

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ОТНОШЕНИЕ Mg/Ca
В ДОННЫХ ОСАДКАХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОЗЕР****О.Л. Гаськова, О.А. Склярова****Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Котляго, 3, Россия*** Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 634055, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия*

Методом термодинамического моделирования равновесий в системе вода—порода—органические кислоты исследовалось влияние последних на перераспределение Ca и Mg между раствором и твердой фазой в связи с использованием кальцитов переменного состава $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ в качестве индикаторов палеоклиматических обстановок. В термодинамической модели высокомолекулярные гумусовые кислоты (сумма фульво- и гуминовых) были представлены как набор независимых металлсвязывающих центров, поэтому их количество задавалось исходя из принятого значения плотности связывающих протон или металл позиций. Численная реализация нескольких геохимических ситуаций по растворению/осаждению кальцитов разной магнезиальности показала, что основной эффект присутствия фульво- и гуминовых кислот состоит в подкислении растворов и снижении устойчивости карбонатов. Несмотря на то, что гумусовые кислоты могут играть важную роль в фиксации Ca и Mg и удалении их из раствора, при реальных их концентрациях в природных средах ($\ll 1$ г/л) это не приводит к значимым изменениям состава фаз $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$. В то же время количественно продемонстрировано, что на вариации отношений Mg/Ca в растворе и твердой фазе значимо влияют другие процессы, такие как испарительное концентрирование пересыщенных по Mg растворов, подщелачивание/подкисление в процессе их эволюции или вариации содержания CO_2 , связанных с изменением климата и функционирования озер.

Термодинамическая модель, магнезиальные кальциты, фульво- и гуминовые кислоты, палеоклиматические реконструкции, донные осадки.

**INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC ACIDS ON THE Mg/Ca RATIO IN THE BOTTOM SEDIMENTS
OF HIGHLY MINERALIZED LAKES****O.L. Gas'kova and O.A. Sklyarova**

Thermodynamic modeling of equilibria in the system water–rock–organic acids was used to study the influence of organic acids on Ca and Mg redistribution between a solution and a solid phase in connection with the use of calcites of variable composition $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ as indicators of paleoclimatic environments. In the thermodynamic model, high-molecular humic substances (fulvic + humic acids) were represented by a set of independent metal-binding centers. Therefore, their number was preset based on the given density of proton- or metal-binding sites. The numerical implementation of several geochemical situations involving the dissolution/deposition of calcites with different Mg contents showed that the main effect of fulvic and humic acids is the acidification of solutions and the reduction of carbonate stability. Although humic substances can play an important role in fixing Ca and Mg and removing them from solution, their actual concentrations in natural media ($\ll 1$ g/L) do not cause significant changes in the composition of $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ phases. On the other hand, there is quantitative evidence that variations in the Mg/Ca ratio in a solution and a solid phase are significantly influenced by the evaporative concentration of Mg-oversaturated solutions, alkalization/acidification during their evolution, or CO_2 content variations owing to changes in climate and lake activity.

Thermodynamic model, magnesian calcites, fulvic and humic acids, paleoclimate reconstructions, bottom sediments

ВВЕДЕНИЕ

В результате комплексного исследования эвапоритовых осадков малых соленых озер с карбонатным типом седиментации обоснована их перспективность для палеоклиматических реконструкций [Скляров и др., 2010а,б]. В частности, из осадков этих озер получена запись высокого разрешения, содержащая сведения о стратиграфическом распределении Mg-кальцитов, представляющих собой непрерывный ряд от низко- до высокомагнезиальных структурно разупорядоченных разностей вплоть до Са-доломитов. Предположение о том, что осаждение низкомагнезиальных кальцитов происходит в условиях умеренной насыщенности вод озера по карбонатам в совокупности с малой величиной отношения $\text{Mg}^{2+}/$

Ca^{2+} (высокий уровень стояния воды в условиях теплого и влажного климата), а похолодание и сухость климата приводят к выпадению высокомагнезиальных кальцитов, подтверждено с помощью сопоставления карбонатной записи в голоценовом разрезе с данными литологического, диатомового, палинологического и других анализов [Скляров и др., 2010а; Безрукова и др., 2011]. Осаждение карбонатов кальцит-доломитового ряда определяется кроме отношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ также солонностью растворов, величиной рН и т.д. [Гаськова и др., 2011]. По данным других исследователей [Reinikainen, Huvärinen, 1997], изменения баланса масс органического вещества (ОВ) в континентальном стоке также отражают быстрые и долговременные изменения климата в регионах (стекающие в озера растворы вымывают ОВ из почв, торфяников, лесного перегноя и других источников) и наряду с лито- и биостратиграфическими данными могут служить индикаторами изменения палеоклимата. На долю гумусовых веществ (ГВ) приходится до 60—70 % почвенного ОВ и 30—50 % ОВ донных осадков и поверхностных вод [Bryan et al., 2000]. В последних ГВ распространены весьма неравномерно, составляя от 10 до 30 % $\text{C}_{\text{орг}}$ в морских водах, до 70—90 % в водах заболоченных территорий и около 50 % в водах озер [Ma et al., 1999; Хуе, Сигг, 1999]. Зависимость от гидродинамического режима и морфометрии конкретных озер, типа пород водосборной территории делает оценку в 50 % весьма условной. В частности, при изучении стратиграфии голоценовых осадков малого озера Лапландии авторами [Reinikainen, Huvärinen, 1997] показано, что общее количество гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) резко возрастает в раннем голоцене и сопровождается локальными минимумами и максимумами. При этом, например, комбинация повышенных отношений ГК/ФК и общее пониженное их количество сопоставляются с холодными и влажными условиями, когда болота являлись источником ГК, но скорость биопродуктивности и разложения ОВ была низка. Следующий известный факт состоит в том, что давно выявлено особое сродство с ГК именно кальция в отличие от магния. Например, из работ почвоведов и экологов известно, что из почв интенсивнее выносятся Mg, а Ca удерживается гумусовыми веществами от вымывания [Иванова и др., 2007]. Эксперименты геохимиков свидетельствуют о том, что Ca вызывает гораздо более сильную, чем Mg, коагуляцию ГК и удаление из раствора в виде коллоидов [Wall, Choppin, 2003]. Интересны сведения из другой области, связанной с находкой и реставрацией археологических артефактов: белые мраморные поверхности, прежде захороненные в почвах, покрываются патиной гуматов кальция [Polikreti, Christofides, 2009]. Это позволяет предполагать аналогичные процессы в карбонатных донных осадках озер при их взаимодействии с природными водами, содержащими гумусовые вещества. Существуют еще некоторые моменты, позволяющие продемонстрировать разницу в связывании Ca^{2+} и Mg^{2+} природными высокомолекулярными кислотами. Например, при исследовании особенностей распределения катионов 11 элементов (Fe, Al, Ca, Mg, K, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd и Cr) между ФК и ГК в трех типах природных почв [Donisa et al., 2003] доказали, что все металлы главным образом связаны с ФК за исключением Ca. Количество металла во фракции ГК разных почв изменяется, но в среднем это 70 % для Ca, 30—40 % для Al, Fe, Mn и Cr и еще меньше для Pb, Cu, Zn и Cd. Доля комплекса ГК- OMg^+ в среднем составляет 18 %, но в подзольных почвах это только 7—9 %, хотя общие количества Mg в почвах иногда превосходили таковые для Ca. В работе [Romkens, Dolfing, 1998] методом HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography) также показано, что Ca удаляет из растворов исключительно высокомолекулярную часть растворного $\text{C}_{\text{орг}}$ (ГК), тогда как хроматограммы для ФК оставались без изменения вплоть до концентраций кальция 10 ммоль/л при исходном $\text{C}_{\text{орг}} = 90$ мг/л.

Все вышесказанное не исключает того, что ГК и ФК озерных вод могут оказывать наряду с другими факторами влияние на отношение $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ в растворах и, следовательно, карбонатах кальцит-доломитового ряда, повышая их магнезиальность и внося коррективы в карбонатную летопись. Цель работы состояла в теоретической оценке с помощью метода термодинамического моделирования степени влияния природных органических кислот (ГК и ФК) на состав магнезиальных карбонатов ряда $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$, способных осаждаться из растворов разного состава.

МЕТОД РЕШЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Расчеты равновесий в гетерофазной 9-компонентной системе $\text{H—O—C—Cl—Na—Ca—Mg—(ФК—ОН)—(ГК—ОН)}$ проводились при 25 °С, общем давлении 1 атм и парциальном давлении $\text{CO}_{2(\text{газ})}$ $10^{-3.5}$ — $10^{-2.5}$ атм с помощью пакета программ NCh (HydroChemistry), основанного на принципе минимизации термодинамического потенциала системы (энергии Гиббса), с использованием банка термодинамической информации UNITHERM этого ПК [Шваров, 2008]. Банк исходной информации был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования магнезиальных кальцитов [Гаськова и др., 2011]. Согласно [Карбонаты..., 1987], Mg-кальциты делятся на низкомагнезиальные (более стабильные) с содержанием менее 4—5 мол. % MgCO_3 и высокомагнезиальные с содержанием 5—30 мол. % MgCO_3 , этой терминологией будем пользоваться в дальнейшем. Позже были описаны образцы с содержаниями до 48 мол. % MgCO_3 без признаков доломитового упорядочения, поэтому магнезиальные кальциты, для

которых [Гаськова и др., 2011] рассчитаны энергии Гиббса их образования, ограничены в той и другой области составами $\text{Ca}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{CO}_3$ и $\text{Ca}_{0.52}\text{Mg}_{0.48}\text{CO}_3$.

Также в программном комплексе предусмотрена возможность моделирования состава водного раствора в равновесии с идеальными твердыми растворами минералов при заданных *TP*-условиях и известных свободных энергиях Гиббса чистых фаз (в данном случае кальцита и магнезита). Коэффициенты активности частиц в растворе рассчитывались по уравнению Дебая—Хюккеля (третье приближение).

Из вышесказанного ясно, что в число независимых компонентов системы наряду с Н-О-С и другими были включены квазиэлементы ФК-ОН и ГК-ОН, моделирующие конденсированное ядро соответствующих кислот и периферийные кислотные группы различных типов (-ОН), главным образом карбоксильных и фенольных. Именно эти элементы структуры определяют общую кислотность и обеспечивают образование комплексных соединений ФК и ГК с основными ионами природных вод (Ca, Mg, Fe), тяжелыми металлами и актинидами. Свободные энергии Гиббса их образования приравнивались к нулю [Соколова и др., 2006], а свободные энергии образования диссоциированных форм, как и комплексов с Ca^{2+} и Mg^{2+} , рассчитывались из констант реакций (1)—(3). Диссоциация ФК-ОН и ГК-ОН ($\lg K_A$), обменные реакции H^+/Me ($\lg K_{\text{МНА}}$) и реакции образования комплексов с Ca^{2+} и Mg^{2+} ($\lg K_{\text{МА}}$) записаны в виде следующих уравнений [Tipping, 1998], а значения констант приведены в табл. 1:



где RH^Z — молекула ФК-ОН или ГК-ОН, Me^z — двухвалентные катионы Ca или Mg. Известно, что высокомолекулярные органические кислоты играют двойственную роль, они могут сокращать растворимость металлов, связывая их в комплексы с органическим материалом осадков, или увеличивать посредством образования комплексов с растворенным органическим веществом [Kinniburgh et al., 1999; Перминова, 2000]. В модельных расчетах отношение ГК-ОН/ФК-ОН было принято равным единице [Lofts, Tipping, 1998; Koopal et al., 2005].

Далее, для расчета равновесий необходимо задать количество взаимодействующих компонентов в моль/л или г/л, взаимопересчет которых обеспечен имеющимися в базе данных атомными массами химических элементов. Однако, когда мы имеем дело с гуминовыми веществами, то исчезает понятие молекулы — мы можем говорить только о молекулярном ансамбле, каждый параметр которого описывается распределением [Перминова, 2008]. Гумусовые кислоты (ГК + ФК или вместе ГФК) — это гетерофункциональные полиэлектролиты переменного состава, имеющие молекулярный вес от менее 500 до более 400 000 а.е.м. Более высокий молекулярный вес ГК является причиной их низкой растворимости и быстрой коагуляции при добавлении в систему поливалентных катионов [Romkens, Dolfing, 1998]. Гумусовые кислоты были представлены как набор независимых металлсвязывающих центров, поэтому количество ГК-ОН и ФК-ОН задавалось исходя из принятого значения плотности связывающих протон или металл позиций (N , ммоль/г) и значений $C_{\text{орг}}$, т.е. концентрации растворенного органического углерода: n (ммоль/л) = N (ммоль/г) · $C_{\text{орг}}$ (г/л). Поясним на примере задачи, в которой требовалось ввести в систему 0.5 г ГК и 0.5 г ФК. Согласно данным [Tipping, 1998; Tipping et al., 2002] из табл. 1, каждому грамму ФК соответствует 7.2 ммоль позиций (центров) для связывания металла, а каждому грамму ГК — 4.95 ммоль соответственно. Именно эти величины, умноженные на 0.5, задавались в файле стехиометрии для контроля баланса масс и зарядов. Они в целом соответствуют интервалу значений по данным других авторов. Например, авторы работы [Xue, Sigg, 1999] считают, что 1—10 ммоль/г $C_{\text{орг}}$ — это типичные значения плотности связывающих центров ГК и ФК. Более того, рассмотрение

Таблица 1. **Модельные параметры для описания взаимодействия Ca^{2+} и Mg^{2+} с ФК и ГК, по [Tipping, 1998; Tipping, Hurlley, 1992; Tipping et al., 2002] с корректировкой констант**

Реакция	$\lg K_A$	Реакция	$\lg K_{\text{МНА}}; N$
$\text{ФК-ОН} = \text{ФК-О}^- + \text{H}^+$	-3.2	$\text{ФК-ОН} + \text{Ca}^{2+} = \text{ФК-ОCa}^+ + \text{H}^+$ $\text{ФК-ОН} + \text{Mg}^{2+} = \text{ФК-ОMg}^+ + \text{H}^+$	1.3; 7.2 1.1; 7.2
$\text{ГК-ОН} = \text{ГК-О}^- + \text{H}^+$	-4.1	$\text{ГК-ОН} + \text{Ca}^{2+} = \text{ГК-ОCa}^+ + \text{H}^+$ $\text{ГК-ОН} + \text{Mg}^{2+} = \text{ГК-ОMg}^+ + \text{H}^+$	3.10 вместо 0.7; 4.95 1.55 вместо 0.7; 4.95

Примечание. N — количество центров связывания на один грамм ФК или ГК (ммоль/г). Жирным шрифтом выделены значения констант, позволивших адекватно описать экспериментальные данные (пояснения см. в тексте).

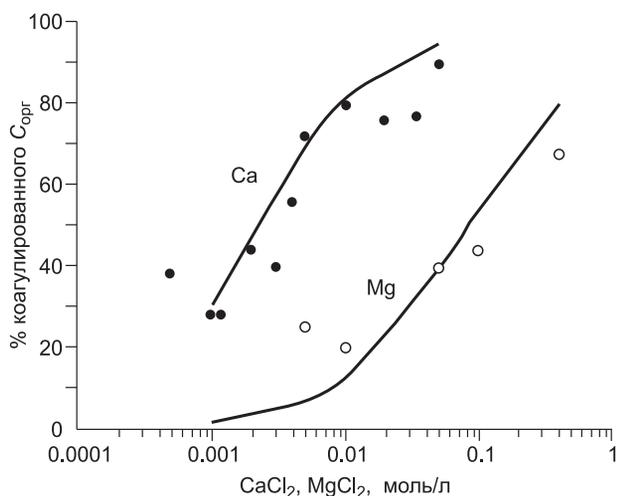


Рис. 1. Аппроксимация экспериментальных данных [Wall, Choppin, 2003] по влиянию двухвалентных катионов на коагуляцию гуминовых кислот ($pH = 8.3$, $0.1M NaCl$, ~ 40 мг/л растворенного $C_{орг}$) с помощью исправленных констант устойчивости комплексов ГК- OCa^+ (см. табл. 1).

Линии — расчетные данные, точки — экспериментальные.

ГФК в виде набора металлсвязывающих центров задает как однозначную стехиометрию взаимодействия 1:1 (см. реакцию (3)).

Анализируя ряды устойчивости комплексов ГК и ФК с различными катионами, можно видеть, что щелочноземельные металлы Ca и Mg стоят в нем слева, т.е. их комплексы являются наиболее слабыми: $Va^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Mn^{2+} < Cd^{2+} \sim Co^{2+} \sim Ni^{2+} < Zn^{2+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < UO_2^{2+} \sim Al^{3+} \sim Eu^{3+} < Fe^{3+} < U^{4+}$ [Bryan et al., 2000] или $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Ca^{2+} < Pb^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Al^{3+}$ [Путилина и др., 2009]. Не являясь сильными комплексообразователями, кальций и магний интересны в данном случае в связи с поставленной целью работы. Однако с учетом вышесказанного об особой связи Ca с высокомолекулярными ГК, для наилучшего описания имеющихся в литературе экспериментальных данных мы сочли необходимым провести калибровку констант ГК- OCa^+ и ГК- OMg^+ , не удовлетворившись равными их значениями, приводимыми в [Tipping, 1998; Tipping et al., 2002].

В частности, методом последовательных итераций, приведших к значениям логарифмов констант ГК- $OCa^+ = 3.10$ и ГК- $OMg^+ = 1.55$ (см. табл. 1), удалось получить удовлетворительное описание экспериментальных данных [Wall, Choppin, 2003].

На рис. 1 показана доля удаляемого из раствора за счет коагуляции $C_{орг}$ (исходная концентрация в растворе ~ 40 мг/л) в зависимости от концентрации вводимых металлов при $pH = 8.3$ и солевой нагрузке $0.1M NaCl$, согласно расчетным и экспериментальным данным. Работа [Wall, Choppin, 2003] была выбрана для калибровки констант потому, что в ней имеются данные одновременно для Ca и Mg, причем при $pH = 8.3 \pm 0.3$, что отвечает области устойчивости кальция при $25^\circ C$ и $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм. Необходимо подчеркнуть, что полученные константы являются условными, поскольку зависят от pH , ионной силы раствора и типа ГФК. Интересно, что при рассмотрении роли органического материала, взаимодействующего с металлами в морской воде, К. Хирос [Hirose, 2007] приводит условные константы комплексов Ca и Mg с органическими лигандами типов L_1 и L_2 , практически совпадающие с подобранными нами. Но более важный момент — это различие в константах для Ca и Mg именно на 2 порядка. Далее, согласно [Kinniburgh et al., 1999], при концентрациях $Ca^{2+} = 10^{-4}—10^{-2}$ моль/л, типичных для пресных вод, связывание его с природным органическим материалом весьма значительно, т.е. $0.3—8$ ммоль/г и уступает только H^+ . Авторы работы [Kinniburgh et al., 1999] показывают, что при $pH = 8$ рассчитанные концентрации связанного с ГК Ca^{2+} составляют 0.3 ммоль/г (при 10^{-4} моль/л Ca) и 1.3 ммоль/г (при 10^{-2} моль/л Ca). Опять же, поскольку растворимость кальцита при $25^\circ C$ и $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм составляет $10^{-3.28}$ моль/л ($pH = 8.3$), то для нашей калибровки чрезвычайно важны именно указанные интервалы pH и концентраций Ca. Оказалось, что только увеличенные константы (см. табл. 1) позволяют воспроизвести связывание Ca^{2+} с ГК (ммоль/г) в растворах $0.1M KNO_3$, по данным [Kinniburgh et al., 1999], причем наилучшее оно при $Ca = 10^{-3 \pm 0.5}$ моль/л.

Оставляя вне обсуждения мнение некоторых авторов о том, что невозможность определения термодинамических констант комплексообразования металлов с ГФК (непостоянство состава, полидисперсность, химическая гетерогенность) обуславливает также невозможность проведения корректных термодинамических вычислений, укажем граничные условия, в рамках которых в представленной работе были выполнены расчеты. Во-первых, было принято, что свойства высокомолекулярных кислот внутри групп (ФК и ГК) не зависят от их молекулярной массы и рассматриваются в общем виде (константы диссоциации, комплексообразования с металлами, сорбционная емкость). Однако вследствие различий между группами, результатом их взаимодействия с ионами металлов являются два противоположно направленных процесса: увеличение миграционной способности элементов в присутствии ФК и сорбционное концентрирование элементов в присутствии ГК с последующим удалением из раствора. В модели весь набор функциональных групп (а их может быть до 20), ответственных за связывание металлов, представлен группами, имеющими единственные константы диссоциации ($lgK = -3.2$ и -4.1 для ФК и ГК соответственно). Это значительно упрощает процедуру оптимизации модели для описания экспери-

ментальных данных, хотя и делает ее менее гибкой. Поскольку Ca связан с ГФК посредством ионообменных реакций с протоном [Kinniburgh et al., 1999], а за ионный обмен ответственны реакции со слабыми и более многочисленными карбоксильными СООН-группами [Перминова, 2000], будем считать ОН кислотным радикалом карбоксильных групп. Также, согласно данным [Stevenson, 1985], в металл-гуматном взаимодействии определяющую роль играют именно карбоксильные группы.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модельные расчеты вероятного изменения состава Mg-карбонатов в донных осадках соленых озер под влиянием присутствующих ФК и ГК подразумевают следующие ситуации (табл. 2, 3).

1. Пресные речные стоки несут растворенное и взвешенное ОВ и попадают в соленое озеро, где концентрация Ca и Mg выше. Например, пусть она определяется равновесием с низкомагнезиальными кальцитами, формирующимися в теплый и влажный климатический период. Это должно вызывать коагуляцию ГК преимущественно с Ca и удаление их в донный осадок (см. рис. 1), растворы и равновесная твердая фаза должны становиться более богатыми Mg. Согласно экспериментальным данным [Sholkovitz, Copland, 1981], минимальная концентрация, при которой начинается критическая флокуляция и удаление Ca и растворенного $C_{орг}$ из природных речных и озерных вод, варьирует от 0.5 до 1 ммоль/л или даже от 2.5 до 6 ммоль/л в случае более высокомолекулярных ГК, извлеченных из почв [Romkens, Dolfing, 1998].

2. Поскольку низкие концентрации $C_{орг}$ в воде озера удовлетворительно коррелируются с относительно сухими и холодными климатическими условиями и повышенными pH [Rosen, Hammarlund, 2007], в следующих расчетах исходно предполагается устойчивость высокомагнезиальных кальцитов в отсутствие ГФК, при средней минерализации 0.17M NaCl (10 г/л) и парциальном давлении $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм. При гумидизации климата как за счет континентального стока, так и возросшей биопродуктивности в пределах озера поступает некоторое количество ГФК (именно смена сухого/влажного периодов приводит к увеличению выноса ОВ), изменяя физико-химическую обстановку в системе вода—порода и, соответственно, состав минералов ряда $Ca_xMg_{1-x}CO_3$.

Таким образом, расчеты № 1 и 2 (см. табл. 2) — это решение обратных задач, т.е. выяснение состава растворов в равновесии с твердыми фазами $Ca_{0.95}Mg_{0.05}CO_3$ или $Ca_{0.7}Mg_{0.3}CO_3$ соответственно и их более магнезиальными аналогами, возможно, образующимися под влиянием растворов, содержащих гумусовые кислоты. Расчеты № 3 преследовали цель решения как прямой, так и обратной задач. Первая состояла в определении состава магнезиальных кальцитов, которые смогут в какой-то момент времени осаждаться из пересыщенного по Ca и Mg раствора в присутствии или без ГФК, а вторая — в восстановлении гипотетической эволюции состава рассолов до современного состояния (время опробования).

3. В качестве исходных данных выбран химический состав воды реального озера в Западном Прибайкалье с карбонатным типом осадкообразования. Поскольку в данном случае это неважно, пусть озеро имеет название L и следующий ионный состав (pH = 8.6, минерализация 14.5 г/л), мг/л: $Cl^- = 4500$, $SO_4^{2-} = 4000$, $Na^+ = 3750$, $Mg^{2+} = 619$, $K^+ = 545$, $Ca^{2+} = 41$, $CO_3^{2-} + HCO_3^- = 1078$. Из данных химического анализа вод озера L видно ($Mg \gg Ca$, щелочность > Ca, низкие значения Ca/SO₄), что они принадлежат к «магнезиальной ветви» последовательного образования минералов эвапоритов [Eugster, Hardie, 1978; Sinha, Raaymahashay, 2004]. Однако причины часто наблюдаемой пересыщенности вод магнием окончательно не ясны. Например, в Западном Прибайкалье солоноватые и соленые озера располагаются в пределах структур растяжения, связанных со сдвиговыми дислокациями. Подобные структуры дренируют

Таблица 2. Расчетный состав магнезиальных кальцитов (мол. %), отношений и концентраций катионов в растворах без учета ГФК и в случае их содержания в системе 0.1 и 1.0 г/л

Номер расчета	pH	ГФК, г	CaCO ₃ , мол. %	MgCO ₃ , мол. %	Карбонат, г	Mg ²⁺ /Ca ²⁺ , г-экв	ГК-ОСа ⁺ , %	ГК-ОМg ⁺ , %	lgCa ²⁺ , моль/л	lgMg ²⁺ , моль/л
1	8.3	Нет	95.0	5.0	0.94	0.06	Нет	Нет	-3.24	-4.44
	8.2	0.1	95.0	5.0	0.89	0.06	18.20	0.65	-3.07	-4.26
	8.0	1.0	93.2	6.8	0.36	0.09	52.70	3.26	-2.57	-3.63
2	8.4	Нет	70.0	30.0	0.92	0.46	Нет	Нет	-3.24	-3.57
	8.3	0.1	70.0	30.0	0.87	0.47	13.60	0.51	-3.10	-3.42
	8.1	1	62.0	38.0	0.35	0.68	50.30	3.23	-2.64	-2.81
3	8.7	Нет	52.0	48.0	0.18	1683.54	Нет	Нет	-5.06	-1.83
	8.7	0.1	52.0	48.0	0.18	1321.29	0.37	16.1	-4.95	-1.83
	8.3	1.0	52.0	48.0	0.07	73.59	6.3	15.4	-3.69	-1.82

Таблица 3.

Модельный состав магнезиальных кальцитов (мол. %), осаждающихся из растворов 0.001М моль/л MgCl₂ и CaCl₂ в зависимости от содержания в системе углекислого газа, а также состав растворов в равновесии с ними

Расчет № 4	pH	p _{CO₂} , атм	CaCO ₃ , мол. %	MgCO ₃ , мол. %	Карбонат, г	Mg ²⁺ /Ca ²⁺ , г-экв	CO ₃ /Mg ²⁺ , г-экв	CO ₃ /Ca ²⁺ , г-экв	lgCa ²⁺ , моль/л	lgMg ²⁺ , моль/л
а	5.6	-3.50	Нет	Нет	Нет	1.00	9.10E-09	9.10E-09	-2.00	-2.00
	7.8	-3.50	98.00	0.02	0.03	1.03	3.84E-02	2.18E-04	-2.01	-2.00
	8.6	-3.50	73.00	27.00	1.30	27.27	1.30E-02	3.54E-01	-3.66	-2.22
	9.6	-3.50	52.00	48.00	1.78	462.70	48.4	2.24E+04	-6.26	-3.59
б	5.4	-3.00	Нет	Нет	Нет	1.00	9.12E-09	9.12E-09	-2.00	-2.00
	7.5	-3.00	98.00	0.02	0.01	1.01	2.11E-04	2.13E-04	-2.01	-2.00
	8.3	-3.00	77.52	22.50	1.23	27.21	1.05E-02	2.86E-01	-3.60	-2.17
	9.3	-3.00	52.00	48.00	1.78	303.70	24.08	7.31E+03	-5.97	-3.49
в	5.1	-2.50	Нет	Нет	Нет	1.00	9.13E-09	9.13E-09	-2.00	-0.34
	7.2	-2.50	»	»	»	1.00	1.10E-04	1.10E-04	-2.00	-0.34
	8.0	-2.50	86.35	13.70	1.11	27.12	7.86E-03	2.13E-01	-3.53	-2.10
	8.9	-2.50	52.00	48.00	1.78	132.50	9.14	1.21E+03	-5.50	-3.38

глубокие горизонты коры и обеспечивают озерам непрерывное питание в течение длительного времени метаморфизованными подземными водами, богатыми Mg и Ca [Склярова и др., 2002]. Если условия подходящие (pH около 8.3 в зависимости от p_{CO₂}), то в результате испарительного концентрирования в озере начинается садка магнезиальных кальцитов и Ca-избыточных доломитов. Кальциты, содержащие менее 5 % MgCO₃, как наиболее устойчивые осаждаются первыми. По мере протекания процесса воды становятся более богатыми Mg за счет все более полного удаления Ca в твердую фазу. По мнению [Eugster, Hardie, 1978], именно испарительное концентрирование рассолов является причиной их повышающейся магнезиальности. Для термодинамической верификации этой гипотезы построена динамическая модель, описывающая изменение (динамику) состава растворов при смене состава равновесных с ним магнезиальных кальцитов.

Отметим, что в задачах № 1—3 постоянными задавались не только температура, давление (25 °С, 1 атм) и окислительно-восстановительный потенциал системы, но и p_{CO₂} (10^{-3.5} атм, обычное атмосферное). Это было сделано для того, чтобы вычленивть возможное влияние только ОВ (ГФК). По крайней мере, необходимо продемонстрировать в сравнительном плане и степень влияния CO₂, хотя возможности установления общего контроля этого фактора на палеоклиматические построения до сих пор серьезно ограничены отсутствием количественных моделей, связывающих p_{CO₂} с климатом [Boyle, 2008]. В работе цитируемого автора и многих других показано, что оледенение является важным фактором в круговороте CO_{2(газ)} в биосфере, поскольку направление его миграции резко меняется от сезона к сезону (накапливается подо льдом, диссипируя весной-летом). Озера обычно пресыщены CO_{2(общ.)} по сравнению с растворами, теоретически равновесными с атмосферой. В них присутствует как легкий CO₂ (с минимальным значением изотопа δ¹³C), накапливаемый за счет респирации, так и тяжелый, поставляемый за счет химических процессов и сноса аллохтонного ОВ [Hore et al., 2001].

4. Рассмотрен гипотетический состав растворов, в которых присутствуют равные количества хлоридов кальция и магния (10⁻³ моль/л MgCl₂ и CaCl₂) (см. табл. 3). Рассчитан состав магнезиальных кальцитов, появляющихся в осадках при p_{CO₂} = 10^{-3.5}—10^{-2.5} атм в зависимости от pH (задавался титрованием растворов NaOH), и пределы отношения Mg/Ca, при котором он остается постоянным. Увеличение p_{CO₂} соответствует в геохимической модели накоплению углекислого газа, сопровождающегося понижением pH при микробиологических процессах разложения органических веществ в теплый или в холодный период подо льдом, за счет повышенной его растворимости. Таким образом, расчеты № 4 — это решение прямых задач, т.е. выяснение состава твердых фаз (магнезиальных кальцитов), способных осаждаться из растворов с разными концентрациями в них углекислого газа.

Как обычно, наиболее дискуссионным вопросом остается выбор количества ОВ, участвующего во взаимодействиях в модельных системах. В поверхностных водах содержание ГК составляет от нескольких до сотен мкг/л, достигая десятков мг/л по С_{орг} в природных водах лесных и болотистых местностей, что придает им характерный бурый цвет. Хорошая растворимость фульвокислот по сравнению с гуминовыми является причиной их более высоких концентраций, и содержание ГК, как правило, превышает содержание ГК в 10 раз и более. Около 50 мас. % органического вещества болотных и речных вод достигает депонирующего озера [Ильина, 2011]. Оценки баланса масс растворенного ОВ свидетельствуют о значительной его потере в пределах озера в зависимости от целого ряда причин [Hayakawa et al., 2003].

Например, в регионах семиаридного климата количество растворенного органического материала связано с продолжительностью существования озер (увеличением солености вод и pH), а во влажных регионах (гумидный климат) — с гидродинамическим режимом и морфометрией озера [Curtis, Adams, 1995]. В некоторых специфических соленых озерах отмечены концентрации растворенного $C_{\text{орг}}$ выше 300 мг/л [Curtis, Adams, 1995], но в целом это миллиграммы в литре. Для озер с карбонатным типом осадков имеются, например, следующие данные: в оз. Холбо-Нур (Западное Прибайкалье) в большинстве образцов отмечается ОВ, причем в верхах разреза до 5 % [Склярков и др., 2010б]; в донных осадках оз. Сенека (Нью-Йорк) [Ellis et al., 2004] общее количество ОВ варьирует в пределах 5—12 %, также повышаясь вверх по разрезу. В последнем олиготрофном озере присутствие ОВ связывается с биологической продуктивностью внутри его пределов (автотрофное), а на одном из рисунков в статье [Ellis et al., 2004] кривые колебания количеств ОВ и карбонатов (мас. %) являются зеркальным отражением одна другой.

Исходя из того, что при осаждении взвесей и формировании поверхностного слоя осадков объемная концентрация взвешенных частиц и связанного с ними органического углерода возрастает на несколько порядков и содержание органического вещества в единице объема здесь существенно выше [Федотов и др., 2001], были выбраны довольно высокие концентрации ГФК — 0.1 и 1 г/л (сумма ГК + ФК). Индикатором присутствия ГФК в растворах в значимых количествах (если они, как в большинстве случаев, не определяются аналитически) может служить характерное преобладание в составе растворов катионов над анионами.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Результаты модельных расчетов приведены в табл. 2, 3, номера их соответствуют таковым в разделе «Геохимическая модель».

Рассчитанная растворимость низкомагнезиального кальцита $Ca_{0.95}Mg_{0.05}CO_3$ при минерализации раствора 0.017M NaCl (1 г/л) и парциальном давлении $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм при pH = 8.3 соответствует концентрациям $Ca = 10^{-3.24}$ и $Mg = 10^{-4.44}$ моль/л (расчет № 1). Если допустить вероятность поступления ГФК в количествах 0.1 и 1 г/л, то происходит слабое подкисление растворов до pH = 8.2 и 8.0 соответственно. Это приводит к сокращению количества твердой фазы, при pH = 8.0 в 2.6 раза с увеличением в ней мольной доли $MgCO_3$ с 5 до 6.8 мол. %. Значительно возрастают концентрации кальция и магния в растворе, но отношение их остается приблизительно постоянным, поскольку состав твердой фазы меняется мало даже при исходном содержании ГФК 1 г/л. Содержания Ca и Mg таковы, что взаимодействие с ГК должно сопровождаться удалением их в осадок. Если принять за 100 % сумму Ca в растворе (в том числе и в виде ФК-ОСа⁺) и связанного в нерастворимый комплекс ГК-ОСа⁺, то доля последнего при 1 г/л ГФК составляет 52.7 %. Именно поэтому твердый раствор $Ca_xMg_{1-x}CO_3$ становится немного более магнезиальным ($Ca_{0.932}Mg_{0.068}CO_3$). Следовательно, дополнительную роль в уменьшении количества твердой фазы играет удаление Ca за счет связывания с ГК, их емкость в рассматриваемых условиях оказалась около 3.2 ммоль/г по Ca. В табл. 2 не показаны данные по комплексам ФК-ОМг⁺, количество их даже для кальция несущественно (~ 3 %).

Рассчитанная растворимость высокомагнезиального кальцита $Ca_{0.7}Mg_{0.3}CO_3$ в отсутствие ГФК при минерализации 0.17 M NaCl (10 г/л, поскольку в аридных условиях увеличивается соленость вод) и парциальном давлении $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм соответствует концентрациям $Ca = 10^{-3.24}$ и $Mg = 10^{-3.57}$ моль/л (см. табл. 2, № 2). Кардинальное отличие в составе растворов с предыдущим случаем — это увеличение отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} до 0.5—0.7, которое в числе прочих факторов определяет стехиометрическое отношение в минерале $Ca_xMg_{1-x}CO_3$. Предполагая смену аридных условий гумидными, введем в систему 0.1 и 1 г/л ГФК. Как и в расчетах № 1, происходит подкисление растворов до pH = 8.3 и 8.1, уменьшение количества кальцита более чем в 2 раза и замена его на более магнезиальную разность $Ca_{0.62}Mg_{0.38}CO_3$. Как можно видеть в этом случае, изменение состава более существенно, т.е. 8 мол. % $MgCO_3$ — это вполне значимый результат [Солотчина и др., 2008]. Количество кальция, удаленного в осадок с ГК (50.3 %), сопоставимо с концентрацией кальция в растворе. Однако это не отвечает принятой геохимической парадигме о том, что при гумидизации климата наоборот должна происходить замена высокомагнезиальных кальцитов на низкомагнезиальные разности. Таким образом, модельные расчеты № 1 и 2 показали, что главный эффект от поступления ГФК в систему — это небольшое подкисление растворов (на 0.1—0.2 единицы) и снижение количества твердой фазы; состав твердого раствора $Ca_xMg_{1-x}CO_3$ при реальных значениях концентраций ГФК (<< 1 г/л) будет меняться незначительно.

После пересчета составов воды озера L оказалось (см. табл. 2, № 3), что растворы пересыщены по отношению к высокомагнезиальным карбонатам состава $Ca_{0.52}Mg_{0.48}CO_3$, из каждого литра раствора выпадает 0.18 г твердой фазы. Это соответствует минералогическим данным, поскольку в этом озере верхняя часть разреза донных осадков, действительно, сложена высокомагнезиальными карбонатами, правда весьма разнообразного состава, плюс доломит. Теоретический состав $Ca_{0.52}Mg_{0.48}CO_3$ обусловлен лишь

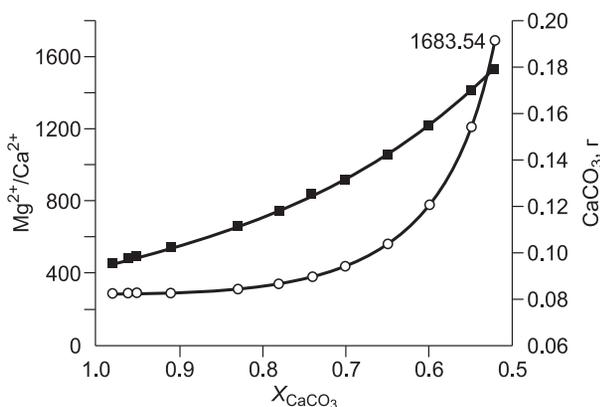


Рис. 2. Рассчитанная зависимость отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе при $pH = 8.7$ (полые кружки, левая шкала) от состава равновесных магнезиальных кальцитов и количество твердой фазы переменного состава $Ca_xMg_{1-x}CO_3$ (черные квадраты, правая шкала) по мере уменьшения ее кальциевости (X_{CaCO_3} — мольная доля кальциевого компонента) в результате эволюции магнезиальных вод озера Л.

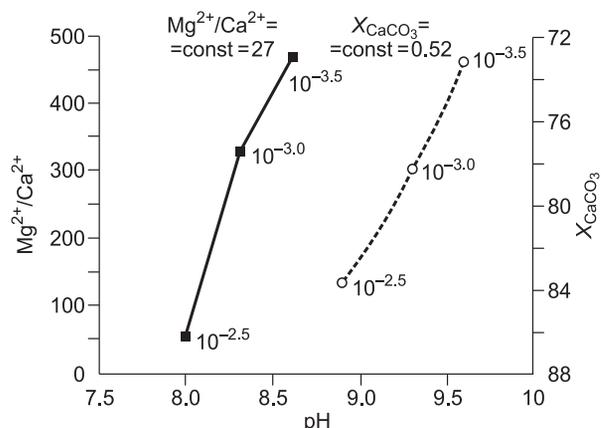
термодинамическими данными, ограниченными в магнезиальной части твердых растворов именно этим кальцитом. При осаждении карбонатов растворы остаются высокомагнезиальными за счет преимущественного удаления кальция, отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} при $pH = 8.7$ равно 1683.54. Оказалось, что при наличии ГФК как 0.1, так и 1.0 г/л состав этого высокомагнезиального кальцита не изменяется, ведь магний в том и другом случае остается преобладающим катионом вод, несмотря на то, что отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} падает в 23 раза (см. табл. 2). Происходит это потому, что ГФК препятствуют осаждению кальцитов (количество твердой фазы становится меньше в 2.6 раза при снижении pH до 8.0). В этой серии расчетов при концентрациях Ca значительно меньше 10^{-3} моль/л, но высоких $Mg \sim 10^{-1.8}$ моль/л отчетливо виден вклад комплексов $GK-OMg^+$ (до 16 % общего количества ГК удаляется с магнием, а с кальцием — лишь первые проценты).

Вычлениению роли исключительно ГФК при изменении состава осаждающихся кальцитов мешает сопровождающий их появление эффект снижения pH . Ниже приведены результаты моделирования процесса осаждения Mg -кальцитов при постоянном $pH = 8.7$ без ГФК. На рис. 2 по оси абсцисс отложены уменьшающиеся мольные доли $CaCO_3$ (увеличивающиеся $MgCO_3$), что соответствует тенденции изменения составов в результате испарительного концентрирования растворов при аридизации климата. По оси ординат — рассчитанные для каждого состава отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} (полые кружки) и количества выпадающего из раствора кальцита (черные квадраты). На линии возрастающих значений Mg^{2+}/Ca^{2+} подписана единственная точка, соответствующая расчетам конечного равновесия (см. табл. 2, № 3). Необходимо подчеркнуть, что указаны отношения именно катионов, а не общих их количеств (присутствуют еще карбонатные и сульфатные комплексы), а, во-вторых, что значения этих отношений характерны для выбранного озера, и, несмотря на универсальность процесса, в ином случае они будут отличаться. Но данные на этом рисунке четко показывают, что и при фиксированном pH диапазон вариаций Mg^{2+}/Ca^{2+} может быть широк. В рассматриваемом случае он обусловлен не преимущественным удалением кальция в твердую фазу в виде комплексов с ГК, а постепенным осаждением все более магнезиальных кальцитов в результате эволюции составов вод, протекающей с их концентрированием.

Как было сказано выше, серия расчетов № 4 проведена при переменных pCO_2 и pH , но при эквивалентных исходных отношениях $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 1$ (см. табл. 3). Оказалось, что увеличение щелочности растворов до $pH = 9$ и выше приводит к заметному возрастанию мольной доли $MgCO_3$ от 0.02 до 0.48 мол. % в твердой фазе, причем количество ее увеличивается от 0 ($pH = 5.6-7.4$) до 1.78 г/л. Это соответствует геохимическим представлениям, свидетельствующим о том, что осаждению карбонатов из хлоридных растворов способствует поступление дополнительной общей щелочности за счет взаимодействий вода—порода или иммобилизации CO_2 при осаждении карбонатов, причем с возрастанием pH кальциты становятся все более магнезиальными [Скляров и др., 2010а]. Отметим, что широкие вариации в составе твердых растворов в модельных расчетах получаются только при значительных изменениях pH в интервале двух единиц. Интересно, что в зависимости от содержания CO_2 , кальциты одного состава выпадают при разных pH и разных отношениях Mg^{2+}/Ca^{2+} (см. табл. 3). Наиболее наглядно это можно проследить на примере $Ca_{0.52}Mg_{0.48}CO_3$ с помощью рис. 3. На нем по левой оси ординат в зависимости от pH отложены рассчитанные отношения магния и кальция в растворе (значения от 462.7 до 132.5) в равновесии с $Ca_{0.52}Mg_{0.48}CO_3$, но при разных CO_2 . Более того, наоборот, было зафиксировано отношение $Mg^{2+}/Ca^{2+} = 27$ при pH соответственно 8.6 ($10^{-3.5}$ атм), 8.3 ($10^{-3.0}$ атм) и 8.0 ($10^{-2.5}$ атм). На рис. 3 по правой оси ординат отложены возрастающие значения мольных долей кальциевого компонента — $Ca_{0.73}Mg_{0.27}CO_3$ до $Ca_{0.86}Mg_{0.14}CO_3$. Таким образом, еще раз показано, что несомненно верным остается общее утверждение, что стехиометрия карбонатов кальцит-доломитового ряда определяется отношением Mg^{2+}/Ca^{2+} в

Рис. 3. Модельные составы твердых растворов магниезных кальцитов в зависимости от содержания в системе CO_2 при исходных эквивалентных отношениях $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (черные квадраты, правая шкала) и отношений $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ при постоянном составе $\text{Ca}_{0.52}\text{Mg}_{0.48}\text{CO}_3$ (полые кружки, левая шкала).

Около точек подписаны значения p_{CO_2} (атм).



растворе или рассоле, однако количественно зафиксировать его можно, только указав еще целый ряд параметров системы вода—порода.

Таким образом, с помощью последних расчетов показано, что есть более эффективные факторы, влияющие на изменение состава магниезных кальцитов, чем присутствие природных высокомолекулярных комплексообразователей типа ГФК. Роль ФК и ГК в растворах и донных осадках минеральных озер сводится в основном к уменьшению количества карбонатной компоненты в твердых фазах при снижении pH, особенно при высоких их содержаниях. Но и при этом нельзя не согласиться с мнением [Rosen, Hammarlund, 2007; Boyle, 2008], что роль растворенного органического вещества и ОВ донного комплекса в функционировании водных объектов далеко не однозначна, а выявить прямые корреляционные связи иногда просто не удастся, тем более сложно интерпретировать палеоклиматические изменения. Нельзя игнорировать точку зрения [Boyle, 2008], предполагающего, что временное увеличение кислотности вод озера ведет к изменению баланса, а далее к быстрому его урегулированию. Поэтому после удаления части Ca и Mg из растворов в виде коагулянтов с ГК, растворяющиеся кальциты опять возвращают систему к исходному отношению Mg/Ca.

Развитие методов и способов построения термодинамических моделей с участием природных органических кислот не сводится, конечно, только к интерпретации причин изменения магниезности донных осадков при смене палеоклимата. Успешное решение проблемы охраны и очистки водоемов предполагает знание форм существования токсичных элементов [Pandey et al., 2000]. Главными факторами, влияющими на соотношение сосуществующих форм металлов, являются процессы гидролиза и комплексообразования с органическими веществами природных вод. Общеизвестен факт, что флокуляция под действием ОВ в природных водоемах — это важный фактор их самоочищения, авторы работы [Zhang et al., 2009] подчеркивают особую роль Ca в этом процессе. По содержанию и комплексообразующей способности среди органических лигандов наибольший интерес представляют вещества гумусовой природы, т.е. ГК и ФК [Kabata-Pendias, Pendias, 2001]. Надеемся, что некоторые методические моменты, изложенные в данной статье, будут полезны для решения более широких, в том числе геоэкологических задач. Несомненно, что улучшению качества моделей будет способствовать накопление фактического материала по определению гумусовых веществ в водах и донных отложениях природных и техногенных водоемов [Ходоренко и др., 2012].

ВЫВОДЫ

1. Предложена методика проведения термодинамических вычислений в системах вода—порода в присутствии природных высокомолекулярных органических кислот, необходимая для моделирования поведения катионов Ca и Mg в растворе и твердой фазе донных осадков минеральных озер в связи с использованием кальцитов переменного состава $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ в качестве индикаторов палеоклиматических обстановок.

2. Для проведения вычислительных экспериментов на основании реферативных экспериментальных данных были подобраны константы устойчивости комплексов ГК- OCa^+ и ГК- OMg^+ таким образом, чтобы адекватно описать явления коагуляции и удаления в осадок органического вещества преимущественно с Ca по сравнению с Mg.

3. С помощью модельных расчетов показано, что основной эффект поступления ГК и ФК в систему (например, при аридизации климата) состоит в подкислении растворов, что отрицательно влияет на устойчивость карбонатов. Однако даже в случае высоких содержаний ГФК до 1 г/л и удалении из растворов значительной части кальция в виде комплексов ГК- OCa^+ , отношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ меняются незначительно. Соответственно, и исходный состав кальцитов изменяется мало, хотя более существенно в высокомагниезной области (до 8 мол. % MgCO_3).

4. При восстановлении состава Mg-кальцитов, способных осаждаться из магнезиальных вод, типичных для минеральных озер с карбонатным типом осадкообразования, продемонстрировано, что в этом случае присутствие ГФК способно сильно влиять на отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворах (в пределах порядка). Связано это с тем, что разное количество кальция уходит в твердую фазу в зависимости от pH. При этом одновременное снижение pH и отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворах может приводить к осаждению твердой фазы одного состава (показано на примере $Ca_{0,52}Mg_{0,48}CO_3$).

5. С помощью динамической модели подтверждено, что испарительное концентрирование и последовательное осаждение все более магнезиальных кальцитов может также являться причиной изменения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворах без ГФК.

6. На примере модельных расчетов с вариациями содержаний углекислого газа, важнейшего параметра устойчивости кальцитов любого состава, показано, что его накопление в щелочных растворах способствует понижению магнезиальности кальцитов при постоянном Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе. При этом, наоборот, снижение содержания CO_2 (например, при диссипации) ведет к увеличению отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} , необходимого для равновесия с твердым раствором постоянного состава.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН «Минеральные озера Центральной Азии — архив палеоклиматических летописей высокого разрешения и возобновляемая жидкая руда» и при поддержке РФФИ (грант 10-05-00518).

ЛИТЕРАТУРА

Безрукова Е.В., Тарасов П.Е., Кулагина Н.В., Абзаева А.А., Летунова П.П., Кострова С.С. Палинологическое исследование донных отложений озера Котокель (район озера Байкал) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (4), с. 586—595.

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

Иванова М.Е., Морковкин Г.Г., Тайлашев Д.А. Исследование процессов выноса Ca^{2+} и Mg^{2+} из верхних почвенных горизонтов черноземов выщелоченных луговой степи Алтайского края под влиянием длительного использования в составе пахотных угодий // Агроекология, 2007, № 1 (27), с. 13—15.

Ильина С.М. Роль органометаллических комплексов и коллоидов в речном стоке бореальной климатической зоны (на примере Северной Карелии и Владимирской Мещеры): Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., МГУ, 2011, 24 с.

Карбонаты: минералогия и химия / Ред. Р.Дж. Ридер. М., Мир, 1987, 494 с.

Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д.х.н. М., МГУ, 2000, 50 с.

Перминова И.В. Гуминовые вещества — вызов химикам XXI века // Химия и жизнь, 2008, № 1, <http://elementry.ru/lib/430559>.

Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции. Аналитический обзор. Серия «Экология», Вып. 90. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН, 2009, 155 с.

Складоров Е.В., Солотчина Э.П., Вологина Е.Г., Игнатова Н.В., Изох О.П., Кулагина Н.В., Складорова 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-Тырма (Западное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2010а, т. 51 (3), с. 303—328.

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

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

Соколова О.В., Шестакова Т.В., Гричук Д.В., Шваров Ю.В. Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в системе вода—донные отложения при автотранспортном загрязнении // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 2006, № 3, с. 36—45.

Солотчина Э.П., Складоров Е.В., Вологина Е.Г., Орлова Л.А., Складорова О.А., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М. Карбонаты в осадочной летописи соленого озера Цаган-Тырма (Западное Прибайкалье): новый тип палеоклиматических сигналов высокого разрешения // ДАН, 2008, т. 421, № 3, с. 391—398.

Федотов А.П., Безрукова Е.В., Воробьева О.М., Хлыстов О.М., Левина О.В., Мизандронцев И.Б., Мазепова Г.Ф., Семенов А.Р., Железнякова Т.О., Крапивина С.М., Чебыхин Е.П. Осадки

озера Хубсугул как летопись палеоклиматов голоцена и позднего плейстоцена // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (1—2), с. 384—390.

Ходоренко Н.Д., Волкова Т.И., Звалинский В.И., Тищенко П.Я. Кинетика извлечения и количественное определение гуминовых веществ в донных отложениях // Геохимия, 2012, № 4, с. 423—430.

Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия, 2008, № 8, с. 898—903.

Boyle J.F. Climate and surface water acidity: development and application of a generalized predictive model // *The Holocene*, 2008, v. 18, № 1, с. 69—81.

Bryan N.D., Jones D.M., Appleton M., Livens F.R., Jones M.N., Warwick P., King S., Hall A. A physicochemical model of metal—humate interactions // *Phys. Chem., Chem. Phys.*, 2000, v. 2, p. 1291—1300.

Curtis P.J., Adams H.E. Dissolved organic matter quantity and quality from freshwater and saltwater lakes in east-central Alberta // *Biogeochemistry*, 1995, v. 30, p. 59—76.

Donisa C., Mocanu R., Steinnes E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils // *Geoderma*, 2003, v. 111, p. 75—84.

Ellis K.G., Mullins H.T., Patterson W.P. Deglacial to middle Holocene (16.600 to 6000 calendar years BP) climate change in the northeastern United States inferred from multi-proxy stable isotope data. Seneca Lake, New York // *J. Paleolimnology*, 2004, v. 31, p. 343—361.

Eugster H.P., Hardie L.A. Saline lakes // *Lakes: chemistry, geology, physics* / Ed. A. Lerman. New York, Springer-Verlag, 1978, p. 237—293.

Hayakawa K., Sekino T., Yoshioka T., Maruo M., Kumagai M. Dissolved organic carbon and fluorescence in Lake Hovsgol: factors reducing humic content of the lake water // *Limnology*, 2003, v. 4, p. 25—33.

Hirose K. Metal-organic matter interaction: ecological roles of ligands in oceanic DOM // *Appl. Geochem.*, 2007, v. 22, p. 1636—1645.

Hope D., Palmer S.M., Billett M.F., Dawson J.J.C. Carbon dioxide and methane evasion from a temperate peatland stream // *Limnol. and Oceanog.*, 2001, v. 46, № 4, p. 847—857.

Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants (3rd ed.). Boca Raton, London, New York, CRC Press LLC, 2001, 331 p.

Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., Borkovec M., Benedetti M.F., Avena M.J. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1999, v. 151, p. 147—166.

Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P., Van Riemsdijk W.H. Ion binding to natural organic matter: general considerations and the NICA—Donnan model // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2005, v. 265, p. 40—54.

Lofts S., Tipping E. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62, № 15, p. 2609—2625.

Ma H., Kim S.D., Cha D.K., Allen H.E. Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to *Ceriodaphnia Dubia* // *Environ. Toxicol. Chem.*, 1999, v. 18, № 5, p. 828—837.

Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V. Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, v. 47, p. 195—200.

Polikreti K., Christofides C. The role of humic substances in the formation of marble patinas under soil burial conditions // *Phys. Chem. Miner.*, 2009, v. 36, p. 271—279.

Reinikainen J., Hyvärinen H. Humic- and fulvic-acid stratigraphy of the Holocene sediments from a small lake in Finnish Lapland // *The Holocene*, 1997, v. 7, p. 401—407.

Romkens P.A.M., Dolfing J. Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples // *Environ. Sci. Technol.*, 1998, v. 32, p. 363—369.

Rosen P., Hammarlund D. Effects of climate, fire and vegetation development on Holocene changes in total organic carbon concentration in three boreal forest lakes in northern Sweden // *Biogeosciences*, 2007, v. 4, p. 975—984.

Sholkovitz E.E., Copland D. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in river water // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, v. 45, p. 181—189.

Sinha R., Raymahashay B.C. Evaporite mineralogy and geochemical evolution of the Sambhar Salt Lake, Rajasthan, India // *Sedimen. Geol.*, 2004, v. 166, p. 59—71.

Stevenson F.J. Geochemistry of soil humic substances // *Humic substances in soil, sediment and water* / Eds. G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy. N.Y., John Wiley & Sons, 1985, p. 13—52.

Tipping E. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances // *Aquatic Geochem.*, 1998, v. 4, p. 3—48.

Tipping E., Hurley M.A. A unifying model of cation binding by humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, № 10, p. 3627—3641.

Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S.E., Hamilton-Taylor J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters and implications for trace metal speciation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, № 18, p. 3211—3224.

Wall N.A., Choppin G.R. Humic acids coagulation: influence of divalent cations // *Appl. Geochem.*, 2003, v. 18, p. 1573—1582.

Xue H., Sigg L. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters // *Aquatic Geochem.*, 1999, v. 5, p. 313—335.

Zhang Y., Chen Y., Westerhoff P., Crittenden J. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles // *Water Res.*, 2009, v. 43, p. 4249—4257.

*Рекомендована к печати 23 ноября 2012 г.
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию
22 июня 2012 г.*