МИНЕРАЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ КАРБОНАТОВ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА КИРАН (*Западное Забайкалье*): СВЯЗЬ С ПАЛЕОКЛИМАТОМ Э.П. Солотчина¹, Е.В. Скляров^{2,4}, П.А. Солотчин¹, Е.Г. Вологина², О.А. Склярова³

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

³ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

⁴ Дальневосточный федеральный университет, 690950, Владивосток, ул. Суханова, 8, Россия

Приводятся результаты исследования голоценовых осадков оз. Киран — одного из малых соленых озер с карбонатной седиментацией, расположенных на территории Западного Забайкалья. Методы исследования — рентгеновская дифрактометрия (XRD), ИК-спектроскопия, анализ стабильных изотопов ¹⁸О и ¹³С, лазерная гранулометрия, элементный анализ (РФА СИ) и другие. Математическим моделированием сложных XRD спектров озерных осадков в ансамбле хемогенных карбонатных минералов установлены Mg-кальциты разной степени магнезиальности и Са-избыточные доломиты. Получена карбонатная запись, содержащая сведения о стратиграфическом распределении хемогенных карбонатов кальцит-доломитового ряда, в которых количество и соотношение фаз различной степени магнезиальности определяются величиной Мg/Ca-отношения, соленостью и общей щелочностью вод озера в прошлом. Постоянное присутствие в осадках Са-избыточных доломитов указывает на мелководный, плайевый характер озера. Выявлена высокая корреляция минералогии и кристаллохимии карбонатов с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов (δ^{18} O и δ^{13} C) и распределением ряда геохимических индикаторов обстановок осадконакопления. Выделено несколько стадий развития оз. Киран, определяемых изменениями климата региона. Установлено, что наиболее засушливые условия на юге Бурятии сложились в субатлантическое время. Несмотря на общую высокую аридность климата региона в рассматриваемый период (от 7000 л.н. до современности), наблюдались его флуктуации в сторону увлажнения, в частности, в атлантическую стадию (время образования озера) и в последние десятилетия, вплоть до современности.

Карбонаты, XRD анализ, ИК-спектроскопия, стабильные изотопы, геохимия, соленое озеро, донные отложения, голоцен, палеоклимат, Западное Забайкалье.

MINERALOGY AND CRYSTAL CHEMISTRY OF CARBONATES FROM THE HOLOCENE SEDIMENTS OF LAKE KIRAN (*western Transbaikalia*): CONNECTION WITH PALEOCLIMATE

E.P. Solotchina, E.V. Sklyarov, P.A. Solotchin, E.G. Vologina, and O.A. Sklyarova

We present results of research into the Holocene sediments of Lake Kiran, one of the small saline lakes with carbonate sedimentation in western Transbaikalia. The sediments were studied by X-ray diffraction (XRD), IR spectroscopy, analysis of stable ¹⁸O and ¹³C isotopes, laser granulometry, element analysis (SRXFA), etc. By the mathematical modeling of complex XRD patterns of lacustrine sediments, Mg-calcites with different Mg contents and excess-Ca dolomites have been determined in the assemblage of endogenic carbonate minerals.

The obtained carbonate record gives an insight into the stratigraphic distribution of endogenic carbonates of the calcite–dolomite series, in which the number and proportion of phases with different Mg contents are determined by the Mg/Ca ratio, salinity, and total alkalinity of the lake water in the past. The abundance of excess-Ca dolomites in the sediments indicates that the lake is of shallow playa type. The mineral composition and crystallochemical structure of carbonates are in high correlation with the data of lithological analysis, results of determination of stable isotopes (δ^{18} O and δ^{13} C), and distribution of some geochemical indicators of sedimentation conditions. Several stages of the lake evolution depending on the regional climatic changes have been recognized. It has been established that the most arid environments in southern Buryatia were in the Subatlantic. Despite the highly arid climate in the region in the period under study (from 7 ka to the present), it underwent fluctuations toward humidification, in particular, at the Atlantic stage (the time of the lake formation) and in the recent decades, up to the present.

Carbonates, XRD analysis, IR spectroscopy, stable isotopes, geochemistry, saline lake, bottom sediments, paleoclimate, Holocene, western Transbaikalia

введение

Минералого-кристаллохимические исследования донных осадков являются мощным инструментом для понимания процессов озерной седиментации. Изменения в составе и структуре терригенных и хемогенных минералов в осадочных разрезах внутриконтинентальных водоемов обусловлены эволюцией природной среды и климата региона. Большинство современных исследований, посвященных реконструкциям климата прошлого, опираются на два основных постулата. Во-первых, региональные климатические флуктуации являются отражением процессов более высокого порядка, происходящих на глобальном уровне, что обусловливает необходимость их всестороннего изучения. Во-вторых, поиск наиболее близких аналогов современных тенденций в изменении природной среды и климата и основы для их прогноза следует вести в недалеком геологическом прошлом, главным образом в голоцене. Новые данные, позволяющие реконструировать климат голоцена в том или ином регионе планеты, трудно переоценить, имея в виду дискуссионность проблемы глобального потепления. Восточная Сибирь в этом отношении исследована сравнительно слабо, хотя за два последних десятилетия наблюдается заметный рост палеоклиматических исследований во внутренних районах евразийского материка во многом благодаря глубоководному бурению озер Байкал и Хубсугул [Williams et al., 1997; Коллектив..., 1998, 2000, 2007; HDP Members, 2009; Solotchina et al., 2009].

Байкальский регион отличается разнообразием физико-географических условий, ландшафтов и фациальных обстановок, в которых происходила аккумуляция голоценовых отложений. Особую группу среди многочисленных малых озер Байкальской рифтовой зоны составляют соленые и солоновато-водные бассейны, приуроченные к территориям с господством аридных и семиаридных климатических обстановок. Как мы подчеркивали ранее [Солотчина и др., 2008, 2012; Скляров и др., 2010а,б], оз. Байкал, донные отложения которого достаточно хорошо изучены по целому ряду кернов глубоководных скважин, является крупной и в силу этого инертной системой, слабо откликающейся на коротковременные климатические изменения. В то же время малые водоемы, формирование которых в Северном полушарии зачастую приурочено к началу-середине относительно теплого и влажного атлантического периода, весьма чувствительны к таким изменениям. В мировой практике наиболее перспективными для палеоклиматических реконструкций считаются осадочные разрезы мелководных минеральных озер, нередко плайевых, с карбонатным типом седиментации, возникших на территориях с засушливым климатом [Страхов и др., 1954; Страхов, 1962; Hammer, 1986; Last, 1990, 2002; Smoot, Lowenstein, 1991; Cohen, 2003; Last, Ginn, 2005]. Подобные отложения представляют собой, как правило, доступные и детальные природные архивы, в которых зафиксирован целый ряд необходимых для проведения палеореконструкций биологических, минералогических и геохимических откликов озерной системы на изменения параметров окружающей среды. Однако имеющиеся записи климата голоцена из осадочных разрезов малых соленых озер базируются главным образом на результатах палинологического и диатомового анализов, распределении в них макро- и микроэлементов, в то время как минералогии осадков не уделяется должного внимания. Сказанное в равной мере относится и к озерам, располагающимся на территории Сибири [Andreev et al., 2002, 2004a,b; Blyakharchuk, 2003; Безрукова и др., 2008; Shichi et al., 2009; Tarasov et al., 2009; Птицын и др., 2010; Базарова, 2011].

Предложенный нами новый оригинальный подход к палеоклиматическим реконструкциям, основанный на минералого-кристаллохимических исследованиях карбонатов озерных осадков, позволил получить ряд климатических летописей голоцена на территории Приольхонья [Солотчина и др., 2008, 2011; Скляров и др., 2010а,6] и Забайкалья [Солотчина и др., 2012, 2013]. Целью данной работы является изучение ассоциаций хемогенных карбонатных минералов из осадочного голоценового разреза оз. Киран (Западное Забайкалье), кристаллохимических и структурных особенностей карбонатных фаз, закономерностей их формирования и последовательности осаждения в зависимости от прошлых изменений окружающей среды и климата. Стратиграфические изменения в карбонатной составляющей осадков рассматриваются в комплексе с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов (δ^{18} О и δ^{13} С) и распределением ряда геохимических индикаторов климатических изменений.

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Озеро Киран, известное также под названиями Соленое и Киранское, расположено на юге Бурятии (Селенгинская Даурия) недалеко от г. Кяхта вблизи границы с Монголией в древней долине р. Чикой, правом притоке р. Селенга (рис. 1). Климат Кяхтинского района, как и всего Забайкалья в целом, характеризуется резкой континентальностью, с большими годовыми и суточными колебаниями температуры воздуха, неравномерным распределением атмосферных осадков по сезонам года и высокой сухостью воздуха. Абсолютные значения температуры воздуха: минимум –50...–55 °С (январь), максимум +36...+38 °С (июль), среднегодовое количество осадков не превышает 250 мм [Солонова-

Рис. 1. Местоположение оз. Киран, Западное Забайкалье.

Координаты озера: 50°19'42"N, 106°50'50"E. На врезке конфигурация озера, точка бурения в центре.

тые..., 2009]. Зима холодная, малоснежная и довольно продолжительная, в это время здесь устанавливается область высокого атмосферного давления (сибирский антициклон). Весна характеризуется неустойчивостью погоды, маломощный снежный покров отчасти сдувается сильными ветрами, отчасти испаряется вследствие большой сухости воздуха задолго до оттаивания почвы. Частые суховейные ветры переносят пески. Особенностью летнего сезона является засушливость начала лета и выпадение основного количества осадков во второй его половине, когда большую роль начинает играть циклоническая деятельность. Осенью



преобладает относительно теплая солнечная погода, но нередки заморозки. В целом климат региона формируется при взаимодействии в течение года двух крупнейших систем атмосферной циркуляции: Азиатского (синонимы — Сибирский, Монгольский) антициклона с центром в Северной Монголии, который определяет ясную, сухую, морозную погоду, и Азиатской муссонной системы.

Озеро не имеет стока и располагается в небольшой вытянутой степной котловине, созданной песчаными нагромождениями (см. рис. 1, врезка). Площадь водной поверхности составляет около 1.0 км², средняя глубина — 2.0 м. Водно-солевое питание водоем получает за счет грунтовых вод и временных дождевых потоков, уровень воды неустойчив [Минеральные воды..., 1961]. Минерализация вод в разные годы колеблется в интервале 4.5—8.1 г/л, величина рН — 9.2—10.2 [Солоноватые..., 2009]. Вода относится (отбор проб 2004 г.) к гидрокарбонатно-хлоридному натриевому типу и имеет следующий ионный состав (мг/л): Cl⁻ (200), SO²⁻₄ (376), Na⁺ + K⁺ (1478), Mg²⁺ (14), Ca²⁺ (152), карбонатная щелочность ее верхнего слоя составляет CO³⁻₃ + HCO₃ = 2892 мг/л и меняется по глубине незначительно.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор керна, его первичная обработка и литологическое описание были проведены в Институте земной коры СО РАН (г. Иркутск). Изучение вещественного состава осадков комплексом методов, включающим рентгеновскую дифрактометрию (XRD), ИК-спектроскопию, лазерную гранулометрию и анализ стабильных изотопов кислорода ¹⁸О и углерода ¹³С, проводилось в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск). Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ARL X'TRA (излучение Си K_a). Для моделирования XRD профилей карбонатной составляющей осадка образцы были отсканированы в интервале от 28 до 33° (2 Θ) с шагом 0.05°, время сканирования в точке 15 с, для фазового анализа — в интервале от 2° до 65° (2 Θ) с тем же шагом, но время сканирования 3 с.

Метод ИК-спектроскопии использовался для анализа кристаллохимических свойств карбонатов и определения их суммарного содержания в пробах с использованием калибровочных графиков [Столповская и др., 2006; Солотчина, 2009]. ИК-спектры были записаны на спектрометре Specord 75IR. Образцы готовились методом прессования таблеток с КВг. Гранулометрический анализ терригенного компонента осадков проводился на лазерном микроанализаторе частиц Analysette 22 MicroTec с предварительным растворением карбонатов. Анализ стабильных изотопов ¹⁸О и ¹³С в карбонатах был выполнен на массспектрометре Finnigan MAT 253. Радиоуглеродное датирование керна проводилось по карбонатному материалу методом AMS в Центре коллективного пользования «Геохронология кайнозоя» СО РАН (г. Новосибирск). Верхняя часть разреза датирована гамма-спектрометрией по ²¹⁰Pb в Институте геологии и минералогии СО РАН. Элементный анализ состава осадков проводился методом РФА СИ в Сибирском центре синхротронного излучения (Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск) и методом атомной абсорбции на спектрофотометре SOLAAR-M6 (Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Литология и минеральный состав осадков оз. Киран. Осадочный разрез вскрыт в центральной части озера (см. рис. 1). Длина керна составляет 101.3 см, литологическая колонка приведена на рис. 2.





I — пелит, 2 — алеврит, 3 — псаммит, 4 — раковины моллюсков.



Рис. 3. Результаты гранулометрического анализа образцов осадочного разреза оз. Киран:

а — стадия IVб (гл. 4—5 см, увлажнение климата, период обводнения озерной котловины); *б* — стадия III (гл. 29—30 см, аридный климат, мелководное озеро). Карбонаты предварительно растворены. Гистограмма — статистическое распределение частиц, линия — кумулятивная кривая гранулометрического состава. На горизонтальной оси указан диаметр частиц в логарифмическом масштабе.

Нижняя часть керна (зона І, гл. 75—101.3 см) представлена сероцветными несцементированными алевритопесчаными отложениями с различной, как правило незначительной, примесью пелита. Псаммитовая фракция сложена разнозернистым, вплоть до крупнозернистого, материалом. По степени окатанности обломки варьируют от полуугловатых до окатанных. Скорее всего, осадки относятся к речной фации меандрирующего палеорусла р. Чикой. Это предположение не противоречит взаимному расположению современного русла р. Чикой и береговой линии оз. Киран, находящихся на расстоянии около 1.2 км друг от друга. Осадки зоны II (гл. 40—75 см) сложены алевритом и песком со значительной примесью пелита. В керне отмечаются текстуры, характер которых указывает на биотурбацию или промерзание осадка. Можно полагать, что эти отложения сформировались в условиях мелководной старицы р. Чикой, постепенно переходящей к озерной стадии своего развития. Часть керна, относящаяся к зоне III (гл. 15—40 см), представлена массивными серыми алевропелитами с примесью разнообломочного песка; осадки являются типичной озерной фацией. Верхняя часть разреза (зона IV, гл. 0-15 см) сложена темноцветным глинисто-алевритовым осадком с незначительным содержанием зерен псаммитовой размерности. Ее нижняя граница достаточно четкая, отложения имеют массивную текстуру, водонасыщенные, содержат единичные раковины остракод. Лазерный гранулометрический анализ терригенной составляющей отложений зон III и IV показал рост содержания тонкой фракции вверх по разрезу, в то время как количество псаммитового материала значительно сокращается — от ~30 % на глубине 29—30 см до первых процентов на уровне 4—5 см (рис. 3).

По данным XRD анализа (шаг опробования 1 см) среди терригенных минералов на протяжении всего разреза доминируют кварц, плагиоклаз (альбит) и калиевый полевой шпат, в подчиненных количествах постоянно присутствуют слоистые силикаты, в числе которых мусковит, иллит, хлорит и смектит, эпизодически отмечается амфибол (первые %). В низах разреза (зона I) карбонаты не обнаружены, здесь существенно преобладают кварц и полевые шпаты. Результаты определения минерального состава отложений подтверждаются данными химического анализа (табл. 1). Содержание оксидов SiO₂ и Al₂O₃ в зоне I составляет в сумме около 90 мас. % осадка, на долю Na₂O и K₂O приходится по ~3.0 мас. %. Начало карбонатной седиментации приурочено к глубине 75 см (см. рис. 2). Распределение карбонатов находит свое отражение в химическом составе отложений — в верхах разреза растет доля оксидов кальция и магния, а кремния и алюминия падает (см. табл. 1). Так, в интервале 0—3 см содержание SiO₂ и Al₂O₃ в сумме не превышает 25 мас. %. Кроме силикатов и карбонатов, в разрезе в небольших количествах встречается галит NaCl и изредка тенардит Na₂SO₄. Следует отметить заметный рост потерь при прокаливании (п.п.п.) и содержаний серы и фосфора в зоне IV (15—0 см), что указывает на сравнительно высокую концентрацию органического вещества в осадках, повышенную биопродуктивность озера в этот период и, соответственно, на наличие сульфатредукции.

Таблица 1. Анмичский состав (мас. 70) допных осадков оз. Киран											
	Стадия (зона) IV		Стадия (зона) III			Стадия (зона) II			Стадия (зона) І		
Компонент	Глубина, см										
	0—3	10—13	20—23	30—33	40—43	50—53	60—63	70—73	80—83	90—93	
SiO ₂	18.80	30.63	55.17	56.91	55.49	68.57	64.68	54.97	74.68	74.67	
TiO ₂	0.33	0.49	0.36	0.34	0.25	0.28	0.29	0.24	0.40	0.43	
Al_2O_3	4.95	8.84	10.48	10.78	8.64	11.76	11.21	8.73	13.19	13.20	
Fe ₂ O ₃	1.78	2.53	0.74	0.59	0.61	0.70	0.44	0.64	0.71	0.91	
FeO	1.00	1.47	0.78	0.79	0.68	0.58	0.59	0.72	0.66	0.90	
MnO	0.09	0.12	0.07	0.06	0.10	0.05	0.04	0.08	0.04	0.05	
MgO	8.11	8.31	7.02	6.52	6.71	3.79	4.96	6.71	0.63	0.68	
CaO	13.83	11.74	7.46	6.54	8.49	3.20	4.37	8.34	1.75	1.56	
Na ₂ O	5.89	3.90	3.03	3.02	2.67	3.11	2.95	2.60	3.45	3.37	
K ₂ O	1.27	1.72	2.45	2.52	2.27	2.90	2.67	2.27	3.22	3.10	
P_2O_5	0.42	0.34	0.08	0.10	0.07	0.06	0.04	0.06	0.06	0.07	
H ₂ O	2.78	2.40	0.57	0.62	0.55	0.45	0.46	0.55	0.02	0.04	
CO ₂	16.64	13.89	9.18	8.31	11.61	3.35	5.88	11.80	0.16	0.00	
П.п.п.	23.81	13.72	2.55	2.47	2.09	1.57	1.77	2.60	0.63	1.21	
Сумма	99.70	100.10	99.94	99.57	100.24	100.38	100.36	100.21	99.59	100.19	
S	0.50	0.46	0.08	0.17	0.12	0.07	0.15	0.35	0.13	0.18	

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

Примечание. Аналитики: Н.Н. Ухова, М.М. Самойленко, Т.В. Попова (АЦ Института земной коры СО РАН, г. Иркутск).

ХRD-анализ карбонатов оз. Киран. Рентгеновским дифракционным анализом установлено, что карбонатные минералы в донных отложениях оз. Киран относятся к кальцит-доломитовому ряду. Диагностика безводных тригональных карбонатов проводится по наиболее интенсивным отражениям (hkl = 104) в области углов 29.0—31.5° 2 Θ Си K_a (рис. 4). Значения межплоскостных расстояний d_{104} , располагающиеся в интервале от 3.036 Å (кальцит) до 2.887 Å (стехиометрический доломит), служат мерой их магнезиальности. По величине d₁₀₄ [Veizer, 1983] мы делим карбонаты кальцит-доломитового ряда на три группы: 1) низкомагнезиальные кальциты (LMC) с содержанием MgCO₃ в структуре < 4— 5 мол. % (3.036 Å > d_{104} > 3.02 Å); 2) промежуточные магнезиальные кальциты (IMC) с 5—18 мол. % MgCO₃ в структуре (3.02 Å > d_{104} > 2.98 Å); 3) высокомагнезиальные кальциты (HMC) с содержанием 18—43 мол. % MgCO₃ (2.98 Å > d_{104} > 2.91 Å). Са-избыточные доломиты (CaD), в структуре которых избыток СаСО3 может достигать 7 мол. % относительно стехиометрического доломита, характеризуются значениями d₁₀₄ от 2.910 Å до 2.887 Å. На дифрактограммах образцов, записанных с высоким разрешением (см. рис. 4), 104-пики карбонатных минералов формируются в виде двух широких максимумов переменной интенсивности: 1) низкомагнезиальных и промежуточных кальцитов и 2) высокомагнезиальных кальцитов и Са-избыточных доломитов. Условная граница между ними (см. рис. 4, штриховая линия) располагается на 30° 2 Θ Cu K_{α} (d_{104} = 2.98 Å). Дифференциальная диагностика карбонатных минералов проводилась методом математического моделирования рентгеновских дифракционных (XRD) профилей. Определенные трудности создает наличие в озерных осадках полевых шпатов (главным образом плагиоклаза), имеющих отражения в аналитической области XRD профилей карбонатов. Тем не менее модельный подход, описанный нами ранее [Солотчина и др., 2008, 2011, 2012, 2013; Солотчина, 2009; Скляров и др., 2010а, 6], позволяет надежно идентифицировать присутствующие карбонатные минералы. Разложением расширенных дифракционных максимумов, имеющих сложную конфигурацию и представляющих собой суперпозицию нескольких пиков карбонатных фаз с различным содержанием Мд в структуре и полевых шпатов, на индивидуальные пики с помощью функции Пирсона VII (см. рис. 4), установлены положение и интегральная интенсивность каждого пика и получены количественные соотношения карбонатов. Определение содержания MgCO₃ в выделенных карбонатных фазах проводилось по калибровочным графикам зависимости величины d_{104} от содержания мол. % MgCO₃ [Goldsmith, Graf, 1958; Deelman, 2011]. Установлено, что в озерных осадках присутствуют от 4 до 7 карбонатных фаз, представленных Са-избыточными доломитами и Мд-кальцитами разной степени магнезиальности. Обращают на себя внимание значительные различия в дифракционных картинах карбонатных минералов, осаждавшихся на разных этапах жизни озера (см. рис. 4). Параметры модельных XRD профилей, показанных на рис. 4, приведены в табл. 2.

Таблина 1



Рис. 4. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов в области проявления d₁₀₄ пиков.

Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (линия с черными точками). Дифракционные пики индивидуальных фаз описаны функцией Пирсона VII. Модельный подход обеспечивает надежную дифференциальную диагностику всего набора присутствующих карбонатных минералов с определением их количественных соотношений. Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100 %.

ИК-спектроскопия карбонатов. По данным ИК-спектроскопии, содержание карбонатных минералов в осадках оз. Киран колеблется от 10 до 35 % вещественного состава осадков (см. рис. 2). ИК-спектры присутствующих карбонатов имеют ряд особенностей, проявляющихся в характере полос поглощения v_2 и v_3 CO₃²⁻ ионов. В спектрах кальцита и стехиометрического доломита эти две полосы, по литературным и нашим данным, имеют частоты 872—876 и 1430 см⁻¹ (кальцит), 880—882 и 1440 см⁻¹ (доломит) с полуширинами для v_3 около 95 и 114 см⁻¹ [White, 1974; Dauphin, 1999; Скляров и др., 2010а,б; Солотчина и др., 2012]. Частота полосы v_2 растет с увеличением содержания Mg в структуре кальцита, и, как правило, при наличии в образце нескольких Mg-кальцитов с различным содержанием магния в структуре она становится многокомпонентной. В спектрах же большей части образцов оз. Киран полоса v_2 представлена либо одной узкой высокочастотной компонентой 880—882 см⁻¹ (рис. 5, спектр *I*), характерной для доломита, либо незначительно уширенной в интервале частот от 877—881 см⁻¹ (см.

	Г	IC C	NG	2000K	Å L	Содержание		
Стадия	1 луоина, см	кароонаты	№ линии	$2\Theta^{2}CuX_{\alpha}$	<i>a</i> , A	фазы, %	MgCO ₃ , мол. %	
IV б	1—2	Низко-Мд кальциты	1	29.461	3.033	31.8	0.75	
		_	2	29.558	3.023	13.0	4.0	
		Промежуточный Мд кальцит	3	29.768	3.003	8.9	12.5	
		Высоко-Мд кальцит	5	30.431	2.939	12.6	32.0	
			6	30.699	2.914	15.5	41.5	
		Са-избыточный доломит	7	30.859	2.899	18.2	45.0	
IV a	10—11	Низко-Мд кальцит	1	29.46	3.032	17.7	1.0	
		Промежуточный Мд кальцит	2	29.70	3.008	17.6	7.0	
		Высоко-Мд кальциты	4	30.501	2.932	21.8	34.0	
			5	30.698	2.912	21.9	42.5	
		Са-избыточный доломит	6	30.897	2.895	21.0	46.5	
III	35—36	Промежуточный Мд кальцит	1	29.701	3.009	7.3	7.0	
		Высоко-Мд кальцит	3	30.418	2.940	9.7	32.0	
		Са-избыточные доломиты	4	30.777	2.907	27.8	43.5	
			5	30.951	2.891	55.2	48.5	
II	70—71	Низко-Мд кальцит	1	29.483	3.030	19.8	1.75	
		Промежуточный Мд кальцит	2	29.781	3.001	16.5	12.5	
		Высоко-Мд кальциты	3	30.121	2.968	12.0	21.5	
			4	30.444	2.937	13.7	32.5	
			5	30.724	2.910	13.1	43.0	
		Са-избыточный доломит	6	30.903	2.895	24.9	46.5	

Параметры модельных XRD профилей карбонатных минералов ряда образцов осадков оз. Киран, представленных на рис. 4

Примечание. Сумма карбонатных минералов в образце принята за 100 %. При съемке XRD профилей в качестве внутреннего стандарта использовался Si металлический ($d_{100} = 3.135$ Å).

рис. 5, спектры 2, 3). Полоса v₃ сдвигается к 1470 см⁻¹ и выглядит как единичная с симметричными, круто спадающими крыльями и малой полушириной вплоть до 76 см⁻¹.

В доступной литературе мы не нашли работ, где были бы детально описаны ИК-спектры Mg-кальцитов во всем интервале составов — от низкомагнезиальных до близких к стехиометрическому доломи-



ту. Удалось обнаружить лишь одну публикацию с приведенными ИК-спектрами Са-избыточных доломитов [Ozao et al., 1986], из которой следует, что в области полосы v₂ они не отличаются от спектра стехиометрического доломита. Вместе с тем при анализе спектров биогенных и синтетических Mgкальцитов методом комбинационного рассеяния (КР) наблюдалось увеличение частоты и полуширины полос v₂ и v₃ с ростом концентрации магния в структуре [Bischoff et al., 1985; Urmos et al., 1991]. Изменения в КР-спектрах приписывались главным образом позиционному (ротационному) беспорядку карбонатных ионов в структуре Мд-кальцитов. Необходимо отметить, что эти исследования проводились на образцах с низким и средним содержанием магния в структуре Mg-кальцитов, тогда как в большинстве образцов осадков оз. Киран, судя по частоте полосы v, (880—882 см⁻¹), карбонаты являются высокомагнезиальными.

Рис. 5. Фрагменты ИК спектров озерных осадков в области частот v, и v, полос поглощения CO₃^{2–} ионов:

I — гл. 35—36 см (Δ = 76.3 см⁻¹); 2 — гл. 39—40 см (Δ = 88.5 см⁻¹); 3 — гл. 70—71 см (Δ = 98.3 см⁻¹), в скобках приведены значения полуширин полосы v₃.

Таблица 2.

Стабильные изотопы ¹⁸О и ¹³С. Наши предыдущие исследования поведения δ^{18} О и δ^{13} С в карбонатных разрезах малых соленых озер Байкальского региона оказались весьма полезными, так как поспособствовали пониманию процессов аутигенного минералообразования в этих водоемах и позволили получить новые сведения о палеогидрологических и палеоклиматических обстановках в регионе [Солотчина и др., 2008, 2011, 2012; Скляров и др., 2010а,6]. Анализ содержания тяжелого изотопа кислорода ¹⁸О в карбонатах осадков оз. Киран показал, что δ^{18} О принимает только отрицательные значения (см. рис. 2). На протяжении большей части разреза (интервал 15—75 см) величина δ^{18} О меняется незначительно и колеблется в интервале от –0.6 до –2.2 ‰ в подошве разреза. В верхнем горизонте (гл. 0—15 см) наблюдается постепенное отрицательное смещение величины δ^{18} О с минимумом (–4.1 ‰) в его кровле.

Распределение δ^{13} С (см. рис. 2) показывает, что положительными значениями, близкими к 1.0 ‰, характеризуются карбонатные осадки в интервале 15—75 см. Слабоотрицательные значения (-0.3 ‰) δ^{13} С принимает лишь в начале карбонатного разреза. В интервале (0—15 см) наблюдается резкое падение δ^{13} С, вплоть до -3.8 ‰ в самом верхнем слое осадка. Как следует из рис. 2, наблюдается синхронность (ковариантность) трендов δ^{18} О и δ^{13} С в осадочном разрезе озера, что присуще закрытым водоемам [Talbot, 1990].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что осаждение карбонатов кальцит-доломитового ряда определяется совокупностью целого ряда факторов: Mg/Ca-отношением в воде, ее общей карбонатной щелочностью, соленостью, величиной pH, температурой и органической продуктивностью водоема [Mackenzie et al., 1983; Лидер, 1986; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Last, 1990, 2002]. Эти факторы контролируются водным балансом озера, зависящим главным образом от климатических условий в регионе. В отличие от изученных нами ранее осадков ряда малых соленых озер, располагающихся на территории Байкальской рифтовой зоны [Солотчина и др., 2008, 2011, 2012, 2013; Скляров и др., 2010а,б], в осадочном разрезе оз. Киран Ca-избыточные доломиты не только постоянно присутствуют наряду с Mg-кальцитами, но и на отдельных интервалах значительно доминируют. Этот факт подтверждается высокими значениями Mg/Caотношения на протяжении большей части разреза (см. рис. 2). Современные взгляды на структуру низкотемпературных Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов довольно подробно рассмотрены нами в одной из предыдущих статей [Солотчина и др., 2012]. Здесь же уместно привести лишь некоторые сведения о структурах этих минералов, обеспечивающих изменчивость их состава и устойчивость в низкотемпературных обстановках.

В настоящее время Mg-кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы ряда кальцит—доломит без постоянного химического состава, структурные особенности которых, в конечном счете, определяются значительным различием ионных радиусов Ca²⁺ и Mg²⁺ и непременным избытком крупного катиона кальция. При низких содержаниях магния (MgCO₃ < 18 мол. %) Mg-кальциты являются истинными твердыми растворами. В остальных случаях — это смешанослойные образования, представляющие собой последовательности кальцитовых и магнезитовых слоев, чередующихся с разной степенью порядка, вплоть до составов Ca-избыточных доломитов [Navrotsky, Capobianco, 1987; Deelman, 2011]. Пробел на XRD картинах Mg-кальцитов в области 20 Cu $K_{\alpha} = 30^{\circ}$ обусловлен переходом от истинных твердых растворов к структурам смешанных «доменных» кристаллов, состоящих из агрегатов в разной степени ориентированных индивидуальных кристаллитов [Towe, 1967; Deelman, 2011].

Доломит в природе редко имеет идеальный состав. Как правило, он является избыточным по кальцию и в разной степени разупорядоченным. В большинстве известных химических анализов содержание CaCO₃ в доломитах редко превышает 57 мол. % [Reeder, 1983]. Сложная структура Ca-доломитов также описывается как смешанослойная, в которой слои нестехиометрического доломита с различным содержанием избыточного Ca чередуются со слоями стехиометрического доломита и кальцитоподобными слоями в различных пропорциях и с разной степенью порядка [Jones et al., 2001; Drits et al., 2005; McCarty et al., 2006]. Структура Ca-избыточного доломита более близка структуре высоко-Mg кальцита, нежели стехиометрического доломита [Goodell, Garman, 1969; Sibley, 1990; Deelman, 2011], что позволяет считать этот смешанный кристалл крайним членом ряда Ca—Mg безводных карбонатов. На уровне нанометрической размерности Ca-избыточные доломиты обладают негомогенностью, подобной той, которая отмечается в Mg-кальцитах. В то же время стехиометрические доломиты, в которых отношение Mg- и Ca-слоев равно 1:1, гомогенны. Более того, истинный доломит и нестехиометрический доломит, судя по всему, имеют различный генезис. Стехиометрический доломит вообще достаточно редко встречается в голоценовых и современных осадках континентальных водоемов, даже в тех случаях, когда воды пересыщены по CaMg(CO₃)₂ [Last, 1990].

На основе выполненных исследований керна донных осадков оз. Киран нами выделены четыре стадии его эволюции (см. рис. 2). Следует подчеркнуть, что границы выделенных стадий находятся в

полном соответствии с литологическим описанием разреза. Однако в связи с имеющимися перерывами в осадконакоплении не представляется возможным указать границы хроностратиграфических подразделений голоцена на литологической колонке. Стадия I отвечает начальному этапу формирования озера на месте отшнурованного речного меандра, карбонаты в отложениях отсутствуют. Нижняя граница стадии II (гл. 40—75 см) — начало карбонатной седиментации. Исходя из даты 6480 ± 200 л.н. (¹⁴C) для слоя осадков 70—71 см, можно полагать, что озеро как бассейн с хемогенной седиментацией сформировалось около 7000 л.н. (¹⁴C) в атлантический период, который в Северной Евразии длился от 8000 до 4800 л.н. [Хотинский, 1977]. В Байкальском регионе период ~10.5—6 тыс. л.н. характеризуется потеплением зимних сезонов и повышением средних значений суммы атмосферных осадков, о чем свидетельствует распространение темнохвойных лесов из пихты и сосны сибирской [Безрукова и др., 2005; Demske et al., 2005; Tarasov et al., 2007]. Примерно с 6.5—6.0 тыс. л.н. климатические условия несколько ухудшились, что проявилось в снижении зимних температур; господствующим элементом растительности стала сосна обыкновенная [Demske et al., 2005; Tarasov et al., 2007].

Ансамбль карбонатных минералов в осадках стадии II, продолжавшейся до окончания суббореала (~2500 л.н.), представлен шестью фазами. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов одного из образцов (гл. 70—71 см) в области проявления d_{104} пиков показаны на рис. 4, параметры модельных профилей приведены в табл. 2. Наряду с высоко-Mg кальцитами и Са-избыточным доломитом в этот период осаждаются низкомагнезиальный и промежуточный кальциты, что является показателем умеренной насыщенности вод по карбонатам и умеренной солености водоема, о чем также свидетельствует величина Sr/Ca-отношения (см. рис. 2). В целом же условия в водоеме в стадию II оставались относительно стабильными.

В стадию III (гл. 15—40 см), охватывающую основную часть субатлантической стадии голоцена, увеличивается минерализация вод, что приводит к исчезновению в отложениях низкомагнезиальных кальцитов. В водоеме осаждаются преимущественно Са-избыточные доломиты, содержание которых достигает 83 % от суммы карбонатов (см. рис. 4, табл. 2, обр. 35—36 см). Моделирование XRD профилей показало, что в осадках присутствуют две фазы этого минерала с разным содержанием кальция в структуре, причем существенно преобладает Са-доломит (~55 %) с составом, близким стехиометрическому. Малый избыток CaCO₃ (1.5 мол. %) способствует образованию упорядоченной доменной микроструктуры Са-избыточного доломита, приводящей к необычному сужению полос v_2 и v_3 CO₃²⁻ ионов в ИК-спектрах, в частности, к малой полуширине последней (см. рис. 5).

Известно, что озера, в которых обнаружен Са-избыточный доломит, являются или были во время его осаждения мелководными или плайевыми [Last, 1990]. В соответствии с полученной нами карбонатной записью, показывающей постоянное присутствие в разрезе Са-избыточного доломита, оз. Киран на протяжении своей истории было как минимум мелководным и, судя по небольшой мощности отложений, имели место перерывы в осадконакоплении. Более того, есть сведения о том, что озеро пересыхало. Так, если в 1861 г. в водоеме наблюдалась садка соли, то в 1889 г. (в конце стадии III), на его месте был лишь сухой солончак [Минеральные воды..., 1961]. Похолодание 2300—3500 л.н. зафиксировано во многих климатических записях Северного полушария [Jennings et al., 2002], в том числе Байкальского региона [Безрукова и др., 2005, 2008; Tarasov et al., 2009; Везгикоva et al., 2010; Базарова и др., 2011]. Об обмелении оз. Киран в субатлантическое время свидетельствуют не только интенсивное формирование Са-избыточных доломитов, но и рост Sr/Ca-отношения в среднем до величины 0.03, а также положительные значения δ^{13} С (см. рис. 2). Последнее обстоятельство может быть обусловлено активным поглощением 12 С при фотосинтезе за счет увеличения первичной органической продуктивности в мелководном озере и уменьшением притока свежих метеорных вод, обогащенных легким изотопом углерода.

В самую непродолжительную последнюю стадию IV (гл. 0—15 см), нижняя граница которой (подстадия «а») по данным гамма-спектрометрии (²¹⁰Pb) соответствует ~100 л.н., условия в водоеме улучшаются. Наряду с высоко-Mg кальцитами и Са-доломитами начинают осаждаться низкомагнезиальные разности, доля которых достигает ~18 % от суммы карбонатов, а также увеличивается содержание промежуточных Mg-кальцитов (см. рис. 4, табл. 2, обр. 10—11 см). Во вторую половину стадии IV (подстадия «б») вплоть до современности осаждаются преимущественно низко-Mg-кальциты с содержанием 0.75 и 4.0 мол. % MgCO₃ (см. рис. 4, табл. 2, обр. 1—2 см). В сумме доля низкомагнезиальных и промежуточных кальцитов составляет здесь более половины общего содержания карбонатов. Уменьшается соленость воды (падает Sr/Ca), наблюдается обводнение озерной котловины (растет Sr/Rb), что согласуется с поведением тяжелых изотопов кислорода и углерода (см. рис. 2). Если в стадию III процесс испарения превалирует над притоком, обогащая поверхностные воды тяжелым изотопом кислорода, то в верхней части разреза (стадия IV) контролером изотопного состава выступает приток свежих метеорных вод, обогащенных легким изотопом кислорода. Отрицательные значения δ^{13} С также указывают на то, что растворенный неорганический углерод, из которого происходило осаждение карбонатов, был обогащен легким изотопом ¹²С за счет притока свежих метеорных вод и деградации С_{орг}. Улучшение климатических условий в последнюю сотню лет мы констатировали и ранее при исследовании карбонатных осадков других малых соленых озер Прибайкалья и Западного Забайкалья [Солотчина и др., 2008, 2011, 2012, 2013; Скляров и др., 2010а,6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных комплексных исследований донных осадков малого бессточного соленого оз. Киран получены новые данные об изменении климата Западного Забайкалья в среднем—позднем голоцене. Основным источником информации являются хемогенные карбонатные минералы кальцит-доломитового ряда, содержание которых, определенное методом ИК-спектроскопии, колеблется в интервале от 10 до 35 % вещественного состава осадков. Разложением сложных рентгеновских дифракционных профилей карбонатов на индивидуальные пики функцией Пирсона VII в каждом образце идентифицированы все карбонатные фазы, определены их количественные соотношения. Установлено, что в озерных осадках присутствуют от 4 до 7 карбонатных фаз, представленных Мg-кальцитами разной степени магнезиальности и Са-избыточными доломитами. Са-избыточные доломиты по современным представлениям являются крайним членом ряда Са—Мg безводных карбонатов, включающего низко-Mg кальциты, промежуточные Mg-кальцит, высоко-Mg кальциты и Са-избыточные доломиты. Сложная структура последних описывается как смешанослойная, и она более близка структуре высоко-Mg кальцитов, нежели доломита *sensu stricto*. Впервые приведены ИК-спектры Са-избыточных доломитов с составом, близким стехиометрическому доломиту (избыток CaCO₃ ~ 1.5 мол. %), представляющих собой высокоупорядоченные смешанные кристаллы.

Получена карбонатная запись, содержащая сведения о стратиграфическом распределении Макальцитов разной степени магнезиальности и Са-избыточных доломитов. Количество и соотношение их в осадках определяются величиной Мg/Са-отношения, соленостью и общей щелочностью вод озера в прошлом, меняющихся в соответствии с климатическими циклами и колебаниями уровня озера. Сопоставление карбонатной записи с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов ¹⁸О и ¹³С и распределением некоторых геохимических индикаторов климатических изменений, позволило воссоздать сложную историю эволюции оз. Киран. Выделены четыре стадии в его развитии. Установлено, что озеро за все время своего существования (7000 лет) было мелководным, имели место перерывы в осадконакоплении, что свидетельствует о высокой аридности климата юга Бурятии. Наиболее засушливыми условиями характеризуется стадия III (субатлантический период), в которую осаждались преимущественно Са-избыточные доломиты, что является отличительной чертой мелководных и плайевых озер [Last, 1990]. Отчетливая тенденция увлажнения климата наблюдается в стадию IV (последние 100 лет), о чем можно судить по преобладанию в верхах разреза в ансамбле карбонатных минералов низкомагнезиальных и промежуточных Мд-кальцитов. Об улучшении условий в водоеме также свидетельствует поведение тяжелых изотопов ¹⁸О и ¹³С, Sr/Ca и Sr/Rb отношений. Таким образом, несмотря на общую высокую аридность климата региона в рассматриваемый период, наблюдались его флуктуации в сторону увлажнения, в частности, в атлантическую стадию (время образования оз. Киран) и в последние десятилетия, вплоть до современности.

ЛИТЕРАТУРА

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.

Безрукова Е.В., Данько Л.В., Снытко В.А., Летунова П.П., Орлова Л.А., Кузьмин С.Б., Вершинин К.Е., Абзаева А.А., Сизых А.П., Хлыстов О.М. Новые данные об изменении растительности западного побережья озера Байкал в среднем—позднем голоцене // Докл. РАН, 2005, т. 401, № 1, с. 100—104.

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.

Коллектив участников проекта «Байкал-бурение». Непрерывная запись климатических изменений в отложениях озера Байкал за последние 5 миллионов лет // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (2), с. 139—156.

Коллектив участников проекта «Байкал-бурение». Позднекайнозойская палеоклиматическая запись в осадках озера Байкал (по результатам исследования 600-метрового керна глубокого бурения) // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (1), с. 3—32.

Коллектив участников проекта «Хубсугул-бурение». Строение донных осадков озера Хубсугул: его связь с геологическими и климатическими факторами // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (11), с. 1117—1143. Лидер М. Седиментология. Процессы и продукты. Пер. с англ. М., Мир, 1986, 439 с.

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.

Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П. Условия образования морских карбонатов. М., Наука, 1988, 133 с.

Птицын А.Б., Решетова С.А., Бабич В.В., Дарьин А.В., Калугин И.А., Овчинников Д.В., Паниззо В., Мыглан В.С. Хронология палеоклимата и тенденции аридизации в Забайкалье за последние 1900 лет // География и природные ресурсы, 2010, № 2, с. 85—89.

Скляров Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Изох О.П., Кулагина Н.В., Орлова Л.А., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н. Климатическая история голоцена Западного Прибайкалья в карбонатной осадочной летописи озера Холбо-Нур // ДАН, 2010а, т. 431, № 5, с. 668—674.

Скляров Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Склярова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм, Западное Прибайкалье // Геология и геофизика, 2010б, т. 51 (3), с. 303—328.

Солоноватые и соленые озера Забайкалья: гидрохимия, биология / Под ред. Б.Б. Намсараева. Улан-Удэ, Изд-во Бурят. ун-та, 2009, 340 с.

Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 234 с.

Солотчина Э.П., Скляров 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.

Солотчина Э.П., Скляров 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.

Солотчина Э.П., Скляров 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.

Солотчина Э.П., Скляров 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.

Столповская В.Н., Солотчина Э.П., Жданова А.Н. Количественный анализ неглинистых минералов донных осадков озер Байкал и Хубсугул (методом ИК-спектроскопии) (в связи с палеоклиматическими реконструкциями) // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (6), с. 778—788.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1962, т. 1, 212 с.

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.

Хотинский Н.А. Голоцен Северной Евразии. М., Наука, 1977, 192 с.

Andreev A.A., Siegert C., Klimanov V.A., Dereviagin A.Yu., Shilova G.N., Melles M. Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate changes in the Taymyr lowland, Northern Siberia reconstructed from pollen records // Quatern. Res., 2002, v. 57, p. 138—150.

Andreev A.A., Tarasov P.E., Klimanov V.A., Melles M., Lisitsyna O.M., Hubberten H.-W. Vegetation and climate changes around the Lama Lake, Taymyr Peninsula, Russia during the Late Pleistocene and Holocene // Quatern. Intern., 2004a, v. 122, № 1, p. 69—84.

Andreev A., Tarasov P., Schwamborn G. Ilyashuk B., Ilyashuk E., Bobrov A., Klimanov V., Rachold V., Hubberten H.-W. Holocene paleoenvironmental records from Nicolay Lake, Lena River Delta, Arctic Russia // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 2004b, v. 209, p. 197–217.

Bezrukova E., Tarasov P., Solovieva N., Krivonogov S., Riedel F. Last glacial—interglacial vegetation and environmental dynamics in southern Siberia: Chronology, forcing and feedbacks // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 2010, v. 296, p. 185—198.

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.

Blyakharchuk T.A. Four new pollen section tracing the Holocene vegetational development of the southern part of the West Siberian Lowland // Holocene, 2003, v. 13 (5), p. 715—731.

Cohen A.S. Paleolimnology: the history and evolution of lake systems. Oxford University Press, New York, 2003, 500 p.

Dauphin Y. Infrared spectra and elemental composition in recent biogenic calcites: relationships between the v_4 band wavelength and Sr and Mg concentrations // Appl. Spectrosc., 1999, v. 53, No 2, p. 184—190.

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.

Demske D., Heumann G., Granoszewski W., Bezrukova E., Oberhansli H. Late Glacial and Holocene vegetation and regional climate variability evidenced in high-resolution pollen records from Lake Baikal // Global Planet. Change, 2005, v. 46, p. 255—279.

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.

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.

Goodell H.G., Garman R.K. Carbonate geochemistry of Superior Deep Test Well, Andros Island, Bahamas // Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1969, v. 53, p. 513—536.

Hammer U.T. Saline lake ecosystems of the world. Dr W. Junk Publ., Dordrecht. The Netherlands, 1986, 616 p.

HDP Members. Sedimentary record from Lake Hovsgol, NW Mongolia: results from the HDP-04 and HDP-06 drill cores // Quatern. Intern., 2009, v. 205, p. 21—37.

Jennings A.E., Knudsen K.L., Hald M., Hansen C.V., Andrews J.T. A mid-Holocene shift in Arctic sea-ice variability on the East Greenland shelf // Holocene, 2002, v. 12 (1), p. 49–58.

Jones B., Luth R.W., MacNell A.J. Powder X-ray analysis of homogeneous and heterogeneous dolostones // J. Sediment. Res., 2001, v. 71, p. 791—800.

Last W.M. Lacustrine dolomite — an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences // Earth Sci. Rev., 1990, v. 27, p. 221—263.

Last W.M. Geolimnology of salt lakes // Geosci. J., 2002, v. 6, № 4, p. 347—369.

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.

Mackenzie F.T., Bischoff W.D., Bishop F.C., Loijens M., Schoonmaker J., Wollast R. Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior / Ed. R.J. Reeder. Carbonates: mineralogy and chemistry // Rev. Miner. Miner. Soc. America, Chantilly, Virginia, U.S.A., 1983, v. 11, p. 97—144.

McCarty D.K., Drits V.A., Sakharov B. Relationship between composition and lattice parameters of some sedimentary dolomite varieties // Eur. J. Miner., 2006, v. 18, p. 611–627.

Navrotsky A., Capobianco C. Enthalpies of formation of dolomite and of magnesian calcites // Amer. Miner., 1987, v. 72 (7-8), p. 782-787.

Ozao R., Arai J., Otsuka R. Some properties of the dolomite enriched with calcium // Gypsum and Lime, 1986, № 201, p. 79–88.

Reeder R.J. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates / Ed. R.J. Reeder. Carbonates: mineralogy and chemistry // Rev. Miner. Miner. Soc. America, Washington, 1983, v. 11, p. 1–47.

Shichi K., Takahara H., Krivonogov S.K., Bezrukova E.V., Kashiwaya K., Takehara A., Nakamura T. Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate records from Lake Kotokel, central Baikal region // Quatern. Intern., 2009, v. 205, p. 98—110.

Sibley D.F. Unstable to stable transformations during dolomitization // J. Geol., 1990, v. 98, p. 739–748.

Smoot J.P., Lowenstein T.K. Depositional environments of non-marine evaporates // Evaporites, petroleum and mineral resources / Ed. J.L. Melvin. New York, Elsevier, 1991, p. 189–348.

Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Kuzmin M.I., Solotchin P.A., Zhdanova A.N. Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hovsgol during the LGM-Holocene transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core // Quatern. Intern., 2009, v. 205, p. 38—52.

Talbot M.R. A review of palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic rations in primary lacustrine carbonates // Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section), 1990, v. 80, p. 261—279.

Tarasov P., Bezrukova E., Karabanov E., Nakagawa T., Wagner M., Kulagina N., Letunova P., Abzaeva A., Granoszewski W., Riedel F. Vegetation and climate dynamics during the Holocene and Eemian interglacials derived from Lake Baikal pollen records // Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., 2007, v. 252, p. 440—457.

Tarasov P.E., Bezrukova E.V., Krivonogov S.K. Late Glacial and Holocene changes in vegetation cover and climate in southern Siberia derived from a 15 kyr long pollen record from Lake Kotokel // Clim. Past, 2009, v. 5, p. 285—295.

Towe K.M. Echinoderm calcite: single crystal or polycrystalline aggregates // Science, 1967, v. 157, p. 1048—1050.

Urmos J., Sharma S.K., Mackenzie F.T. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy // Amer. Miner., 1991, v. 76, p. 641—646.

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.

White W.B. The carbonate minerals // The infrared spectra of minerals / Ed. V.C. Farmer. London, Miner. Soc., 1974, Ch. 12, p. 227–284.

Williams D.F., Peck J., Karabanov E.B., Prokopenko A.A., Kravchinsky V., King J., Kuzmin M.I. Lake Baikal record of continental climate response to orbital insolation during the past 5 million years // Science, 1997, v. 278, p. 1114—1117.

Рекомендована к печати 11 октября 2013 г. М.И. Кузьминым Поступила в редакцию 30 июля 2013 г.