

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ УРАНА В ОЗЕРАХ НАМШИ-НУР И ЦАГАН-ТЫРМ (Прибайкалье)

В.Д. Страховенко^{1,2}, О.Л. Гаськова^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Тажеранские озера расположены компактно на небольшой территории одноименной степи, с преобладанием в донных отложениях всего спектра карбонатов кальцит-доломитового ряда и повышенными концентрациями урана в водах. Установлено, что в данных озерах преобладают хемотропные процессы осаждения карбонатов при участии углекислого газа, который формируется за счет бактериальной деструкции органического вещества. Для выполнения термодинамического моделирования состава донных осадков выбраны два озера, отличающиеся по ряду основных параметров. Расчеты проводились в 15-компонентной гетерогенной системе $H_2O-Na-Ca-Mg-K-Sr-Ba-Si-Al-Cl-C-S-Fe-U-Mn$, включающей частицы в растворе, минералы и газы при 25°C и 1 бар общего давления. Исходной информацией служили полученные аналитические данные по природному составу вод и донных отложений.

Показано, что в донных осадках преобладают карбонаты кальцит-доломитового ряда, и за счет деструкции органического вещества создаются восстановительные условия, что свидетельствует в пользу справедливости гипотезы об образовании собственных минеральных фаз U(IV) в ходе диагенетических процессов в донных илах изученных озерах.

Донные отложения озер, минералогия и геохимия аутигенных карбонатов, минеральные фазы урана, термодинамическое моделирование, Прибайкалье

THERMODYNAMIC MODEL OF FORMATION OF CARBONATES AND URANIUM MINERAL PHASES IN LAKES NAMSHI-NUR AND TSAGAN-TYRM (Cisbaikalia)

V.D. Strakhovenko and O.L. Gas'kova

The Tazheran lakes are located compactly in the small Tazheran steppe area. Their bottom sediments are predominantly various calcite-dolomite carbonates, and their waters are rich in uranium. The studies have shown that the main process in these lakes is chemogenic carbonate precipitation with the participation of carbon dioxide formed through the bacterial destruction of organic matter. For thermodynamic modeling of the composition of bottom sediments, we chose two lakes with different basic parameters. Calculations were made for the 15-component heterogeneous system $H_2O-Na-Ca-Mg-K-Sr-Ba-Si-Al-Cl-C-S-Fe-U-Mn$ including particles in the solution, minerals, and gases at 25°C and 1 bar. As starting information, we used the obtained analytical data on the natural composition of waters and bottom sediments.

The results show that calcite-dolomite carbonates are predominant in the bottom sediments and the destruction of organic matter results in reducing conditions. This confirms the hypothesis of the formation of mineral phases of U(IV) during diagenetic processes in the bottom sediments of the studied lakes.

Bottom deposits of lakes, mineralogy and geochemistry of authigenic carbonates, mineral phases of uranium, thermodynamic modeling, Cisbaikalia

ВВЕДЕНИЕ

Химический аспект формирования состава аутигенных минералов донных осадков (ДО) водных объектов привлекает широкое внимание исследователей, однако из-за многофакторности процесса ряд вопросов остается невыясненным. В частности, вызывает интерес минералообразование в результате биогеохимических процессов превращения вещества взвеси в водах в ДО с образованием аутигенных минералов с переменнo-валентными элементами, которые могут служить индикаторами условий генезиса [Лейн, Иванов, 2009; Лисицын, 2014; и др.]. К разгадке первопричины микробиологической направленности процесса осадконакопления в лимнологических системах мы также только приближаемся [Заварзин, 2004; Гаськова и др., 2017; Gaskova et al., 2017].

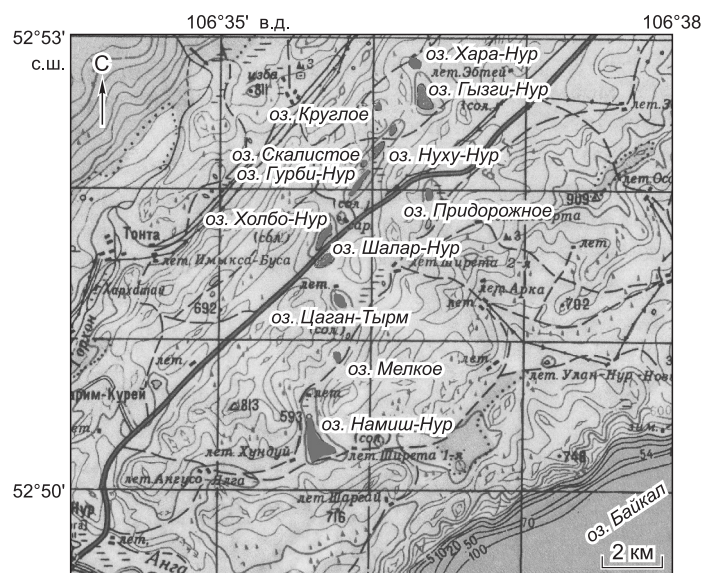
Согласно работам ряда авторов, химическое осаждение урана в процессе седиментогенеза связано с его восстановлением ниже границы зоны кислородного насыщения [Евсеева и др., 1975; Основные черты... 2013; и др.]. Но данные об устойчивости карбонатных комплексов иона-уранила в восстановительной обстановке в присутствии сероводорода и закисного железа заставляют сомневаться в вероятности этого процесса. В современных работах многих ученых [Fredrickson et al., 2002; Sani et al., 2005; Komlos et al., 2008a,b; Ulrich et al., 2009; Wang et al., 2013] высказано мнение о том, что твердая фаза UO_{2+x} не может быть устойчива в донных осадках озер в присутствии кислорода, марганца и железа, так как окислительно-восстановительный потенциал пары $U(IV)/U(VI)$ таков, что оксиды $Mn(III/IV)$ и $Fe(III)$ должны быть эффективными ее окислителями. Другими исследователями приведены материалы об окислении $U(IV)$ с участием бактерий [Schofield et al., 2008; Burgos et al., 2008; Sharp et al., 2009]. Показана возможность длительного фактического сосуществования окисленных форм Mn и Fe и восстановленных форм урана в донных отложениях [Moon et al., 2009; Bernier-Latmani et al., 2011; Sharp et al., 2011; Qafoku et al., 2014]. Дело в том, что подвижность форм урана определяется не только окислительно-восстановительными условиями и pH вод, но и биогеохимическими процессами (т. е. наличием органического вещества (ОВ) и его взаимодействием с (гидр)оксидами железа и марганца) [Andersson et al., 2001; Koch-Steindl, Pröhl, 2001; Fredrickson et al., 2002]. Сорбция урановых комплексов на гидроксидах железа сильно уменьшается в присутствии ОВ и/или конкурирующих катионов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} [Belli et al., 2015]. В других работах показано, как в результате бактериальных процессов резко уменьшается концентрация $U(VI)$ в водной фазе за счет образования нерастворимых соединений $U(IV)$ [Newsome et al., 2014, 2015]. Установлено, что $U(IV)$ в геологической среде формирует молекулярные комплексы, которые связаны с биомассой [Bernier-Latmani et al., 2010; Bargar et al., 2013]. Практически во всех указанных статьях изучаются только поровые растворы, а не минеральные фазы донных отложений. Таким образом, получить определенные представления о геохимических реакциях, которые контролируют формирование урановых фаз в донных осадках озер на основе термодинамических расчетов, используя в вычислениях природные величины содержаний элементов и сопоставляя их с реальным минеральным составом осадка, представляется актуальным.

Термодинамический подход уже несколько десятилетий успешно применяется как для выяснения вопросов генезиса в конкретных озерных системах [Гаськова и др., 2011, 2015; Gaskova et al., 2017], так и для создания теоретических моделей [Li et al., 2016; Рыженко и др., 2016] и моделей стратегического управления окружающей средой [Kwok et al., 2008].

Цель работы — с помощью изотопных исследований подтвердить биохимическую (при участии микроорганизмов) сущность процессов осадконакопления в изученных озерах; с использованием термодинамического моделирования обосновать количественную связь между составом вод озер и минералов ДО, выявить специфику образования аутигенных минеральных форм $U(IV)$ в ДО.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Авторами выбраны озера Тажеранской системы (Западное Прибайкалье), поскольку их исследование проводилось в течение многих лет и накоплен значительный объем фактической информации по составу различных компонентов озер [Склярова и др., 2002; Солотчина и др., 2011; Chabaux et al., 2011; Страховенко и др., 2015a; Восель и др., 2015; и др.] (рис. 1). Системы малых озер,



расположенных компактно на площади, удобно использовать в качестве модельных природных объектов, так как появляется шанс минимизировать количество факторов, определяющих геохимические особенности среды взаимодействия вода/донные осадки/породы водосборных территорий. Формирование гидрокарбонатных или гидрокарбонатно-сульфатных натриево-магниевых вод связано с выветриванием горных пород с площадей водосбора, содержащих в качестве главного компонента полевые шпаты, — это гнейсы, массивно-кристалли-

Рис. 1. Схема расположения озер Тажеранской системы.

ческие щелочные породы, граниты. Количество того или иного минерала относительно общей массы терригенной фракции может существенно меняться от озера к озеру, при этом его химический состав постоянен и отвечает составу этого минерала в горных породах водосборных территорий. Высокая щелочность вод озер благоприятствует подвижности уранил-карбонатных соединений натрия $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Проведено комплексное изучение неорганической и органической частей ДО, т.е. изучение морфологии, фазового и химического состава с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA 3 TESCAN, рентгеновской дифрактометрии (XRD) и ИК-спектроскопии. Съемка образцов проводилась на дифрактометре ARL X'TRA (излучение CuK_α). Определение содержаний изотопов U в исследуемых образцах проводилось методом прямой высокоразрешающей полупроводниковой гамма-спектроскопии с применением колодезного полупроводникового детектора (ППД). Элементный состав озерных вод и ДО определялся методом атомной абсорбции (АА) с использованием пламенных и электротермических методов атомизации (Solaar M6, Thermo Electron Corporation). Анализ проводился по аттестованным методикам НСАМ, включающим пламенную и электротермическую атомизацию. Точность и правильность результатов анализа подтверждена отечественными стандартными образцами, которые анализировались вместе с представленными пробами. Полученные результаты соответствуют аттестованным значениям определяемых элементов.

Анализ стабильных изотопов ^{18}O и ^{13}C в карбонатах сделан на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с применением метода Continuous Flow и с использованием устройства пробоподготовки GasBench II (стандарты NBS-18 и NBS-19) в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований (ИГМ СО РАН). Погрешность анализа для $\delta^{18}\text{O} = 0.02 \text{ ‰}$, для $\delta^{13}\text{C} = 0.01 \text{ ‰}$ ($N_{\text{std}} = 10$).

Термодинамические расчеты проводились с применением компьютерного программного комплекса «НCh» (HydroChemistry) [Шваров, 2008], основанного на принципе минимизации свободной энергии Гиббса системы. Основой для форматирования и согласования термодинамических данных является авторская база данных UNITHERM (МГУ), пополняемая пользователями в зависимости от их научных интересов. В нашем случае расчеты проводились в 15-компонентной гетерогенной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{K}-\text{Sr}-\text{Ba}-\text{Si}-\text{Al}-\text{Cl}-\text{C}-\text{S}-\text{Fe}-\text{U}-\text{Mn}$, включающей частицы в растворе, минералы и газы при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и 1 бар общего давления. Исходной информацией служили аналитические данные по составу вод и ДО, приводимые в табл. 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Воды всех озер щелочные с pH 8.3—10.2, преобладают два аниона HCO_3^- , SO_4^{2-} и два катиона Na^+ , Mg^{2+} , присутствует ОБ. В самом высокоминерализованном оз. Цаган-Тырм доминирует хлорид-анион (см. табл. 1). В воде исследованных озер концентрация U намного выше океанической (от 4 до 35 мкг/л). Процесс метаморфизации вод происходит под влиянием испарительного концентрирования и выпадения

Таблица 1. Макроэлементный состав вод изучаемых озер, концентрация в них марганца, железа, урана и величины изотопного отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Озеро	pH	TDS, г/л	Eh	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl	Mg	Ca	Na	Mn	Fe	U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
			мВ	мг/л								мкг/л	
Хара-Нур	8.3	0.5	110	304	67	7	52	43	48	0.01	0.07	27	2.4
Гызги-Нур	9.4	1.1	108	622	154	183	129	30	93	0.01	0.15	5.6	2.2
Круглое	9.6	1.4	117	976	87	22	156	15	61	0.02	0.40	4.0	1.4
Нуху-Нур	9.3	1.3	—	586	322	77	114	26	116	0.03	0.07	8.0	2.1
Гурби-Нур	9.7	5.1	72	734	56	1670	734	56	1670	0.03	0.10	10.0	2.3
Маговое	10.4	5.2	—	929	1594	266	322	10	815	0.05	0.01	7.7	2.5
Скалистое	9.5	3.9	101	1100	1284	187	314	11	634	0.05	0.01	6.3	2.1
Холбо-Нур	9.5	5.6	117	495	3142	462	484	76	855	0.04	0.18	22.5	2.2
Шалар-Нур	9.3	6.3	111	549	3862	638	610	124	948	0.01	0.10	20.0	2.4
Цаган-Тырм	9.7	20.0	66	1114	5570	6560	869	45	4769	0.001	0.04	35.0	2.7
Мелкое	9.5	3.5	—	775	1428	444	361	26	369	0.002	0.06	24.9	2.7
Намши-Нур	9.6	2.1	119	717	589	264	167	17	314	0.05	0.30	25.0	1.8
Придорожное	10.2	9.5	111	2506	3333	1099	284	11	2310	0.05	0.50	31.0	2.7

Примечание. TDS — минерализация. Прочерк — нет определений.

Таблица 2. Минеральный и химический состав, изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) карбонатов и органического вещества, отношение активностей изотопов урана донных отложений озер Тажеранской степи

Озеро	Минеральный состав по данным РФА	Золь- ность	Mg	Ca	S	Fe	Mn	$\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ (VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ (VPDB)	U	$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}$
			%					‰			мкг/кг	
Хара-Нур	Низко-Mg кальцит (75 %), кварц, плагиоклаз, пирит, слюда, амфибол, гипс	76	0.8	23	1.8	1.0	0.03	-7.3	19.8	-29.3	7	2.4
Гызги-Нур	Промежуточные Mg-кальциты (86 %), кварц, плагиоклаз, КППШ, слюда, амфибол	75	3.1	13	0.9	3.0	0.08	-0.9	23.0	-25.7	3	1.9
Нуху-Нур	Низко-Mg кальцит (26 %), промежуточный Mg-кальцит (22 %) кварц (28 %), плагиоклаз (24 %), КППШ, слюда, пироксен, пирит	77	1.3	17	0.2	1.9	0.13	-2.2	22.7	-24.1	1.3	2.5
Гурби-Нур	Са-избыточный доломит (55 %), высоко-Mg кальцит (32 %), кварц (8 %), слюда (4 %), промежуточный Mg-кальцит, низко-Mg кальцит, плагиоклаз, хлорит, пирит	73	3.5	12	0.8	2.1	0.06	-3.07	21.4	-26.4	9	2.3
Скалистое	Высоко-Mg кальциты (26 %), Са-избыточный доломит (22 %), промежуточный Mg-кальцит (19 %), арагонит (2 %), кварц (27 %), моногидрокальцит, низко-Mg кальцит, амфибол, слюда, гипс, пирит, каолинит	71	4.7	14	1.4	2.2	0.19	-6.0	23.0	-24.6	14	2.1
Холбо-Нур	Высоко-Mg кальциты (24 %), промежуточный Mg-кальцит (15 %), низко-Mg кальцит (23 %), арагонит (8 %), кварц (14 %), плагиоклаз (8 %), слюда (6 %), амфибол, родохрозит	78	2.4	12	0.7	3.3	0.08	-6.3	21.1	-23.8	6	1.9
Шалар-Нур	Промежуточный Mg-кальцит (49 %), кварц (34 %), биотит (6 %), плагиоклаз (9 %), низко-Mg кальцит, амфибол, гипс, каолинит, смектит	76	2.3	11	2.5	3.0	0.08	-4.2	23.4	-28.6	11	--
Цаган-Тырма	Са-избыточный доломит (29 %), высоко-Mg кальцит (23 %), промежуточный Mg-кальцит (14 %), биотит (3 %), плагиоклаз (12 %), кварц (18 %), КППШ, иллит, каолинит, гипс, амфибол	71	6.3	14	1.9	2.1	0.05	-23.6	15.8	-13.8	34	2.7
Мелкое	Низко-Mg кальцит (21 %), высоко-Mg кальцит (76 %); кварц, плагиоклаз, иллит	76	3.1	13		2.6	0.09	-6.9	21.1	-24.5	20	2.5
Намши-Нур	Моногидрокальцит (36 %), низко-Mg кальцит (24 %), промежуточный Mg-кальцит (6 %), кварц (23 %), биотит (9 %), плагиоклаз, КППШ, амфибол, иллит, гипс	86	2.2	11	0.6	3.0	0.06	-3.9	21.3	-26.4	13	1.7

Примечание. Курсивом – минералы-примеси. Прочерк — нет определений.

Использован стандарт NBS-22 oil (50 дублей) $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -30.03 \pm 0.20$, стандарт NBS-19 limestone (40 дублей) $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.95 \pm 0.10$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 28.65 \pm 0.10$.

ния солей, а также направленной дифференциации солевого состава вод озер, расположенных на разных уровнях площади водосбора. Данные по соотношению изотопов кислорода и водорода воды опробованных нами родников, озер и термального источника указывают на то, что вода имеет в основном метеорное происхождение [Страховенко и др., 20156]. Небольшие вариации изотопного состава вод озер, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга, соответствуют кинетическим изотопным эффектам при различном испарении вод озер. Уран в подземные воды, возможно, поступает за счет вы-

ветривания акцессорных минералов горных пород, слагающих площадь водосбора, находящихся в метамиктном состоянии и содержащих высокие его концентрации (пироклор, монацит и др.). Например, в химическом составе одного из минералов группы пироклора нами обнаружено урана до 26 %, а в ксенотиме — до 15 %.

Во всех изученных озерах в ДО господствует восстановительная обстановка, накапливаются ОВ и карбонаты, но в разных количествах и разного стехиометрического состава (см. табл. 2). Установлено, что величины изотопного состава углерода ОВ донных осадков варьируют в пределах $\delta^{13}\text{C}$ от -13.8 до -29.3 ‰. Это доказывает, что значительная составляющая органического материала, накапливающаяся в осадке, формируется при непосредственном участии водных микроорганизмов, так как состав биомассы соответствует составу фотосинтезирующих микроорганизмов и бактериопланктона. Величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов озер Тажеранской системы изменяются от -0.9 до -23.6 ‰ $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ и от 15.8 до 23.4 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB). Ранее В.Д. Страховенко с соавторами [2015a] установили, что в результате хемогенного осаждения и/или его биогенной стимуляции в донных осадках изучаемых озер накапливаются преимущественно Mg-кальциты разной степени магнезиальности и Ca-избыточные доломиты. Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ для ДО озер показывают обогащение легким изотопом, что, скорее всего, связано с участием углекислого газа, который формируется за счет бактериальной деструкции органического вещества при образовании карбонатов.

Исследование химических форм нахождения U в ДО озер Тажеранской системы показало, что в разрезах прямой корреляции валовых концентраций урана с содержанием аутигенных карбонатов кальцит-доломитового ряда не выявлено [Восель и др., 2015]. Поэтому для более детального исследования выбраны озера Цаган-Тырм и Намши-Нур, так как они сильно отличаются по минерализации вод, имеют высокие содержания урана как в водах, так и в ДО, и расположены на расстоянии 1 км друг от друга (см. табл. 1, 2). На примере этих озер рассчитаны подвижности трех металлов, геохимические циклы которых зависят от окислительно-восстановительных условий, — это Fe, Mn, U.

Общая характеристика озер. В оз. Цаган-Тырм минерализация вод самая высокая (см. табл. 1). Уровень воды и минерализация в озере во времени сильно варьируют: в августе 2008 г. глубина составляла 2.5 м, минерализация 20 г/л, а на июль 2015 г. — не более 50 см, минерализация 31 г/л. Озеро Намши-Нур наименее соленое и самое глубокое (6 м). Как видно из табл. 1, отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в водах озер Цаган-Тырм, Намши-Нур равны 1.75, 2.65 и соответствуют проявлению дисбаланса изотопов урана для поверхностных вод. Это связано с тем, что изотоп ^{234}U находится в поврежденной радиоактивным распадом кристаллической ячейке и при химическом выветривании горных пород вымывается легче, чем изотоп ^{238}U . Поэтому вековое равновесие, т. е. отношение активностей $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, равное единице, которое определяется одинаковой радиоактивностью изотопов в неизмененных магматических горных породах, нарушается и в поверхностных водах становится больше единицы [Чалов, 1975; Киселев, 1999; и др.].

Согласно данным XRD, в верхних горизонтах осадка оз. Цаган-Тырм преобладают карбонаты: Ca-избыточный доломит, высоко- и низко-Mg кальциты, а в ДО оз. Намши-Нур доминируют моногидрокальцит, низко-Mg кальцит и кварц (см. табл. 2). Приведенный химический состав (данные АА) верхней части осадков обоих озер показывает, что наиболее резко ДО озер отличаются по содержанию Mg, Al, Fe и U, что, согласно минералогическим исследованиям, отвечает присутствию в илах оз. Цаган-Тырм высоко-Mg кальцита, а в оз. Намши-Нур значительно большего количества биотита.

Концентрации Ca, Mg, Mn, U и ОВ по глубине керна ДО оз. Намши-Нур постепенно уменьшаются к горизонту 35 см и далее постоянны. График изменения концентраций Fe, Al имеет противоположный тренд (рис. 2, а). В разрезе ДО оз. Цаган-Тырм распределения содержаний Ca, Fe, Al и величины зольности достаточно равномерны. Концентрации Mn и U имеют также монотонный характер, за исключением скачкообразного увеличения содержаний на глубине 15—20 см (см. рис. 2, б).

Данные XRD и АА анализов подтверждены исследованиями на СЭМ (рис. 3, а, б). В обломочной фракции ДО доминируют кварц, биотит. На господство восстановительной обстановки в верхних горизонтах ДО обоих озер указывает присутствие фрамбоидальных выделений пирита. Морфология и особенности внутреннего строения выделений карбонатов кальцит-доломитового ряда в ДО озер не отличаются разнообразием и представлены в основном лепешковидными зернами различной формы.

Хемогенные фазы озерных осадков наследуют изотопное отношение тех вод, из которых они образовались [Чалов, 1975; Andersson et al., 2001; и др.]. В ДО изученных озер отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ соответствует водному (см. табл. 1, 2) и сильно отличается от почвенного с площадей водосбора. Это позволило авторам предполагать присутствие фаз UO_{2+x} в ДО [Восель и др., 2015].

Чтобы проверить это предположение, проведены термодинамические пересчеты химического состава ДО (см. табл. 2), что позволило выяснить: какова доля терригенной составляющей в ДО, а также степень влияния возможных колебаний окислительно-восстановительных условий при постоянных (близких к измеренным) pH. Это модель природного процесса, когда исходное ОВ, накапливающееся в верхнем слое ДО Тажеранских озер, подвергается биохимическим преобразованиям, создавая анаэроб-

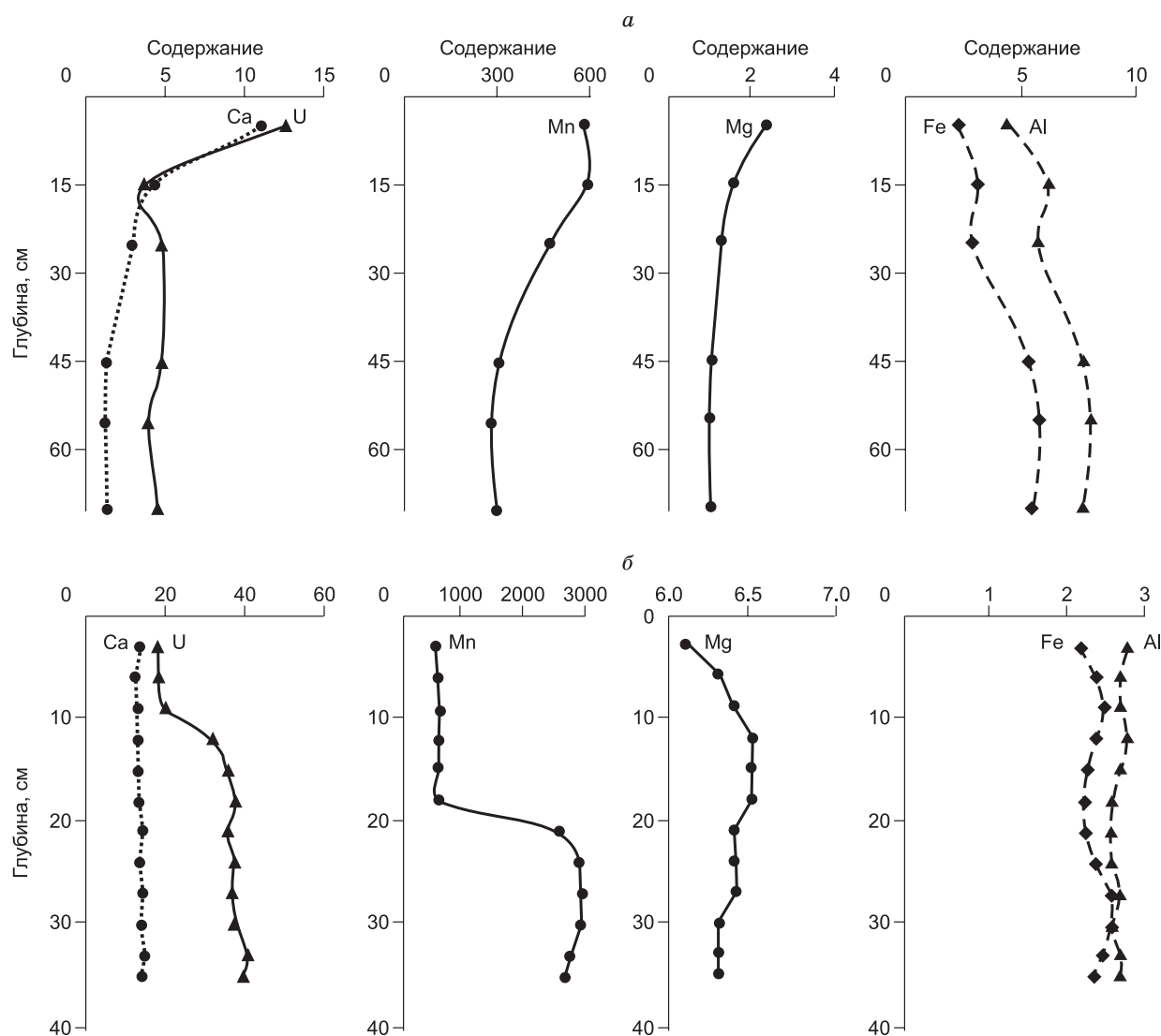
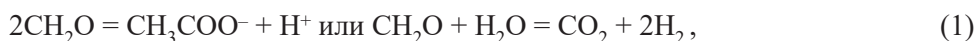


Рис. 2. Графики вертикального распределения концентраций Са (%), U (мкг/кг), Mn (мкг/кг), Mg (%), Al (%), Fe(%) в ДО озер Намши-Нур (а) и Цаган-Тырма (б).

ные условия для протекания процессов денитрификации, сульфатредукции и метаногенеза. При этом в термодинамической базе данных присутствовали все возможные минералы пород (в основном крайние члены природных твердых растворов). Поскольку для ДО оз. Намши-Нур имеется наиболее полный химический состав донных отложений, включая серу и CO_2 , это позволило провести его пересчет на состав минералов, варьируя в модели окислительно-восстановительные условия от измеренных в озерных водах $E_h \sim 0.1\text{В}$ до тех, которым соответствуют находки пирита в ДО (-0.4В).

Согласно расчетам, оказалось (табл. 3), что в составе ДО более 40 % составляют карбонаты (моногоидрокальцит и примеси родохрозита, стронцианита и виверита) и хлориты (14 %), т. е. аутигенные минералы. В то же время химический состав отражает и значительное присутствие терригенных минералов, т. е. Mg-Fe амфиболов, биотита и мусковита (или иллита), полевых шпатов (до 40 %). Это доказывает, что до настоящего времени растворение минералов, снесенных с площадей водосбора (см. табл. 2), поддерживает щелочной pH вод 9.6 и будет поддерживать щелочность в обозримом геологическом времени. Наряду с вышесказанным, например, в работах [Wallmann et al., 2006, 2008] показано, что полевые шпаты и темноцветные минералы (оливины, пироксены, вулканический пепел) интенсивно преобразуются в смектиты в зоне метаногенеза в средах, богатых растворенным ОВ, где идет процесс ферментации (1), (2). Эти условия аналогичны наблюдаемым в описываемых нами озерах:



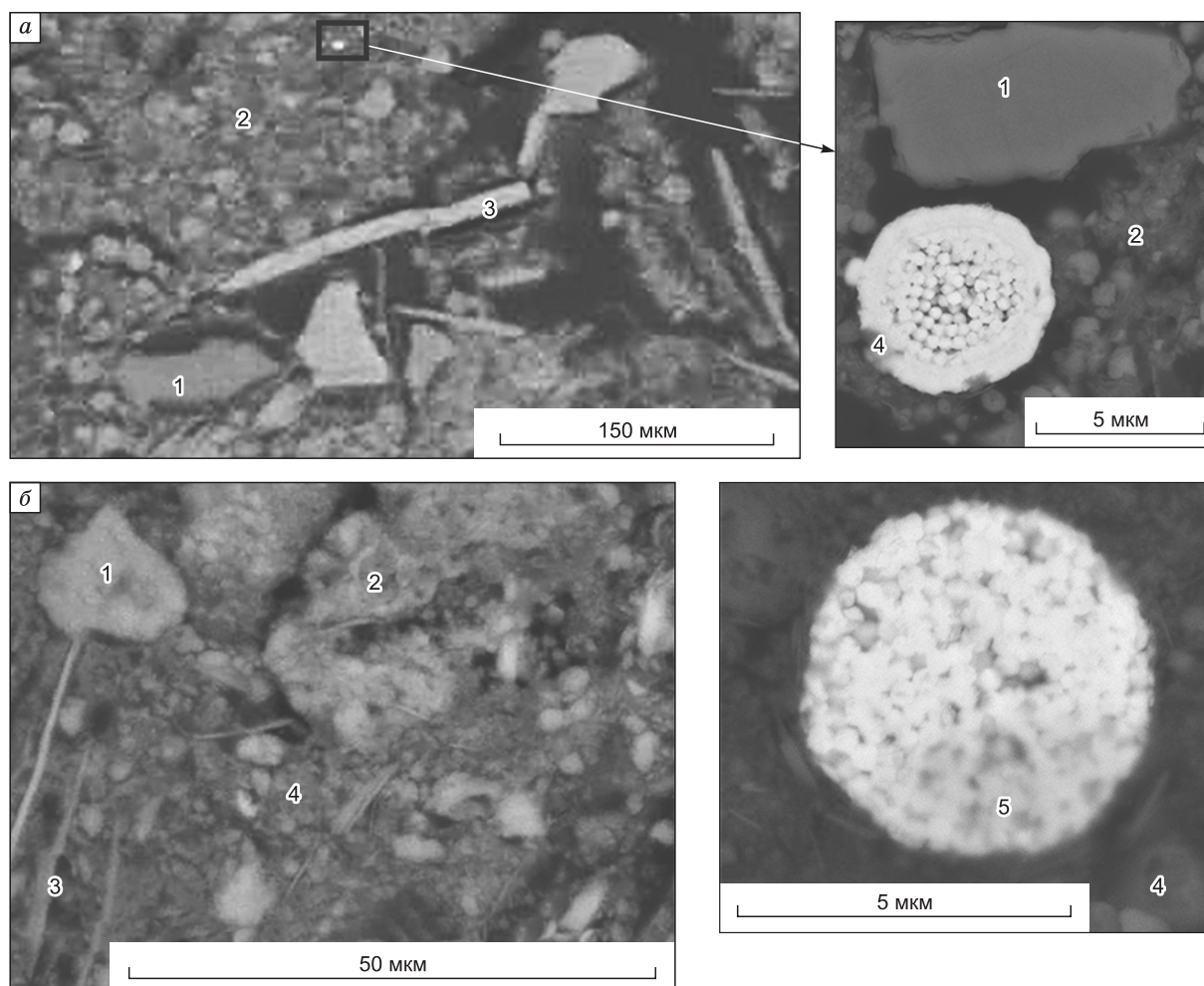
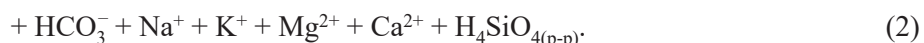


Рис. 3. СЭМ фото минералов донных осадков:

a — оз. Намши-Нур: 1 — кварц, 2 — моногидрокальцит, 3 — биотит, 4 — пирит; *б* — оз. Цаган-Тырма: 1 — Са-избыточный доломит, 2 — высоко-Mg кальцит, 3 — биотит, 4 — кварц, 5 — пирит.

силикаты, богатые катионами, + $\text{CO}_2 \rightarrow$ силикаты, бедные катионами, гидрослюда и другие глинистые минералы



На примере расчетов, приведенных в табл. 3, видно, что в условиях доступа кислорода ($E_h = 0.1$ В) преимущественной твердой фазой железа должен быть гетит (или аморфные гидроксиды железа), а Mg-Fe амфиболы становятся неустойчивыми. Так как гетит не обнаружен нами ни в одном из озер Тажеранской группы, значит, в придонном слое всегда сохранялись восстановительные условия, причем значительно ниже -0.3 В, поскольку не только везде обнаружен пирит, но и чувствуется запах сероводорода. *A posteriori* (из опыта) известно, что в этом случае концентрация сероводорода может достигать 10^{-3} моль/л. В моделируемой области E_h минералом марганца является родохрозит MnCO_3 , т. е. для появления его оксидов действительно недостаточно окислителей. Обратим внимание на то, что существует теоретическая область $E_h = -0.3$ В, где неустойчивы ни гетит, ни пирит (весь уран тоже в растворе). Если принять во внимание данные [Bonnetti et al., 2015] о том, что формы выделения урана зависят от того, соосаждется ли он вместе с минералами Fe или Mn или был десорбирован в процессе восстановления и переосажден, то в рассматриваемых донных осадках могут наблюдаться обе формы его нахождения.

Аналитически определенный в ДО уран находится, согласно расчетным данным, в виде нестехиометрического оксида $\beta\text{-UO}_{2.25}$. При $E_h > -0.4$ В он должен переходить в раствор. Однако ранее [Восель и др., 2015] нами было показано, что в профилях ДО нет корреляции между изменением валовых концентраций урана в твердой фазе и сменой окислительно-восстановительных условий, хотя на собственные минералы урана данные ступенчатого выщелачивания указывают лишь в нижней части разреза. На

Таблица 3. Расчет минерального состава ДО оз. Намши-Нур по аналитическим данным (АА) при понижении Eh в глубь разреза до появления пирита

Минеральная фаза	9.6*	9.6	9.5
	0.1**	-0.3	-0.4
CaCO ₃ · H ₂ O	40.27	40.56	40.61
Стронцианит SrCO ₃	0.60	0.60	0.60
Родохрозит MnCO ₃	0.17	0.17	0.17
Кварц	Нет	Нет	4.89
Пирит	»	»	1.49
Гетит	6.52	»	Нет
Витерит BaCO ₃	0	»	0.10
Барит BaSO ₄	0.14	0.14	Нет
Mg-Fe-амфибол/биотит	Нет	13.84	11.53
Мусковит-иллит	2.32	10.19	14.28
Mg-Fe-хлорит	13.91	14.01	14.03
Na-Ca-плагиоклазы	27.02	16.87	11.50
КПШ	9.05	3.62	0.80
β-UO _{2.25}	Нет	Нет	5.33·10 ⁻⁸

*рН.

**Eh(B)

Из расчетов очевидно, что минералы урана появляются там, где присутствует пирит. Поверхности сульфидов стимулируют восстановление U(VI) до U(IV) [Lee et al., 2014]. Многие бактерии способны проводить этот процесс, и новая парадигма форм нахождения U(IV) в восстановительных условиях утверждает, что результатом являются не только оксиды типа UO_{2+x} — это могут быть молекулярные комплексы с биомассой или ортофосфаты [Bernier-Latmani et al., 2010].

На примере оз. Намши-Нур смоделировано также поведения Fe, Mn, U, геохимические циклы которых зависят от окислительно-восстановительных условий (их общие концентрации в поверхностных водах при Eh = 0.12 В составляют 0.3, 0.05 и 25·10⁻³ мг/л соответственно). При расчете насыщенности вод оз. Намши-Нур по отношению к разным минералам сделаны некоторые допущения (табл. 4). В частности, удалены из базы данных терригенные фазы (Mg-Fe-, Ca-Mg- и Na-Fe амфиболы, Mg-Fe слюды и другие подобные минералы). Они могли появиться в расчетах вследствие высокой магнезиальности вод озера — 167 мг/л Mg_{общ}, но очевидно, что это не будет отвечать действительности. При их удалении в составе минеральной фракции появляется кварц, что более соответствует представлениям об эволюции озерных отложений.

Модельные окислительно-восстановительные условия изменялись в широком интервале как вероятные для озер при смене паводкового и засушливого режимов или сезонном промерзании/оттаивании, несмотря на то, что в ДО оз. Намши-Нур отмечено много ОВ, обнаружен пирит и постоянно чувствуется запах сероводорода. При этом полужирным шрифтом отмечено значение Eh (см. табл. 4), измеренное в полевых условиях (0.12 В). Небольшое повышение Eh (до 0.37 В) должно препятствовать миграции марганца и выпадению его гидроксидов. Молярные соотношения Mg/Ca в оз. Намши-Нур составляют 16.2, а фактические их концентрации 167 и 17 мг/л. Протестирована возможность осаждения доломита (в растворе Ca остается менее геохимически значимой величины), высокомагнезиального кальцита Ca_{0.52}Mg_{0.48}CO₃ (кальция всего 0.03 мг/л). Наиболее близкие значения Mg/Ca отношения получились в расчетах при осаждении моногидрокарбоната CaCO₃·H₂O, который обнаружен в ДО и оставлен в конечном варианте расчетов.

На рис. 4 показаны изменения концентраций Mn, Fe и U в растворе в зависимости от окислительно-восстановительных условий. Если допустить, что снижение Eh соответствует глубине разреза (нижняя часть), то становится очевидно, что именно на поверхности (с повышением Eh) резко падает концентрация марганца, что соответствует его отложению в виде пиролюзита MnO₂, курнакита Mn₂O₃, а затем она контролируется равновесием с родохрозитом MnCO₃. Обратим внимание, что измеренные *in situ* значения Eh вод оз. Намши-Нур (см. рис. 4, пунктирная линия) лежат как раз на границе смены форм нахождения марганца в растворе и минералах (линия с квадратами). Это количественно подтверждает сделанное нами ранее предположение, что восстановленный в нижних слоях погребенных осадков

основе этих экспериментов сделан вывод о том, что в осадках изученных озер доминируют подвижные (ионообменные и связанные с гидроксидами Fe и Mn, карбонатами и органическим веществом) формы урана. Что это за формы и как в них встроены уран, подвержены ли они реокислению при смене условий среды и другие вопросы выясняются в недавних работах [Alessi et al., 2012, 2014; Newsome et al., 2014, 2015; Lee et al., 2014]. Этими авторами доказано, что именно биогеохимические взаимодействия играют ключевую роль в регулировании форм нахождения U и других редокс-чувствительных радионуклидов (Tc, Np, Pu) посредством как прямых метаболических процессов, так и косвенных изменений условий окружающей среды (Eh-pH). В результате процессов биоминерализации, биовосстановления, биосорбции и биоаккумуляции (их различие схематически объяснено в [Newsome et al., 2014]) образуются новые комплексы в растворе, появляются необычные биоминералы с трансформированными поверхностями взаимодействия с растворами и т. д.

Таблица 4. Минеральный состав фаз, равновесных с водами оз. Намши-Нур, при понижении редокс-потенциала (%)

Минеральная фаза	9.50*	9.50	9.50	9.52	9.52	9.52	9.52	9.59
	0.66**	0.52	0.37	0.12	0.03	-0.07	-0.22	-0.40
Кварц	10.82	10.82	10.82	10.81	10.81	10.81	10.81	9.48
Пирролюзит MnO_2	0.32	0.32	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Курнакит Mn_2O_3	Нет	Нет	0.29	»	»	»	»	»
Пирит	»	»	Нет	»	»	»	»	1.28
Гетит	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	Нет
Стронцианит	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.85
Родохрозит	Нет	Нет	Нет	0.42	0.42	0.42	0.42	0.41
Барит	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	Нет
Хлорит	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.37
$\beta\text{-UO}_{2.25}$	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	0.01
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	83.34	83.34	83.36	83.26	83.26	83.26	83.26	84.62

Примечание. Полу жирным — измеренное значение Eh.

*рН.

**Eh(B).

Mn оксидных фаз мигрирует с поровыми водами вверх (отжимается), где вновь окисляется кислородом и выпадает в осадок [Восель и др., 2015]. Относительно форм нахождения марганца в растворе нужно сказать, что только при $Eh = 0.66\text{В}$ он находится в виде MnO_4^- , ниже преобладает Mn^{2+} с небольшим вкладом комплексов MnSO_4^0 и MnCO_3^0 . Известно, что Mn^{2+} является восстановителем. В оз. Намши-Нур не исключено протекание реакции типа (3) и тесная связь урана и марганца.



Во всем интервале выбранных для расчета Eh высокая щелочность вод обуславливает нахождение железа в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. Резкое падение концентраций железа в точке $Eh = -0.4\text{В}$ (см. рис. 4, линия с ромбами) связано с появлением пирита вместо гетита в восстановительных условиях, а предварительный небольшой максимум при $Eh = -0.4\text{В}$ объясняется тем, что возрастает доля Fe^{2+} и FeCO_3^0 , пока сера находится еще в окисленной сульфатной форме и выпадение сульфидов невозможно. Только в последней точке преобладают HS^- и H_2S , и условия соответствуют выпадению пирита и оксида урана $\beta\text{-UO}_{2.25}$. Отметим особо, что эти условия уже могут быть отнесены к ступени метаногенеза (см. рисунки ниже), поскольку наряду с HCO_3^- присутствует 1.42 мкмоль/л $\text{CH}_{4(\text{раств})}$, здесь должны формироваться уже другие сообщества микроорганизмов. Считаем необходимым подчеркнуть исчезновение барита в этой точке как представителя плохо растворимых сульфатных минералов. Нами уже упоминалось ранее [Gasikova et al., 2017], что в озерных системах использование барита как палеоиндикатора осадкообразования должно проводиться с осторожностью (он не настолько инертен, как обычно полагают).

Как известно, содовые озера способствуют накоплению урана в растворе. Действительно, несмотря на огромный разброс модельных Eh условий, главной формой его нахождения является $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, как показали расчеты. Таким образом, даже для восстановительных условий характерен U(VI) в виде карбонатных комплексов в растворе. Фазы $\beta\text{-UO}_{2.25}$ выпадает мало, поскольку урана в природном растворе всего 25 мкг/л . Но в процессе старения, т. е. диагенеза в восстановительных условиях, когда будет устойчив уранинит $\text{UO}_{2(\text{кр})}$, концентрация урана будет еще понижаться на несколько порядков вплоть до $6 \cdot 10^{-8}\text{ мг/л}$. Как показано в обзорной работе [Bruggeman et al., 2012], с одной

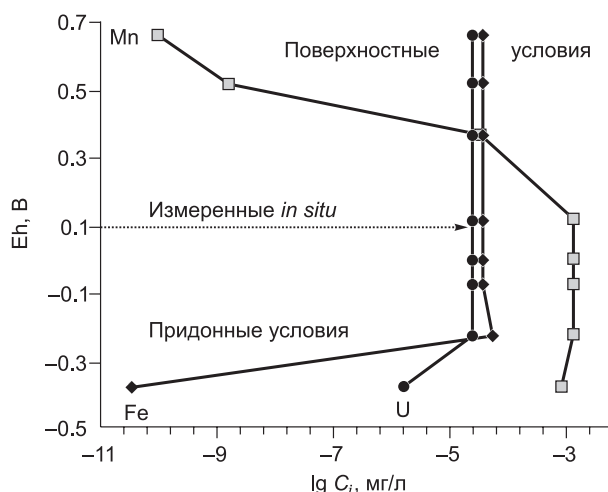
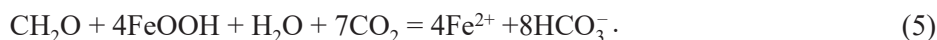


Рис. 4. Изменение концентраций Fe, Mn и U ($\lg C_i$) в оз. Намши-Нур в зависимости от окислительно-восстановительных условий.

стороны, восстановление мобильного урана (VI) и перевод его в нерастворимый $UO_{2(тв)}$ стимулируется Fe(II) и сульфидными минералами, но, с другой, — растворимые гумусовые кислоты препятствуют стабилизации (нано)частиц этого оксида U(IV). Является ли причиной этого образование органических комплексов либо изменение реакционной способности FeS_2 , пока остается вопросом дальнейших исследований. Кроме хорошо известной адсорбции урана (гидр)оксидами железа (III) появились данные, полученные с помощью новейших спектроскопических исследований, что уран может входить в структуру ферригидрита, сформированного при окислении растворов, содержащих Fe(II), и в этом состоянии он гораздо более устойчив, чем сорбированный [Doornbusch et al., 2015]. Из данных этой статьи следует, что не только уранил-ион UO_2^{2+} , но и карбонатные комплексы $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ также подлежат адсорбции. В статье приведена принципиальная схема этого процесса (диаграмма гипотетического встраивания урана в структуру (гидр)оксидов железа). При этом следует отметить, что U(VI) имеет шестерную координацию, а U(V) — четверную.

Наконец, необходимо остановиться на поведении серы, имеющей наибольшее число состояний в озерных системах (газы H_2S и SO_2 , сульфаты, тиосульфаты, полисульфиды и сульфиды в растворе, элементарная сера, FeS , FeS_2 , сера органических соединений типа органосульфатов и аминокислот $R-O-SO_3-N$ и $R-SH$). Сера контролирует биоциклы многих геохимических элементов в озерных системах, включая Fe, P, C, а также U, As, Se и прочие [Couture et al., 2016]. Это говорит о том, что в моделях нужно учитывать такой компонент, как $S_{орг}$, подобно $C_{орг}$. В наших расчетах в оз. Намши-Нур только при $Eh = -0.4V$ преобладала сульфидная сера в виде HS^- (98 % + 2 % SO_4^{2-}), в остальных редокс-обстановках главной формой является сера сульфатная. Чтобы обобщить вышесказанное, приведем несколько традиционных реакций, схематически отражающих описанные процессы сульфатредукции и процесса восстановления Fe(III):



Напомним, что минерализация оз. Цаган-Тырм выше почти на порядок, чем Намши-Нур ($pH = 9.7$, $Eh = 66$ мВ). В ДО присутствует весь спектр карбонатов кальцит-доломитового ряда. Лишь в самом верхнем слое осадка 0—2 см отмечен арагонит. В ДО оз. Цаган-Тырм больше Mg и Ca, но меньше Si, Al и Fe, чем в ДО оз. Намши-Нур. Это, несомненно, свидетельствует о большей роли аутигенных минералов в оз. Цаган-Тырм, что подтверждается как более высоким изотопным отношением $^{234}U/^{238}U$, так и общим количеством урана (выше в 2 раза, чем в Намши-Нур).

Рассчитаны насыщенности вод оз. Цаган-Тырм по отношению к различным минералам при разных Eh потенциалах (табл. 5). Принципиальных различий не слишком много, но в этом случае доломит составляет практически 99 %, нет кварца и меньше пирита. Как и в табл. 4, это количество минералов, которое может выпасть из одного литра раствора, что в масштабах всей озерной системы отвечает узаконным выше закономерностям по соотношениям основных компонентов в ДО (Ca, Mg/Si, Al, Fe).

Мы не приводим картину распределения содержания Fe, Mn и U, поскольку она повторяет такую же для оз. Намши-Нур (см. рис. 4); их содержания в растворе контролируются одними и теми же минералами, т. е. гетит/пирит, пиролюзит/родохрозит и $\beta-UO_{2.25}$. Несмотря на то, что в поверхностных

Таблица 5. Минеральный состав фаз, равновесных с водами оз. Цаган-Тырм при понижении редокс-потенциала (%)

Минеральная фаза	9.5*	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.6
	0.66**	0.52	0.37	0.23	0.06	-0.07	-0.22	-0.4
Пиролюзит	0.08	0.08	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Курнакит	Нет	Нет	0.07	»	»	»	»	»
Пирит	»	»	Нет	»	»	»	»	0.10
Гетит	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0
Доломит	98.89	98.89	98.89	98.86	98.86	98.86	98.86	98.79
Стронцианит	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.68
Родохрозит	Нет	Нет	Нет	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Хлорит	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
$\beta-UO_{2.25}$	0	0	0	0	0	0	0	0.01

*pH.

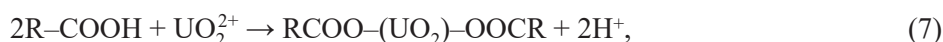
**Eh(B).

Рис. 5. Формы нахождения марганца в воде оз. Цаган-Тырма при pH = 9.5 и Eh = 66 мВ (25 °C).

водах измеренный Eh = 0.66 В, в придонной области и донных осадках наличие ОВ означает возможность создания восстановительной обстановки. Запись реакций может быть различной, но апеллируя к одной из недавних статей [Tzifas et al., 2014], запишем восстановление U^{6+} до U^{4+} в следующем виде:



где RH — модель органики, включая гумусовое вещество (радикал и функциональные группы). Конечно, в окислительных условиях, где преобладает U(VI), его концентрации не будут оставаться постоянными, как в расчетах, вследствие сорбции на глинах, гидроксидов и, конечно, органическом веществе. В данном случае, когда в воде на фоне основного хлорид-аниона (см. табл. 1) высока доля гидрокарбонатов и высокий pH, образование карбонатных комплексов будет препятствовать удалению урана из воды. Тем не менее, реакции следующего типа не должны сбрасываться со счета:



где $-COOH$ — это карбоксильная функциональная группа гумусовых кислот, углей и керогенов и подобных соединений.

В оз. Цаган-Тырма формы нахождения марганца более разнообразны. В самых окислительных растворах (Eh = 0.66 В) преобладает Mn(VII) в виде MnO_4^- . С понижением Eh преобладает Mn(II), а именно его сульфатный комплекс (рис. 5).

Для характеристики окислительно-восстановительных условий в целом можно рассмотреть наглядную диаграмму (рис. 6), заимствованную из статьи [Reerburgh, 1982]. На ней показаны все более положительные значения свободной энергии Гиббса переходов: от аэробных условий (присутствуют измеряемые концентрации растворенного кислорода) до денитрификации и восстановления марганца, затем железа, серы и процесса метаногенеза. Термин «постокислительный» или «субокислительный» применяется к растворам, которые не содержат в измеряемых количествах ни кислород, ни сульфидную серу, но содержания растворенного железа могут быть > 0.1 мг/л. Железо в растворе восстанавливается гораздо раньше серы, таким образом, всегда существует область, где в растворе присутствуют Fe^{2+} и SO_4^{2-} , т.е. пирита еще нет (в наших расчетах это Eh = -0.3 В). Для выяснения вопроса с ураном должны быть рассчитаны две реакции, поскольку устойчивые карбонатные комплексы резко сдвигают Eh равновесия в область отрицательных значений, препятствуя осаждению $UO_{2(тв)}$ (способствуя его устойчивости в растворе).



Осложняющим обстоятельством является то, что реакции (6), (7) зависят от pH и содержания HCO_3^- в растворе. Примем их такими, как обычно делается в геохимической литературе, т. е. pH = 7, а активности всех без исключения частиц в растворе 10^{-6} моль/л (предел геохимической значимости) и нанесем положения «урановых ступеней» на рис 6. Черная сплошная линия — это равновесие $UO_2^{2+}/UO_{2(тв)}$, а белая — это $UO_2(CO_3)_3^{4-}/UO_{2(s)}$. Сдвиг равновесия происходит за счет устойчивых карбонатных комплексов уранил-иона. Очевидно, что обе линии находятся в поле, где могут присутствовать ионы Fe^{2+} . В работе [Liger et al., 1999] рассма-

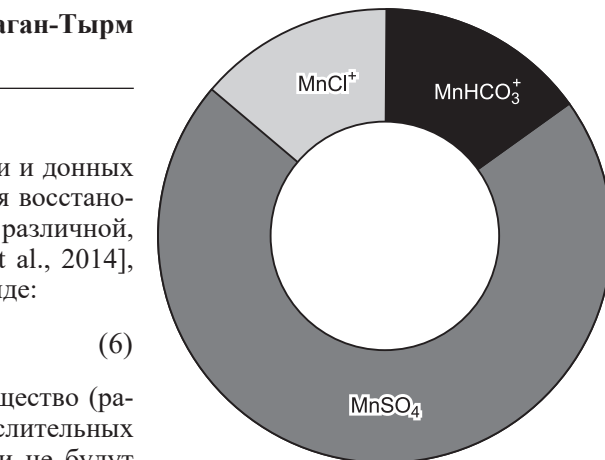
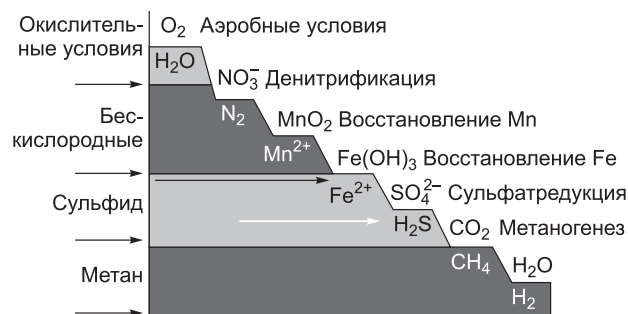


Рис. 6. Диаграмма окислительно-восстановительной пары [Reerburgh, 1982], расположенной ступенями по мере снижения Eh.

Наши расчеты: черная стрелка — равновесие $UO_2^{2+}/UO_{2(тв)}$, белая — $UO_2(CO_3)_3^{4-}/UO_{2(s)}$.

тривается вопрос абиогенного восстановления иона-уранила закисным железом Fe^{2+} и установлена константа этой реакции. Наши расчеты подтверждают подобный процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование комплекса современных аналитических методов изучения химического состава озер, дополненное результатами термодинамического моделирования условий образования аутигенных минералов, важно для понимания механизмов их образования. В данной работе описаны условия осаждения минеральных фаз ряда кальцит—доломит, Fe-Mn, U(VI)—U(IV) в донных отложениях озер Намши-Нур и Цаган-Тырм. Установлено, что в данных озерах преобладают хемогенные процессы осаждения карбонатов, но при участии углекислого газа, который формируется за счет бактериальной деструкции органического вещества. За счет деструкции органического вещества, как показали термодинамические расчеты, создаются восстановительные условия, что свидетельствует в пользу справедливости гипотезы об образовании собственных минеральных фаз U(IV) в ходе диагенетических процессов в донных илах озер Тажеранской степи.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проекты 0330-2016-0011, 0330-2016-0001) и РФФИ (проект 16-05-00132).

ЛИТЕРАТУРА

Восель Ю.С., Страховенко В.Д., Макарова И.В., Восель С.В. Поведение урана и марганца в процессе диагенеза карбонатных осадков малых озер Байкальского региона // ДАН, 2015, т. 462, № 3, с. 335—339.

Гаськова О.Л., Солотчина Э.П., Скларова О.А. Реконструкция эволюции состава растворов по данным осадочной летописи соленых озер Приольхонья // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (5), с. 704—711.

Гаськова О.Л., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Шварцев С.Л., Колпакова М.Н. Термодинамическая модель поведения урана и мышьяка в минерализованном озере Шаазгай-Нуур (Северо-Западная Монголия) // ДАН, 2015, т. 465, № 2, с. 203—208.

Гаськова О.Л., Страховенко В.Д., Овдина Е.А. Состав рассолов и минеральная зональность донных отложений содовых озер Кулундинской степи (Западная Сибирь) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (10), с. 1514—1527.

Евсеева Л.С., Перельман А.И., Иванов К.Е. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат, 1975, 280 с.

Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М., Наука, 2004, 348 с.

Киселев Г.П. Четные изотопы урана в геосфере. Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 1999, 220 с.

Леин А.Ю., Иванов М.В. Биогеохимический цикл метана в океане. М., Наука, 2009, 576 с.

Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли // Мировой океан. Т. II. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли. М., Научный мир, 2014, с. 334—549.

Основные черты геохимии урана / Ред. А.В. Виноградов. Томск, STT, 2013, 374 с.

Рыженко Б.Н., Сидкина Е.С., Черкасова Е.В. Компьютерная модель образования керогена из природного живого вещества // Геохимия, 2016, № 8, с. 734—739.

Скларова О.А., Скларов Е.В., Федоровский В.С. Структурно-геологический контроль локализации и состава вод и родников Приольхонья // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (8), с. 732—745.

Солотчина Э.П., Скларов Е.В., Вологина Е.Г., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Скларова О.А., Изох О.П., Ухова Н.Н. Климатические сигналы в карбонатной осадочной летописи голоцена озера Намши-Нур, Западное Прибайкалье // ДАН, 2011, т. 436, № 6, с. 814—819.

Страховенко В.Д., Солотчина Э.П., Восель Ю.С., Солотчин П.А. Геохимические факторы аутигенного минералообразования в донных отложениях озер Тажеранской системы (Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (10), с. 1825—1841.

Страховенко В.Д., Овдина Е.А., Восель Ю.С. Изотопно-геохимическая характеристика донных осадков и вод малых озер, расположенных в Байкальской рифтовой зоне // Изотопное датирование геологических процессов: новые результаты, подходы и перспективы. Материалы VI Российской конференции по изотопной геохронологии (2—5 июня 2015 г., Санкт-Петербург). СПб., Springer, 2015б, с. 293—295.

Чалов П.И. Изотопное фракционирование природного урана. Фрунзе, Илим, 1975, 236 с.

- Шваров Ю.В.** HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия, 2008, № 8, с. 890—897.
- Alessi D.S., Lezama-Pacheco J.S., Stubbs J.E., Janousch M., Bargar J.R., Persson P., Bernier-Latmani R.** The product of microbial uranium reduction includes multiple species with U(IV)–phosphate coordination // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, v. 131, p. 115—127.
- Alessi D.S., Uster B., Veeramani H., Suvorova E.I., Lezama-Pacheco J.S., Stubbs J.E., Bargar J.R., Bernier-Latmani R.** Quantitative separation of monomeric U(IV) from UO₂ in products of U(VI) reduction // *Environ. Sci. Technol.*, 2014, v. 46, p. 6150—6157.
- Andersson P.S., Porcelli D., Gustafsson Ö., Ingri J., Wasserburg G.J.** The importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 65, p. 13—25.
- Bargar J.R., Williams K.H., Campbell K.M., Long P.E., Stubbs J.E., Suvorova E.I., Lezama-Pacheco J.S., Alessi D.S., Stylo M., Webb S.M., Davis J.A., Giammar D.E., Blue L.Y., Bernier-Latmani R.** Uranium redox transition pathways in acetate-amended sediments // *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2013, v. 110, p. 4506—4511.
- Belli K.M., DiChristina T.J., Van Cappellen P., Taillefert M.** Effects of aqueous uranyl speciation on the kinetics of microbial uranium reduction // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v. 157, p. 109—124.
- Bernier-Latmani R., Veeramani H., Vecchia E.D., Junier P., Lezama-Pacheco J.S., Suvorova E.I., Sharp J.O., Wigginton N.S., Bargar J.R.** Non-uraninite products of microbial U(VI) reduction // *Environ. Sci. Technol.*, 2010, v. 44, p. 9456—9462.
- Bonnetti C., Cuney M., Malartre F., Michels R., Liu X., Peng Y.** The Nuheting deposit, Erlan Basin, NE China: Synsedimentary to diagenetic uranium mineralization // *Ore Geol. Rev.*, 2015, v. 69, p. 118—139.
- Bruggeman C., Maes N., Christiansen B.C., Stipp S.L.S., Breynaert E., Maes A., Regenspurg S., Malström M.E., Liu X., Grambow B., Schäfer Th.** Redox-active phases and radionuclide equilibrium valence state in subsurface environments — New insights from 6th EC FP IP FUNMIG // *Appl. Geochem.*, 2012, v. 27, p. 404—413.
- Burgos W.D., McDonough J.T., Senko J.M., Zhang G., Dohnalkova A.C., Kelly S.D., Gorby Y.A., Kemner K.M.** Characterization of uraninite nanoparticles produced by *Shewanella oneidensis* MR-1 // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 4901—4915.
- Chabaux F., Granet M., Larquer P., Riotte J., Skliarov E.V., Skliarova O., Alexeieva L., Risacher F.** Geochemical and isotopic (Sr, U) variations of lake waters in the Ol'khon Region, Siberia, Russia: Origin and paleoenvironmental implications // *Comptes Rendus Geoscience*, 2011, v. 343, p. 462—470.
- Couture J.J., Singh A., Rubert-Nason K.F., Serbin S.P., Lindroth P.L., Townsend P.A.** Spectroscopic determination of ecologically relevant plant secondary metabolites // *Methods Ecol. Evol.*, v. 7, 2016, p. 1402—1412.
- Doornbusch B., Bunney K., Gan B.K., Jones F., Markus G.M.** Iron oxide formation from FeCl₂ solutions in the presence of uranyl (UO₂²⁺) cations and carbonate rich media // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, v. 158, p. 22—47.
- Fredrickson J.K., Zachara J.M., Kennedy D.W., Liu C., Duff M.C., Hunter D.B., Dohnalkova A.** Influence of Mn oxides on the reduction of uranium (VI) by the metal-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens* // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 3247—3262.
- Gaskova O.L., Strakhovenko V.D., Ermolaeva N.I., Zarubina E.Yu., Ovdina E.A.** A simple method to model the reduced environment of lake bottom sapropel formation // *Chinese J. Oceanol. Limnol.*, 2017, v. 35(4), p. 956—966.
- Hsi C.D., Langmuir D.** Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site-binding model // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985, v. 49, p. 1931—1941.
- Koch-Steindl H., Pröhl G.** Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil // *Radiat. Environ. Biophys.*, 2001, v. 40, p. 93—104.
- Komlos J., Mishra B., Lanzirotti A., Myneni S.C.B., Jaffé P.R.** Real time speciation of uranium during active bioremediation and U(IV) reoxidation // *J. Environ. Eng.*, 2008a, ASCE 134, № 2, p. 78—86.
- Komlos J., Peacock A., Kukkadapu R.K., Jaffé P.R.** Long-term dynamics of uranium reduction/reoxidation under low sulfate conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008b, v. 72, p. 3603—3615.
- Kwok K.S., Ng K.M., Taboada M.E., Cisternas L.A.** Thermodynamics of salt lake system: representation, experiments, and visualization // *AIChE J.*, 2008, v. 54, № 3, p. 706—727.
- Lee S.Y., Cha W.S., Kim J.-G., Baik M.H., Jung E.Ch., Jeong J.T., Kim K., Chung S.Y., Lee Y.J.** Uranium (IV) remobilization under sulfate reducing conditions // *Chem. Geol.*, 2014, v. 370, p. 40—48.

Li D., Zeng D., Yin X., Han H., Guo L., Yao Y. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ systems // *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, 2016, v. 53, p. 78—89.

Liger E., Charlet L., Van Cappellen P. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, v. 63, p. 2939—2955.

Moon H.S., Komlos J., Jaffé P.R. Biogenic U(IV) oxidation by dissolved oxygen and nitrate in sediment after prolonged $\text{U(VI)/Fe(III)SO}_4^{2-}$ reduction // *J. Contam. Hydrol.*, 2009, v. 105, p. 18—27.

Newsome L., Morris K., Lloyd J.R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides // *Chem. Geol.*, 2014, v. 363, p. 164—184.

Newsome L., Morris K., Shaw S., Trivedi D., Lloyd J.R. The stability of microbially reduced U(IV); impact of residual electron donor and sediment ageing // *Chem. Geol.*, 2015, v. 409, p. 125—135.

Qafoku N.P., Gartman B.N., Kukkadapu R.K., Arey B.W., Williams K.H., Mouser P.J., Heald S.M., Bargar J.R., Janot N., Yabusaki S., Long P.E. Geochemical and mineralogical investigation of uranium in multi-element contaminated, organic-rich subsurface sediment // *Appl. Geochem.*, 2014, v. 42, p. 77—85.

Reerburgh W.S. A major sink and flux control for methane in marine sediments: anaerobic consumption // Eds. Fanning K.A., Manheim R.T. *The dynamic environment of the ocean floor*. Lexington, Lexington Books, 1982, p. 203—218.

Sani R., Peyton B., Amonette J., Geesey G. Reduction of uranium(VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of $\text{Fe(III)-(hydr)oxides}$ // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2639—2648.

Schofield E.J., Veeramani H., Sharp J.O., Suvorova E., Bernier-Latmani R., Mehta A., Stahlman J., Webb S.M., Clark D.L., Conradson S.D. Structure of biogenic UO_2 produced by *Shewanella oneidensis* MR-1 // *Environ. Sci. Technol.*, 2008, v. 42, № 21, p. 7898—7905.

Sharp J.O., Lezama-Pacheco J.S., Schofield E.J., Junier P., Ulrich K., Chinni S., Veeramani H., Margot-Roquier C., Webb S.M., Tebo B.M., Giammar D.E., Bargar J.R., Bernier-Latmani R. Uranium speciation and stability after reductive immobilization in aquifer sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, p. 6497—6510.

Tzifas I.Tr., Godelitsas A., Magganas A., Androulakaki E., Eleftheriou G., Mertzimekis T.J., Perraki M. Uranium-bearing phosphatized limestones of NW Greece // *J. Geochem. Explor.*, 2014, v. 143, p. 62—73.

Ulrich K., Ilton E.S., Veeramani H., Sharp J.O., Bernier-Latmani R., Schofield E.J., Bargar J.R., Giammar D.E. Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 6065—6083.

Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Obzhairov A., Pavlova G., Tishchenko P. Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation, and gas hydrate formation in anoxic marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 3905—3927.

Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., Kutterolf S., Eisenhauer A. Silicate weathering in anoxic marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 3067—3090.

Wang Z., Lee S., Kapoor P., Tebo B.M., Giammar D.E. Uraninite oxidation and dissolution induced by manganese oxide: A redox reaction between two insoluble minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 100, p. 24—40.

*Рекомендована к печати 12 мая 2017 г.
В.Н. Шараповым*

*Поступила в редакцию 28 октября 2016 г.,
после доработки — 24 апреля 2017 г.*