л.н., на границе атлантического и суббореального периодов. Хемогенные карбонаты представлены кальцитом с минимальным (5-10 мас. %) содержанием в подошве осадочного разреза, озеро было мелководным. Вверх по разрезу карбонатонакопление увеличивается. В интервале глубины 10-47 см в осадках отмечается низко- (~32 мас. %). В верхнем горизонте осадочной толщи низко-

Mg-кальцит исчезает, содержание аутигенного кальцита достигает максимального количества 45-50 мас. % минеральной компоненты осадка.

Возраст начала образования озера Сульфатное составляет 6630 к.л.н. и образовалось оно в средний атлантический период голоцена. Климат в данный период времени умеренно-континентальный, в осадках преобладают низко-Mg-кальциты (~45 мас. %). Во вторую половину атлантического периода климат становится засушливым, преобладают высоко-Mg-кальциты (39 мас. %) и промежуточные Mg-кальциты (27 мас. %). В суббореальный период карбонатакопление уменьшается, образуются преимущественно Ca-избыточные доломиты (до 83 мас. %), происходит усиление аридности. В результате увлажнения климата в субатлантический период, происходит обводнение озёрной котловины, формируются преимущественно низко-Mg-кальциты (до 64 мас. %).

Самым древним из исследованных озёр является Верхнее Белое, начала формирования которого происходит 10810 ± 280 к.л.н., дата перехода от пребореального к бореальному периоду голоцена. В низах осадочного разреза преобладают низко-Mg-кальциты (47 мас. %), осаждение которых сопровождается самыми низкими значениями Mg/Ca и Sr/Ca отношений, что указывает на высокий уровень стояния воды в озере. Вверх по разрезу скорость осадконакопления уменьшается, происходит увеличение содержания высоко-Mg кальцитов и Ca-доломита, на долю которых в общей сложности приходится ~70-75 мас. % от суммы карбонатов. Также вместе с ними образуется небольшое количество арагонита, что указывает на повышенные концентрации в воде Mg^{2+} и ее солёность. Затем озёрная котловина постепенно начинает обводняться, о чём можно судить по увеличению содержания в осадках низко-Mg и промежуточных Mg-кальцитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аутигенные карбонатные минералы широко распространены в осадочных последовательностях озёр, а их ассоциации, структурные и кристаллохимические особенности могут служить надёжными показателями обстановок континентальной седиментации.

Целью работы было изучение аутигенных карбонатов в голоценовых донных осадках малых минеральных озёр Забайкалья для выявления их минералого-кристаллохимических характеристик, закономерностей формирования и последовательности осаждения в зависимости от изменений региональных природно-климатических обстановок.

Для достижения поставленной цели был решен ряд задач: изучен вещественный состав голоценовых донных отложений исследуемых минеральных озёр Забайкалья с помощью комплекса минералогических, литологических, геохимических и других методов анализа; выявлены ассоциации хемогенных карбонатов донных осадков, их кристаллохимические и структурные особенности, закономерности формирования и количественные соотношения отдельных минеральных фаз; установлен характер зависимости карбонатообразования в изученных разрезах от региональных природно-климатических обстановок седиментации; на основе детальных минералого-кристаллохимических исследований аутигенных карбонатов из датированных осадочных разрезов изучаемых озёр были выделены стадии их эволюции, определены периоды увлажнения и аридизации климата в процессе формирования озёр.

Объектами исследования послужили голоценовые донные отложения бессточных минеральных озёр Забайкалья (Республика Бурятия): оз. Большое Окунёвое, оз. Долгое, оз. Сульфатное, оз. Верхнее Белое и оз. Большое Алгинское. Они локализованы в четырёх озёрных системах, относятся к категории малых мелководных, имеют различный тип минерализации и рН воды;

основным источником их водного питания являются атмосферные осадки, определенную роль играют также подземные воды.

Донные отложения озёр состоят из терригенной, хемогенной и биогенной компонент. Вещественный состав осадков изучался комплексом методов, включающим рентгеновскую дифрактометрию (XRD), ИК-спектроскопию, элементный анализ, лазерную гранулометрию, анализ стабильных изотопов кислорода и углерода ^{18}O и ^{13}C , электронную микроскопию, датирование осадков методами AMS (^{14}C) и гамма-спектроскопией (^{210}Pb). В работе был применён уникальный современный метод математического моделирования рентгеновских дифракционных спектров карбонатов, который позволил провести дифференциальную диагностику отдельных минеральных фаз, определить положение, интегральную интенсивность аналитического пика каждой фазы, получить количественные соотношения минералов в образце и их распределение в разрезе.

В настоящей работе изучалась хемогенная составляющая голоценовых озёрных отложений, а именно низкотемпературные карбонаты кальцит-доломитового ряда, а также ряд других карбонатных минералов, эпизодически присутствующих в осадках в подчиненных количествах.

Ранее, в ходе экспериментальных исследований (Карбонаты, 1987; и др.), был установлен ряд факторов, определяющих характер карбонатообразования в водных системах. Это величина Mg/Ca отношения в воде, ее солёность, pH и общая карбонатная щёлочность ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Металлы Cu, Zn, Pb в неорганической и органических формах, а также ГК (гуминовые комплексы) задерживают процесс осаждения карбонатов кальция и магния. Содержание Mg в кальцитах, упорядоченность их структуры, а также степень однородности состава осадка находится в прямой зависимости от скорости кристаллизации этих минералов, определяемой общей концентрацией карбонатных ионов и присутствием в воде примесей в форме органических и неорганических соединений. Повышение солёности ведёт к увеличению магниальности минералов. Образование менее стабильных карбонатов - арагонита, а также

моногидрокальцита и гидромагнезита - обусловлено высокой концентрацией Mg в растворе.

Аутигенные карбонаты исследуемых озёр, содержание которых в осадках колеблется в интервале 5-50 % от минерального состава, в основном относятся к кальцит-доломитовому ряду и сложены хемогенным кальцитом, Mg-кальцитами $(Ca,Mg)CO_3$ разной степени магнезиальности и Ca-избыточными доломитами. В низах разреза оз. Долгое обнаружен родохрозит, а в верхах разреза, впервые в осадках малых озёр Байкальского региона, обнаружен гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Встречаются и более метастабильные хемогенные карбонаты – арагонит и моногидрокальцит.

Аридизация климата сопровождается снижением уровня воды и ростом Mg/Ca отношения. Вследствие роста этого отношения происходит осаждение высоко-Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов. Гумидизация климата приводит к снижению степени магнезиальности карбонатов кальцит-доломитового ряда (осаждение промежуточных и низко-Mg кальцитов). Образование гидромагнезита обусловлено высокой концентрацией ионов Mg в растворе и высокой карбонатной щёлочностью, а также $pH \approx 9$.

На основании проведенных комплексных исследований, базирующихся на детальном анализе минералогии и кристаллохимии низкотемпературных карбонатов, были выделены стадии эволюции изученных озёрных бассейнов в голоцене, отвечающие циклам иссушения/увлажнения регионального климата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алёкин, О.А. Основы гидрохимии. Ленинград: Гидрометеорологическое издательство, 1953, 296 с.
2. Базарова В.Б., Гребенникова Т.А., Мохова Л.М., Орлова Л.А. Особенности озерного осадконакопления в степной зоне Юго-Восточного Забайкалья в голоцене (на примере отложений оз. Зун-Соктуй) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (3), с. 426-438.
3. Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Абзаева А.А. и др. // Геология и геофизика, 2005, т. 46, № 1, с. 21–33.
4. Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., Забелина Ю.С. Озеро Котокель – опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири // Докл. РАН, 2008, т. 420, № 2, с. 248-253.
5. Белобородова Г.В., Давыдова Ю.В., Казанский Ю.П. О возможности химического осаждения доломита из морских вод рифейской эры // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 4, с. 152-155.
6. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М: Недра, 1976, 344 с.
7. Белов Н.В. Основные этапы развития идей в кристаллографии // Потоки идей и закономерности развития естествознания / Под ред. Э.Н. Елисеевой, Ю.В. Сачковой, Н.В. Белова. Л., 1982, с. 159-172.
8. Борзенкова И.И., Зубаков В.А. Климатический оптимум голоцена как модель климата начала XXI века // Метеорология и гидрология, 1989, № 8, с. 69–77.
9. Борисова О.К. Ландшафтно-климатические изменения в умеренных широтах Северного и Южного полушарий за последние 130 000 лет. М.: ГЕОС, 2008, 264 с.
10. Борисова О.К. Ландшафтно-климатические изменения в голоцене. Известия РАН. Серия географическая, 2014, № 2, с. 3-18.
11. Валяшко М. Г., Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей, Москва, 1962, 397 с.
12. Величко А.А. Природный процесс в плейстоцене. М.: Наука, 1973, 256 с.
13. Величко А.А. К вопросу о последовательности и принципиальной структуре главных климатических ритмов плейстоцена // Вопросы палеогеографии плейстоцена ледниковых и перигляциальных областей / Под ред. Величко А.А., Гричука В.П. М.: Наука, 1981, с. 220–246.
14. Величко А.А. В поисках стратегии будущего // Изв. РАН. Сер. геогр., 1995, № 3, с. 11–24.

15. Величко А.А., Зеликсон Э.М., Борисова О.К. и др. Количественные реконструкции климата Восточно-Европейской равнины за последние 450 тыс. лет // Изв. АН. Сер. геогр., 2004, № 1, с. 7–25.
16. Величко А.А., Борисова О.К. Палеоаналоги глобального потепления 21 столетия // Докл. РАН, 2011, т. 438. № 2. с. 1–5.
17. Виппер П.Б., Голубева Л.В. К Истории растительности Юго-Западного Забайкалья в голоцене // Бюл. Комиссии по изучению четвертичного периода, 1976, № 45, с. 45-55.
18. Власов Н. А., Павлова Л. И., Чернышев Л. А. Минеральные озера // Минеральные воды южной части Восточной Сибири. — М.: Недра, 1962, с. 189–245.
19. Григорьева Т.Н., Казанский Ю.П., Ковалёва Л.Т. и др. Эволюция литогенеза в истории Земли. Новосибирск, 1981, с. 146-152.
20. Даниленко И.В., Солотчин П.А., Солотчина Э.П. Минералогия голоценовых осадков малых озер Байкальского региона: связь с палеоклиматом. Известия РАН. Серия географическая, 2015, № 4, с. 107–112.
21. Даниленко И.В., Солотчин П.А., Солотчина Э.П. Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений климата голоцена в осадках озера Долгое (Западное Забайкалье). Вопросы Естествознания, Иркутск, 2015, № 3(7), с. 88-95.
22. Дзюба, А.А., Тулохонов, А.К., Абидуева, Т.И., Гребнева, П.И. Распространение и химизм соленых озер Прибайкалья и Забайкалья // География и природные ресурсы. – 1997. - №4. – С. 65-71.
23. Дзюба А.А., Тулохонов А.К., Абидуева Т.И., Кулагина Н.В., Черных Л.А. Палеогеографические аспекты формирования соленых озер Баргузинской котловины // География и природные ресурсы, 1999, № 2, с. 66-73.
24. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. – М.: Наука, 1990, 214 с.
25. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. – М.: Наука, 1991, 175 с.
26. Дриц В.А., Сахаров Б.А., Плансон А., Бен Браим Дж. Распределение слоёв в смешаннослойных кристаллах одинакового состава // Кристаллография, 1984, т. 29, вып. 2, с. 350-355.
27. Карбонаты: минералогия и химия / Ред. Ридер Р.Дж. М.: Мир, 1987, 494 с.
28. Климаты и ландшафты Северной Евразии в условиях глобального потепления (ретроспективный анализ и сценарии) / Под ред. Величко А.А. М.: ГЕОС, 2010, 220 с.
29. Кожов М.М. Пресные воды Восточной Сибири (бассейн Байкала, Ангары, Витима, верхнего течения Лены и Нижней Тунгуски). Иркутское областное государственное

издательство, 1950, 230-277 с.

30. Коссовская А.Г. Проблемы геоминералогии / Литология в исследованиях Геологического института АН СССР. – М.: Наука, 1980, с. 110-158.
31. Котляков В.М., Лориус К. Четыре климатических цикла по данным ледяного керна из глубокой скважины на станции Восток в Антарктиде // Изв. РАН. Сер. геогр., 2000, № 1, с. 7–19.
32. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. — М.: Наука, 2004, 677 с.
33. Крылов А.А., Хлыстов О.М., Хачикубо А., Минами Х., Погодаева Т.В., Земская Т.И., Кржижановская М.Г., Музафарова Л.Э., Атанязов Р.Ж. Механизм формирования аутигенного родохрозита в приповерхностных осадках газогидратоносной структуры Санкт-Петербург-2 в центральной котловине озера Байкал // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2017, т. 12, № 1, 1-21,
34. Лидер М. Седиментология. Процессы и продукты. Пер. с англ. М. Мир, 1986, 439 с.
35. Лунина О. В., Гладков А. С., Неведрова Н. Н. Рифтовые впадины Прибайкалья: тектоническое строение и история развития, Новосибирск: Гео, 2009, 316 с.
36. Мандрикова Н.Т., Перозио Г.Н., Федюнина В.И. Экспериментальные работы по синтезу прото доломита // Карбонатные породы Сибири. Новосибирск: Наука, 1974, с. 79-89.
37. Минеральные воды южной части Восточной Сибири / Под ред. В.Г. Ткачука, Н.И. Толстихина М.Л., Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, разд. 4, с. 189-245. сер. 3, кн. 1, ч. 1—6, вып. 23, 550 с.
38. Минеральные воды южной части Восточной Сибири / Ред. Н. А. Власов, В. Г. Ткачук, Н. И. Толстихин. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. — Т. 2. — 198 с.
39. Михайлов В.Н, Добровольский, А.Д., Добролюбов, С.А. Гидрология: Учебник для вузов. 3-е издание. - Москва: Высшая школа, 2008, 464 с.
40. Намсараев Б. Б., Зайцева С. В., Хахинов В. В. и др. Минеральные источники и озера Баргузинской долины. — Улан-Удэ: Изд-во Бурят. ун-та, 2007. — 100 с.
41. Намсараев Б.Б, Хахинов В.В., Гармаев Е.Ж. и др. Водные системы Баргузинской котловины. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2007, 154 с.
42. Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П. Условия образования морских карбонатов. М., Наука, 1988, 132 с.
43. Никольская Ю.П., Гордеева Г.И. Физико-химические исследования условий формирования доломита в природе: I Междунар. геохим. конгр., Москва, 1971 г. М., 1973, т. 4, кн. 1, с. 314-325.
44. Обожин В. Н., Богданов В. Т., Кликунова О. Ф. Гидрохимия рек и озер Бурятии. —

Новосибирск: Наука, 1986. — 185 с.

45. Овчинников А.М. Минеральные воды. Государственное издательство геологической литературы министерства геологии СССР, Москва-Ленинград, 1947, 245 с.
46. Перозио Г.Н., Мандрикова Н.Т., Федюнина В.И. Осаждение протодоломитов, содержащих нефть // Моделирование и физико-химия литогенеза. Новосибирск: Наука, 1976, с. 42-51.
47. Плюснин А.М., Перязева Е.Г. Гидрологические и гидрохимические особенности озер Еравнинской котловины // География и природные ресурсы. 2012, №2, с. 67-74.
48. Плюснин А.М., Хажеева З.И., Санжанова С.С., Перязева Е.Г., Ангахаева Н.А. Сульфатные минеральные озера Западного Забайкалья: условия образования, химический состав воды и донных отложений // Геология и геофизика, 2020, т. 6, №8, с. 1055-1073.
49. Предбайкалье и Забайкалье / Отв. ред. В. С. Преображенский и др. – М.: Наука, 1965. – 492 с.
50. Ресурсы поверхностных вод СССР. Л.: Гидрометеиздат, 1973, т. 16, Вып. 3: Бассейн оз. Байкал, 400 с.
51. Сапожников Д.Г., Цветков А.И. Выделения водного карбоната Са на дне оз. Иссык-Куль // Докл. АН СССР, 1959, т. 124, № 2, с. 402-409.
52. Свальнов В.Н., Кулешов В.Н. Кальциевый родохрозит в осадках Гватемальской котловины // Литология и полезные ископаемые, 1994, № 3, 20-35.
53. Склярлов Е.В., Склярова О.А., Меньшагин Ю.В., Данилова М.А. Минерализованные озера Забайкалья и Северо-Восточной Монголии: особенности распространения и рудогенерирующий потенциал // География и природные ресурсы, 2011, № 4, с. 29-39.
54. Скропышев А.В., Кукуй А.Л. Исландский шпат, Л., «Недра», 1973.
55. Смирнов С.З., Кулик Н.А., Литасов Ю.Д., Вишневский А.В., Страховенко В.Д. Основные понятия минералогии и процессы минералообразования: Учебное пособие. Н-ск: РИЦ НГУ, 2015, 167 с.
56. Солончатые и солёные озёра Забайкалья: гидрохимия, биология / Под ред. Намсараева Б.Б. Улан-Удэ, Изд-во Бурятского госуниверситета, 2009, 340 с.
57. Солотчин П.А., Склярлов Е.В., Солотчина Э.П., Маркова Ю.Н. Карбонатная седиментация в малых минеральных озерах Западного Забайкалья: отклик на изменения климата голоцена // Докл. РАН, 2017, т. 473, № 6, с. 703-708.
58. Солотчин П.А., Солотчина Э.П., Склярлов Е.В., Страховенко В.Д., Жданова А.Н., Даниленко И.В. Аутигенное карбонатообразование в малых озёрных бассейнах Западного Забайкалья. Вестник Забайкальского государственного университета, 2018, т. 24, № 6, 45-54.

59. Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 234 с.
60. Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм хемогенных карбонатных минералов в осадках соленых озер аридных и семиаридных зон: связь с палеоклиматом // Минералы: строение, свойства, методы исследования, 2011, № 3, с. 57-59.
61. Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Прокопенко А.А., Столповская В.Н., Солотчин П.А., Шульженко С.Г. Глинистые минералы и палеоклиматические сигналы в голоцен-плейстоценовых осадках озера Байкал // Докл. РАН, 2004, v. 398, № 3, с. 390-395.
62. Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н., Прокопенко А.А., Солотчин П.А. Минералогия карбонатов в осадках озера Хубсугул: водный баланс и палеоклиматические обстановки // Докл. РАН, 2008, т. 419, №3, с. 387-392.
63. Солотчина Э.П., Склярлов Е.В., Вологина Е.Г., Орлова Л.А., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Карбонаты в осадочной летописи соленого озера Цаган-Тырм (Западное Прибайкалье): новый тип палеоклиматических сигналов высокого разрешения // Докл. РАН, 2008, т. 421, № 3, с. 391-398.
64. Солотчина Э.П., Склярлов Е.В., Вологина Е.Г., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Склярова О.А., Изох О.П., Ухова Н.Н. Климатические сигналы в карбонатной осадочной летописи голоцена озера Намши-Нур, Западное Прибайкалье // Докл. РАН, 2011, т. 436, № 6, с. 814-819.
65. Солотчина Э.П., Склярлов Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Столповская В.Н., Склярова О.А., Ухова Н.Н. Реконструкция климата голоцена на основе карбонатной осадочной летописи малого соленого озера Верхнее Белое, Западное Забайкалье // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (12), с. 1756-1775.
66. Солотчина Э.П., Склярлов Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Склярова О.А., Ухова Н.Н. Голоценовая осадочная летопись озера Большое Алгинское, Западное Забайкалье: связь с палеоклиматом // Докл. РАН, 2013, т. 449, №1, с. 80-86.
67. Солотчина Э.П., Склярлов Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Склярова О.А. Минералогия и кристаллохимия карбонатов голоценовых осадков озера Киран (Западное Забайкалье): связь с палеоклиматом // Геология и геофизика, 2014, т. 55, № 4, с. 605-618.
68. Солотчина Э.П., Солотчин П.А. Минералогия и кристаллохимия хемогенных карбонатов озёрных осадков // Минералы: строение, свойства, методы исследования, 2013, № 5, с. 162-165.
69. Солотчина Э.П., Солотчин П.А. Состав и структура низкотемпературных природных карбонатов кальцит-доломитового ряда // Журнал структурной химии, 2014, т. 55, № 4, с. 814-820.

70. Солотчина Э.П., Склярв Е.В., Страховенко В.Д., Солотчин П.А., Склярова О.А. Минералогия и кристаллохимия карбонатов современных осадков малых озер Приольхонья (Байкальский регион) // Докл. РАН, 2015, т. 461, № 5, с. 579-585.
71. Солотчина Э.П., Склярв Е.В., Солотчин П.А., Замана Л.В., Даниленко И.В., Склярова О.А., Татьков П.Г. Аутигенное карбонатообразование в озерах Еравнинской группы (Западное Забайкалье): отклик на изменения климата голоцена. Геология и геофизика, 2017, т. 58, № 11, 1749-1763.
72. Столповская В.Н., Солотчина Э.П., Жданова А.А. Количественный анализ неглинистых минералов донных осадков озёр Байкал и Хубсугул методом ИК-спектроскопии // Геология и геофизика, 2006, т. 47, № 6, с. 778-788.
73. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, 212 с.
74. Страхов Н.М., Бродская Н.Г., Князева Л.М., Разживина А.Н., Ратеев М.А., Сапожников Д.Г., Шишова Е.С. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954, 791 с.
75. Тарасов К.В., Топчиева О.М., Назарова М.А. Минералого-геохимические характеристики осадков термальных вод островов Кунашир, Кетой, Ушишир, Шиащкотан (Курильские острова) // Вестник Краунц. Науки о земле, 2018, № 1, вып. 37, с. 92-101.
76. Урусов В.С., Ерёмин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. Из-во Моск. Университет, 2005, 123 с.
77. Ферсман А.Е. Геохимия. – Л.: Госхимиздат, 1934. – Т. 2. – 354 с.
78. Флоренсов Н.А. Мезозойские и кайнозойские впадины Прибайкалья. М.: Изд-во АН СССР, 1960, 258 с.
79. Хотинский Н.А. Голоцен Северной Евразии. М.: Наука, 1977, 192 с.
80. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. — М.: Недра, 1998. — 666 с.
81. Шварцев, С. Л. Геохимия и формирование состава соленых озер Западной Монголии / С.Л. Шварцев, М.Н. Колпакова, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, С. Ариунбилэг // Геохимия, 2014, №5, с. 432-449.
82. Эренбург Б.Г. Искусственные смешанные карбонаты ряда $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ // Журн. структур. химии, 1961, т. 2, № 2, с. 178-182.
83. Янатьева О.К., Понизовский А.М., Кийко Л.Д., Орлова В.Т. Физико-химическое исследование системы при различных условиях: I Междунар. геохим. конгр., Москва, 1971 г. М., 1973, т. 4, кн. 1, с. 305-313.
84. Акао М., Marumo F., Iwai S. The crystal structure of hydromagnesite, Acta Crystallogr. B30, 1974, p. 1273-1275.

85. Baron G.M., Pesneau M. Sur l'existence et un mode de preparation du monohydrate de carbonate de calcium // C. r. Acad. Sci., 1956, v. 243, No 17, p. 1217-1219.
86. Battarbee R.W. Holocene climate variability and global warming // Natural climate variability and global warming: A Holocene perspective / Eds. Battarbee R.W., Binney H.A. Chichester: J. Wiley & Sons, 2008, p. 1-6.
87. Benson L.V., Meyers P.A., Spencer R.J. Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol., 1991, v. 81, 189 p.
88. Berner R.A. (1975a). Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments. Am. J. Sci. 275, p. 88-96.
89. Berner R.A. (1975b). Geochim. Cosmochim. Acta 39, p. 489-504.
90. Bischoff W.D., Sharma S.K., Mackenzie F.T. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study // Amer. Miner., 1985, v. 70, p. 581-589.
91. Bischoff W.D., Herbst D.B., Rosenbauer R.J. Ceochi. Cosmohim. Acta, 1991, v. 55, 1743 p.
92. Bragg W.L. The structure of aragonite. Proc. Royal Soc. London, 1924, v. 105, p. 16-39.
93. Carpeter A.B. Mineralogy and petrology of the system CaO-MgO-CO₂-H₂O at Crestmore, Calif. Am. Miner., 1967, v. 52, p. 1341-1363.
94. Chai L., Navrotsky A., Reeder, R.J. Energetics of calcium-rich dolomite. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, p. 939-944.
95. Chukanov N.V., Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer Geochemistry/Mineralogy. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2014, 1726 pp.
96. Claesson P.M, Wojas N.A., Corkery R., Dedinaite A., Schoelkopf J., Tyrode E. The dynamic nature of natural and fatty acid modified calcite surfaces. [Phys. Chem. Chem. Phys.](#), 2024, v. 26, p. 2780-2805.
97. Climate Change. The Fourth Assessment Report (AR4) of the United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2007.
98. Dal Negro A., Ungaretti L. Refinement of the crystal structure of aragonite. Am. Mineral., 1971, v. 56, p. 768-772.
99. Dauphin Y. Infrared Spectra and Elemental Composition in Recent Carbonate Skeletons: Relationships between the ν_2 Band Wavenumber and Sr and Mg Concentrations // Appl. Spectrosc., 1997, v. 51, is. 2, p. 253-258.
100. Dauphin Y. Infrared spectra and elemental composition in recent biogenic calcites: relationships between the upsilon 4 band wavelength and Sr and Mg concentrations // Appl. Spectrosc., 1999, v. 53, № 2, p. 184-190.
101. Deelman J.C. Low-temperature formation of dolomite and magnesite. Open-access e-book, 2011, 512 p., <http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/bookprospectus.html>.

102. De Geer G. *Geochronologia suecica principes*. Kgl. Svenska vetenskapsakad. handl., 1940, Ser. 3, Bd 18.
103. Deocampo D. M. The geochemistry of continental carbonates. In *Carbonates in Continental Settings* (eds. A. M. Alonso-Zara and L. H. Tanner). *Developments in sedimentology*, 2010, v. 62. Elsevier, Amsterdam. p. 1–60.
104. Dickens B., Bowen J.S. (1971a). Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of CaCO_3 . *J. Res. Nat. Stand. A, Phys. Chem.* 75A, p. 27-32.
105. Downing J. A., Prairie Y. T., Cole J. J. et al. The global abundance and size distribution of lakes, ponds and impoundments // *Limnol. Oceanogr.* — 2006. — Vol. 51, № 5. — P. 2388–2397.
106. Drits V.A., McCarty D.K., Sakharov B., Milliken K.L. New insight into structural and compositional variability in some ancient excess-Ca dolomite // *Canad. Miner.*, 2005, v.43, p. 1255-1290.
107. Effenberger H. *Monat. Chem.*, 1981, v. 112, 899 p.
108. Evans R. K. A report on the world's Lithium resources and reserves, 2008, <http://lithiumabundance.blogspot.com/>.
109. Fukushi T., Munemoto T., Sakai M. Monohydrocalcite: a promising remediation material for hazardous anions. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, v. 12, 12 p.
110. Gadsden J.A. *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*. Butterworths, London, 1975, 277 p.
111. Gierlowski-Kordesch E.H. Chapter 1 Lacustrine Carbonates. In *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments, and Processes // Developments in Sedimentology*, 2010, v.61, p. 1-101.
112. Glover E.D., Sippel R.F. Synthesis of magnesian calcite // *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, v. 31, No 4, p. 603-613.
113. Goldsmith J.R., Graf D.L. Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates // *Amer. Miner.*, 1958, v. 43, p. 84–101.
114. Hull H., Turnbull A.G. Thermochemical study of monohydrocalcite // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1973, v. 37, No 3, p. 685-694.
115. Ichikuni M. Uptake of fluorite by aragonite. *Chem. Geol.*, 1979, v. 27, p. 207-214.
116. Imbrie J., Hays J.D., Martinson D.G. et al. The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record // *Milankovitch and Climate*. P. 1: NATO ASI Ser. C. V. 126. Dordrecht: D. Reidel, 1984, p. 269–305.
117. Ingels J.J.C.: Geometry, paleontology and petrography of Thornton reef complex, Silurian of northeastern Illinois. *Am. Ass. Petrol. Geologists Bull.* 47, 405- 440 (1963).

118. Johannesson K. H., Lyons W. B., Graham E. Y., Welch K. A. Oxyanion concentrations in the Eastern Sierra Nevada rivers — 3. Boron, molybdenum, vanadium, and tungsten // *Aquatic Geochem.*, 2000, v. 6, p. 19–46.
119. Kitano Y., Kanamori N. Synthesis of magnesian calcite at low temperatures and pressures // *Geochem. J.*, 1966, v. 1, No 1, p. 1-10.
120. Kralj D., Brecevic L., *Colloids Surf., A*, 1995, v. 96, 287 p.
121. Land L.S. The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art. in “Concepts and Model of Dolomitization”, D.H. Zenger et al., eds. SEPM Special Publication, 1980, v. 28, p. 87–110.
122. Last W.M. Lacustrine dolomite – an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences // *Earth Sci. Rev.*, 1990, v. 27, p. 221-263.
123. Last W.M. *Sediment. Geol.*, 1992, v. 81, 215 p.
124. Last W.M. Geolimnology of salt lakes // *Geosciences J.*, 2002, v. 6, № 4, p. 347-369.
125. Last W.M., Ginn F.M. Saline systems of the Great Plains of western Canada: an overview of the limnogeology and paleolimnology // *Saline systems*, 2005, 1:10, DOI: 10.1186/1746-1448-1-10.
126. Lippmann F. *Sedimentary carbonate minerals*. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-New York, 1973, 228 p.
127. Malone P.G., Towe K.M. Microbial carbonate and phosphate precipitates from seawater cultures // *Mar. Geol.*, 1970, v. 9, No 5, p. 301-309.
128. Marshner H. Hydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in carbonate scales // *Science*, 1966, v. 153, No 3739, p. 994-997.
129. Mazzullo S.J. Geochemical and neomorphic alteration of dolomite: A review. *Carbonates and Evaporites*, 1992, v. 7, p. 21–37.
130. McCarty D.K., Drits V.A., Sakharov B. Relationship between composition and lattice parameters of some sedimentary dolomite varieties // *Eur. J. Mineral.*, 2006, v. 18, p. 611–627.
131. *Metallogenesis and Tectonics of Northeast Asia: U.S. Geological Survey Professional Paper 1765* / Ed. W. J. Nokleberg, 2010, 624 p.
132. Milliman J.D. *Marine Carbonates*. New York: Springer 1974, Pt. 1, 375 p.
133. Milliman J.D., Gastner M., Muller J. Utilization of magnesium in coralline algae // *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1971, v. 82, No 3, p. 573-579.
134. Morse G.W, Mackenzie F.T. *Geochemistry of sedimentary carbonates* // *Developments in sedimentology*, 1990, v.48, 707 p.
135. Mucco A., Morse J.W. The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition // *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, No 2, p. 217-233.

136. Müller H. Pollenanalytische Untersuchungen und Jahresschichtenzählung an der eem-zeitlichen Kieselgur von Bispingen/Luhe // *Geologisches Jahrbuch*, 1974, Bd. A–21. S, p. 149–169.
137. Navrotsky A., Capobianco C. Enthalpies of formation of dolomite and of magnesian calcites // *Amer. Miner.*, 1987, v. 72 (7-8), p. 782-787.
138. Paquette J., Reeder R.J. Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystal // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1151-1158.
139. Pérez A., Luzón A., Roc A.C., Soria A.R., Mayayo M.J., Sánchez J.A. Sedimentary facies distribution and genesis of a recent carbonate-rich saline lake: Gallocanta Lake, Iberian Chain, NE Spain // *Sedim. Geol.*, 2002, v. 148, p. 185–202.
140. Ramsey B. Bayesian analysis of radiocarbon dates // *Radiocarbon*, 2009, v. 51, № 1, p. 337–360.
141. Reeder R.J., Wenk H.R. Structure refinements of some thermally disordered dolomites. *Am. Mineral.*, 1983, v. 68, p. 769-776.
142. Reimer P.J., Bard E., Bayliss A. et al. Intcal13 and Marine13 Radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal bp // *Radiocarbon*. 2013, v. 55, No 4, p. 1869-1887.
143. Schmidt H. Turkey's Salda Lake: a genetic model for Australia's newly discovered magnesite deposits // *Industrial Minerals*, 1987, August, p. 19–29.
144. Solotchina E.P., Sklyarov E.V., Vologina E.G., Orlova L.A., Sklyarova O.A., Solotchin P.A., Stolpovskaya V.N., Fedorovskii V.S., Khlystov O.M. *Dokl. Earth Sci.*, 2008, v. 421, 926 p.
145. Solotchina E.P., Solotchin P.A., Sklyarov E.V., Danilenko I.V. Mineralogy and crystal chemistry of authigenic carbonates from calcite-dolomite series of shallow lakes sediments (Baikal region). Proceedings of the 3rd International conference “Paleolimnology of Northern Eurasia: experience, methodology, current status and young scientists school in microscopy skills in paleolimnology” Kazan, Republic of Tatarstan, Russia, 1–4th of October, 2018, p. 115-118.
146. Sperber C.M., Wilkinson B.H., Peacor D.R. Rock composition, dolomite stoichiometry and rock/water reactions in dolomitic carbonate rocks. *J. Geol.*, 1984, v. 92, p. 609–622.
147. Strunz H., Nickel E. H. Strunz mineralogical tables. Chemical structural mineral classification system. Ninth edition. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagbuchhandlung, 2001, 670 p.
148. Swanson I.P. *Am. Miner.*, 2008, v. 93, 1014 p.
149. Swanson H.E., Fuyat R.K. Circular of the Bureau of Standards: standard x-ray diffraction powder patterns, 1954, v. 2, No 539, 72 p.
150. Talbot M.R. A review of palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates // *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 1990, v. 80, p. 261-279.

151. Taylor G.F. The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the South-East of South Australia // *Amer. Miner.*, 1975, v. 60, p. 690-697.
152. Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates / Ed. R.J. Reeder. Carbonates: mineralogy and chemistry // *Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America*, Washington, 1983, v. 11, p. 265-299.
153. Von der Borch, C.C. The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, v.29, p. 781-799.
154. Winograd I.J., Landwehr J.M., Ludwig K.R. et al. Duration and structure of the past four interglaciations // *Quat. Res.*, 1997, v. 48, p. 141– 154.
155. Wyckoff R.W.C. Orthorhombic space group criteria and their application to aragonite. *Am. J. Sci.*, 1925, 5th Ser., IX, p. 145-175.
156. Yoshida M., Yashima R. Aragonite in geodes of the Ryozen basalts. *Ganseki Kobutsu Kosho Gakkaishi* 70, p. 245-248.
157. Zagwijn W.H. An analysis of Eemian climate in western and Central Europe // *Quat. Sci. Rev.*, 1996, v. 15, p. 451-469.
158. Zheng M. On salinology // *Hydrobiologia*. — 2001. — Vol. 446. — P. 339–347.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Химический состав (мас. %) донных осадков оз. Верхнее Белое

Компоненты	Глубина взятия образца (см)						
	Верхняя зона			Нижняя зона			
	0-3	10-13	20-23	30-33	40-43	50-53	60-63
SiO₂	39.90	39.66	39.56	40.76	39.66	44.77	50.29
TiO₂	1.01	1.01	1.05	0.93	0.95	0.96	0.94
Al₂O₃	13.53	13.77	13.31	13.35	13.23	14.27	14.77
Fe₂O₃	5.63	5.73	6.19	5.91	6.25	5.98	5.53
FeO	1.57	1.70	1.44	1.32	1.41	1.18	0.97
MnO	0.15	0.16	0.17	0.16	0.17	0.14	0.11
MgO	4.82	6.18	6.06	6.34	6.59	4.29	2.61
CaO	6.75	7.57	8.45	7.63	7.63	7.16	6.18
Na₂O	4.30	2.98	3.07	3.30	3.35	3.65	3.82
K₂O	2.14	2.21	2.14	2.42	2.33	2.76	3.12
P₂O₅	0.55	0.48	0.53	0.46	0.47	0.44	0.53
H₂O	3.09	2.88	2.62	2.35	2.62	2.11	1.77
CO₂	6.76	8.19	8.85	11.16	11.16	6.98	5.00
ппп	9.91	7.07	6.08	3.45	3.87	5.24	4.05
Сумма	100.12	99.59	99.52	99.53	99.69	99.93	99.68
S	0.37	0.13	0.15	0.11	0.19	0.13	0.08

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Химический состав (мас. %) донных осадков оз. Долгое

Комп.	Глубина взятия образца (см)													
	0-1	3-4	8-9	25-26	35-36	38-39	43-44	45-46	59-60	69-70	73-74	75-76	89-90	91-92
SiO₂	18,91	23,53	26,39	24,51	29,12	28,63	30,24	50,22	35,89	36,51	35,59	29,30	35,71	35,83
TiO₂	0,28	0,35	0,34	0,35	0,40	0,42	0,44	0,75	0,54	0,55	0,51	0,43	0,55	0,58
Al₂O₃	4,30	5,31	6,02	5,71	6,73	6,71	7,22	12,25	8,87	8,82	8,34	7,06	9,18	9,45
Fe₂O₃	2,19	2,86	2,42	2,69	3,22	3,80	3,77	5,80	4,24	4,25	4,00	3,38	4,50	5,07
MnO	0,08	0,11	0,09	0,10	0,14	0,17	0,16	0,22	0,17	0,17	0,19	0,20	0,20	0,25
MgO	14,47	11,08	7,60	6,95	6,37	5,90	5,04	6,98	4,45	4,39	4,55	4,71	3,95	3,89
CaO	4,31	5,54	5,26	6,85	7,27	7,17	5,77	7,81	5,92	6,38	7,03	8,36	5,48	5,98
Na₂O	1,76	1,98	2,35	2,06	2,07	1,94	1,87	2,98	1,89	1,68	1,69	1,58	1,52	1,34
K₂O	0,65	0,83	0,94	0,87	1,02	1,09	1,13	2,00	1,42	1,41	1,33	1,12	1,47	1,52
P₂O₅	0,49	0,41	0,38	0,36	0,35	0,34	0,32	0,48	0,30	0,30	0,30	0,34	0,32	0,35
BaO	0,04	0,05	0,04	0,06	0,05	0,06	0,05	0,08	0,05	0,05	0,06	0,07	0,06	0,07
SO₃	1,11	0,95	0,79	0,79	0,46	0,47	0,21	0,33	0,27	0,28	0,33	0,76	0,30	0,55
V₂O₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr₂O₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
NiO	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
ППП	51,43	46,91	47,36	48,72	42,84	43,20	43,73	10,15	35,95	35,02	36,07	42,67	36,76	35,02
SUM	100,03	99,91	99,98	100,03	100,05	99,93	99,98	100,07	99,96	99,83	100,00	99,99	100,01	99,90

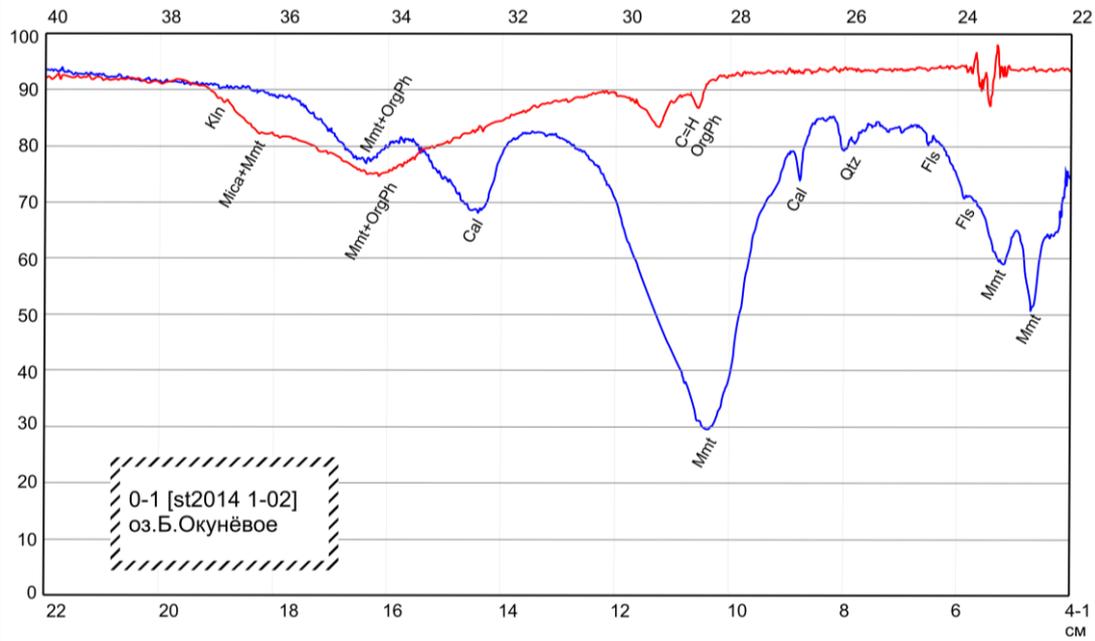
ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Химический состав (мас. %) донных осадков оз. Большое Окунёвое

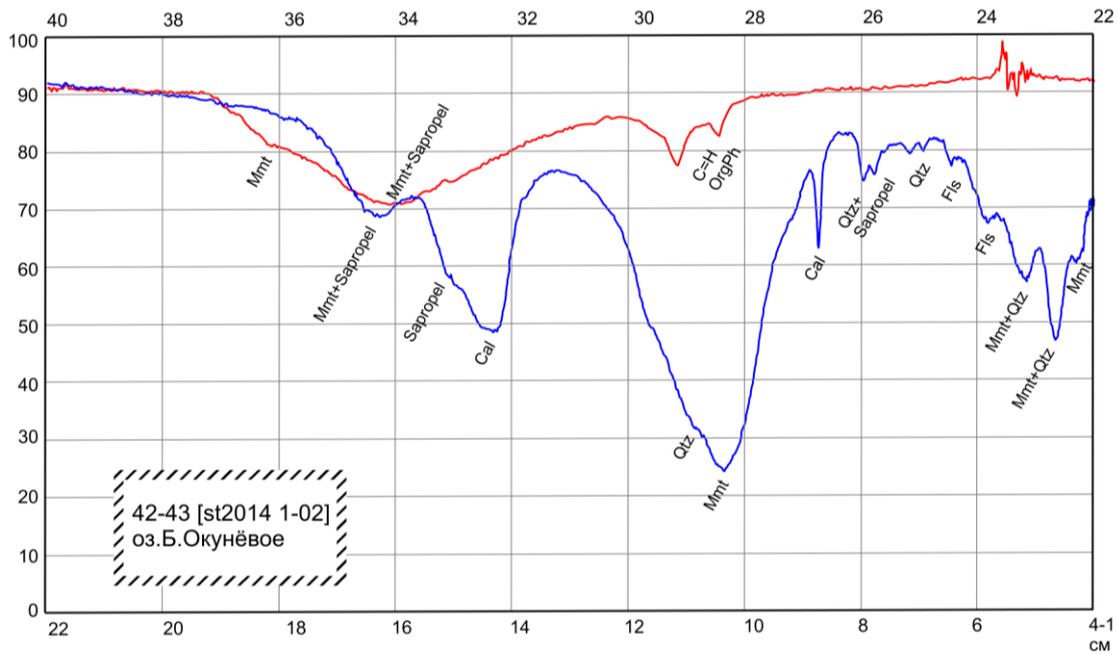
Комп.	Глубина взятия образца (см)														
	0-1	5-6	11-12	16-17	21-22	27-28	33-34	36-37	37-38	41-42	42-43	49-50	56-57	63-64	64-65
SiO₂	41,47	40,58	40,68	42,55	42,70	42,80	42,12	38,34	36,19	36,66	36,79	36,86	36,94	37,00	35,91
TiO₂	0,67	0,65	0,66	0,69	0,70	0,71	0,70	0,61	0,58	0,58	0,58	0,56	0,50	0,46	0,42
Al₂O₃	10,83	10,63	10,68	11,16	11,12	11,20	10,89	9,75	9,30	8,78	9,01	8,89	8,61	8,60	7,59
Fe₂O₃	5,39	5,24	5,51	5,55	5,61	5,65	5,43	4,91	4,82	4,07	4,25	4,30	4,25	4,97	4,33
MnO	0,18	0,19	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,21	0,22	0,24	0,24	0,20	0,18	0,16	0,16
MgO	2,78	2,93	3,21	2,76	2,64	2,52	2,32	2,14	2,18	2,13	2,15	2,12	2,08	2,06	1,96
CaO	5,01	5,99	4,77	4,87	4,91	4,94	4,69	4,26	3,96	7,63	7,67	7,53	4,05	3,14	3,29
Na₂O	1,34	1,25	1,16	1,23	1,19	1,16	1,26	1,16	1,06	1,24	1,26	1,15	0,94	0,48	0,52
K₂O	1,70	1,67	1,67	1,73	1,76	1,77	1,73	1,54	1,46	1,54	1,57	1,42	1,36	1,29	1,19
P₂O₅	0,25	0,24	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,30	0,28	0,32	0,37	0,37	0,35	0,37	0,37
BaO	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05
SO₃	0,98	0,74	0,61	0,59	0,57	0,55	0,35	0,48	0,31	0,59	0,57	0,42	0,28	0,15	0,14
V₂O₅	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Cr₂O₃	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01
NiO	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
ППП	28,48	29,26	29,56	27,45	27,34	27,18	29,01	35,31	38,95	35,27	34,59	35,11	39,41	40,32	43,20
SUM	99,18	99,45	99,03	99,08	99,05	99,00	99,01	99,09	99,38	99,13	99,13	99,02	99,05	99,07	99,12

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ИК-спектр образца 0-1 см осадков озера Большое Окунёвое



ИК-спектр образца 42-43 см осадков озера Большое Окунёвое



ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Химический состав (мас. %) донных осадков оз. Сульфатное

Компоненты	Глубина отбора проб, см									
	0-1	5-6	12-13	17-18	25-26	28-29	33-34	39-40	52-53	56-57
SiO₂	42,98	39,16	52,68	75,05	54,57	42,13	57,41	52,67	49,21	61,70
TiO₂	0,54	0,54	0,43	0,16	0,54	0,59	0,36	0,36	0,34	0,42
Al₂O₃	10,91	10,68	11,76	11,23	12,73	12,41	10,40	10,29	9,96	10,75
Fe₂O₃	3,79	3,88	3,16	0,84	3,57	4,58	2,34	2,52	2,52	2,32
MnO	0,13	0,13	0,07	0,02	0,08	0,12	0,08	0,07	0,09	0,07
MgO	3,67	4,28	4,81	0,61	3,74	5,17	3,94	5,02	4,95	2,62
CaO	12,16	12,77	7,86	1,65	6,84	10,09	8,12	9,96	11,76	6,87
Na₂O	2,24	2,13	2,06	2,09	2,14	2,17	1,85	1,74	1,70	1,92
K₂O	2,14	1,83	3,13	5,57	3,21	2,32	3,27	3,04	2,78	3,72
P₂O₅	0,30	0,30	0,18	0,05	0,19	0,27	0,15	0,13	0,15	0,10
BaO	0,06	0,05	0,07	0,11	0,07	0,05	0,08	0,06	0,07	0,07
SO₃	1,45	1,90	1,45	0,45	1,26	2,23	1,09	1,19	0,55	0,35
V₂O₅	0,009	0,010	0,008	<0,004	0,009	0,011	0,007	0,005	0,005	0,007
Cr₂O₃	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
NiO	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
ппп	19,19	21,90	11,67	1,73	10,69	17,29	10,29	12,72	15,44	9,20
Сумма	99,56	99,57	99,33	99,58	99,65	99,43	99,37	99,78	99,51	100,12