

## ГЕОХИМИЯ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ МАЛЫХ ОЗЕР ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ НА ПРИМЕРЕ ГОЛОЦЕНОВОГО РАЗРЕЗА ОЗ. ИТКУЛЬ

А.Е. Мальцев<sup>1</sup>, Г.А. Леонова<sup>1</sup>, В.А. Бобров<sup>1</sup>, С.К. Кривоногов<sup>1,2</sup>,  
Л.В. Мирошниченко<sup>1</sup>, Ю.С. Восель<sup>1</sup>, М.С. Мельгунов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1, Россия

Изучен 1.8-метровый керн голоценовых (7.9 <sup>14</sup>C тыс. лет) осадков оз. Иткуль (Новосибирская область). По геохимическим и литостратиграфическим свойствам донных отложений установлено, что оз. Иткуль прошло через следующие этапы развития: 1) начало осадконакопления 7.8—7.0 <sup>14</sup>C тыс. л.н.; 2) экстремальное обмеление с возможным полным пересыханием водоема около 7.0—5.5 тыс. л.н.; 3) повышение уровня воды около 5.5—4.3 тыс. л.н.; 4) повторное обмеление водоема 4.3—2.8 тыс. л.н.; 5) последующее обводнение после 2.8—0 тыс. л.н. В настоящее время наметился тренд на повторное обмеление водоема. Установлено, что в оз. Иткуль образуются минеральные осадки с высоким содержанием карбонатов (до 64 %). Высокая концентрация ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Ca<sup>2+</sup> и стабильное пресыщение (*S/St* > 1) поверхностных вод обуславливают смещение карбонатно-кальциевого равновесия в сторону карбонатообразования. Аутигенные карбонаты представлены мелкозернистыми агрегатами плохо окристаллизованных частиц кальцита разной степени магнезиальности, а также арагонитом. Последний имеет как биогенную природу (раковины моллюсков и остракод), так и хемогенную (образование в период обмеления озера). Помимо карбонатов в осадках оз. Иткуль обнаружены смешанослойные алюмосиликаты, полевые шпаты и кварц. Присутствие по всему разрезу осадка пирита свидетельствует о восстановительных условиях и активной деятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. Карбонаты (особенно арагонит) существенно обогащены стронцием. Марганец не образует собственных минералов, но в виде изоморфной примеси входит в состав аутигенных карбонатов.

*Карбонатные осадки, кальцит, арагонит, аутигенные минералы, формы нахождения, геохимия Ca, Sr, Mn, диагенез.*

## GEOCHEMISTRY OF CARBONATES IN SMALL LAKES OF SOUTHERN WEST SIBERIA EXAMPLD FROM THE HOLOCENE SEDIMENTS OF LAKE ITKUL'

A.E. Maltsev, G.A. Leonova, V.A. Bobrov, S.K. Krivonogov,  
L.V. Miroshnichenko, Yu.S. Vossel, M.S. Melgunov

A 1.8 m thick core of the Holocene (7.9 <sup>14</sup>C kyr BP) sediments of Lake Itkul' (Novosibirsk Region) has been studied. Based on the geochemical and lithostratigraphic properties of the bottom sediments, we have established the following stages of the lake evolution: (1) the beginning of sedimentation, 7.8–7.0 <sup>14</sup>C kyr BP; (2) extreme shallowing with a probable complete drying, ~7.0–5.5 <sup>14</sup>C kyr BP; (3) rise in the water level, ~5.5–4.3 <sup>14</sup>C kyr BP; (4) repeated shallowing, 4.3–2.8 <sup>14</sup>C kyr BP; and (5) subsequent watering, 2.8–0 <sup>14</sup>C kyr BP. At present, the lake again tends to shallowing. We have established that Lake Itkul' has mineral sediments with a high content of carbonates (up to 64%). The high concentrations of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Ca<sup>2+</sup> and stable saturation (*S/St* > 1) of the surface water cause a shift of the carbonate–calcium equilibrium toward the carbonate formation. The studied authigenic carbonates are aragonite and fine-grained aggregates of poorly crystallized calcite particles with different Mg contents. Aragonite is both biogenic (mollusk and ostracode shells) and chemogenic (formed during the lake shallowing). In addition to carbonates, the lacustrine sediments contain mixed-layer aluminosilicates, feldspars, and quartz. The presence of pyrite throughout the sediment section indicates reducing conditions and the activity of sulfate-reducing microorganisms. Carbonates (especially aragonite) are significantly enriched in strontium. Manganese does not form its own minerals but is present as an isomorphic impurity in authigenic carbonates.

*Carbonate sediments, calcite, aragonite, authigenic minerals, forms of occurrence and geochemistry of Ca, Sr, and Mn, diagenesis*

## ВВЕДЕНИЕ

Карбонаты играют важную роль в химизме океана и атмосферы, чутко фиксируют фациальные обстановки седиментации, особенности состава пород области сноса вследствие широкого спектра изоморфизма кристаллической решетки [Carbonates..., 1983]. Присутствие в донных отложениях озер разных типов карбонатов может свидетельствовать о физико-химических факторах осадконакопления (на всем протяжении развития озера), таких как Mg/Ca отношение, степень минерализации воды, значения pH, карбонатная щелочность, биологическая продуктивность палеобассейна, которые, в свою очередь, определяются климатом, рельефом местности, строением озерной котловины и внутриводоемными условиями [Last, 2002; Солотчина, 2009].

В аридных обстановках карбонаты первоначально выпадают в виде высокомагнезиального кальцита (иногда арагонита), в гумидных — первичной фазой чаще бывает низкомагнезиальный кальцит [Холодов, 2006; Юдович, Кетрис, 2011]. Состав и содержание карбонатных минералов могут служить хорошими индикаторами режима выпадения осадков и колебания уровня воды озер. Малые высокоминерализованные озера вследствие небольших размеров чувствительны к изменениям климата, что делает их удобным объектом изучения геохимии карбонатных осадков и условий седиментогенеза [Солотчина и др., 2008; Складов и др., 2010].

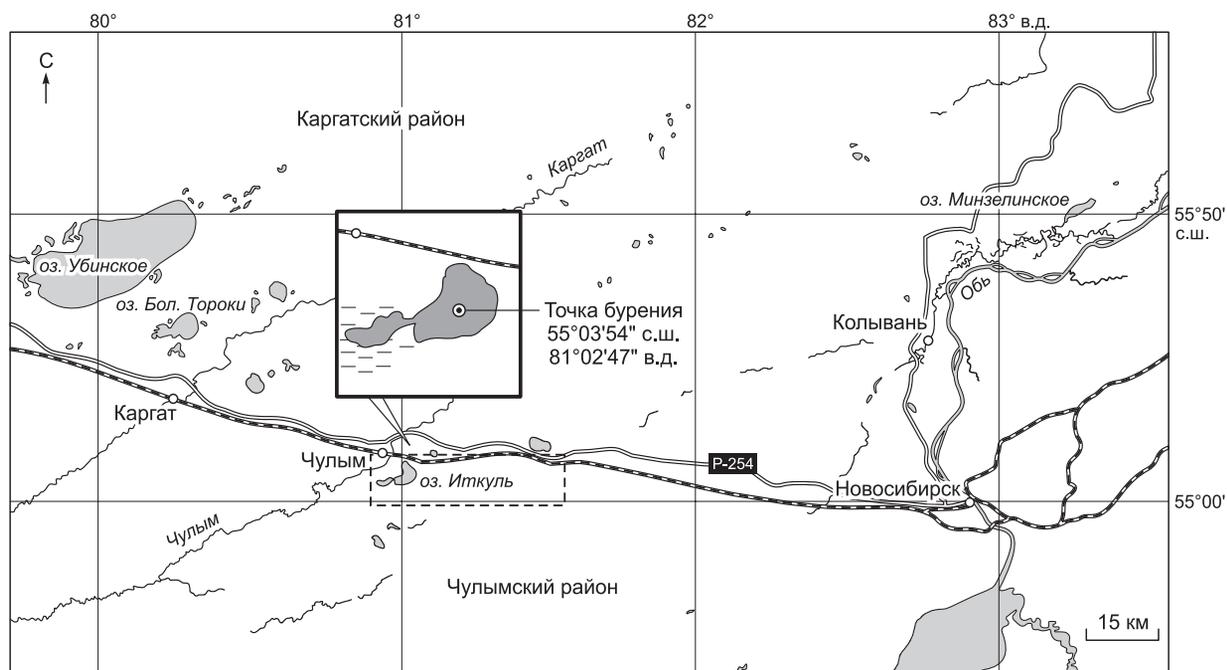
В отличие от терригенных осадков карбонатные отложения, в силу своей большой растворимости, на протяжении литогенеза подвергаются неоднократным, вторичным, преобразованиям, благодаря которым их структура претерпевает различные изменения. Ведущими факторами в геохимии карбонатных отложений оказываются процессы растворения первичных карбонатов и последующие процессы миграции, выноса или концентрации мобилизованных из них элементов примесей — Mg, Sr, Fe, Mn [Юдович, Кетрис, 2011]. Как и для  $Ca^{2+}$ , в процессах литогенеза одним из основных геохимических барьеров для растворенных ионов  $Sr^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  являются карбонаты [Перельман, 1989].

Основной целью работы явилось исследование геохимических особенностей карбонатно-минеральных осадков малого оз. Иткуль (юг Западной Сибири, Новосибирская область) и распределение в них ряда химических элементов (Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Sr, Mn, Cu, Zn и др.). В высокоизвестковистых осадках в процессе седиментогенеза геохимия Ca, Sr, Mn определяется интенсивностью осаждения карбонатов, являющихся геохимическим барьером для данной группы элементов. Исследование характера распределения по голоценовому разрезу донных отложений карбонатов, а также изменения степени их магнезиальности позволит реконструировать основные этапы развития озера.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования расположен в лесостепной ландшафтной зоне Новосибирской области (Чулымский район) в пределах Восточно-Барабинской низменной равнины (рис. 1). По территории протекает сеть малых рек, наиболее крупная из них — Чулым. Озеро Иткуль расположено в 2.5 км от р. Чулым за пределами ее долины и отделено от нее линейной возвышенностью — гривой. Озеро гидрологически с рекой не связано, так как имеет абсолютную отметку 141 м над ур. м., а урез реки 136 м. Вместе с тем в западной части озера имеется функционировавшая в прошлом ложбина стока избытка вод в Чулым, по которой проложена ирригационная канава. Озеро Иткуль находится на восточном краю области распространения гривного рельефа эолового происхождения — Причановской низменной равнины, в центре которой находится оз. Чаны. Эта область характеризуется распространением гривной толщи — слоя суглинков лессовидного облика позднеледникового возраста, перекрывающего все элементы рельефа, кроме речных пойм [Волков и др., 1969]. Эти отложения обнажаются по берегам оз. Иткуль и являются основным поставщиком озерных отложений. Берега оз. Иткуль с севера и юга имеют абразионный уступ, образованный в лессовидных суглинках прилегающих грив в результате деятельности волн. Отложения гривной толщи, исследованные в ходе геологической съемки [Органо-минеральное сырье..., 1990], определены как песчано-алевритовые глины. Эти отложения известковистые и содержат 10—15 % кальцита. Тяжелая часть фракции (2—3 %) представлена эпидотом, магнетитом, титаномагнетитом, гетитом, в единичных зернах встречаются циркон, гранат, рутил. Отмечается засоленность песчано-алевритовых глин.

Котловина оз. Иткуль занимает межгривное понижение и имеет мелководный залив в западной части (см. рис. 1). Длина озера 5.2 км (с заливом 8.7 км), наибольшая ширина 3.7 км, средние глубины в центральной части озера составляют ~1.5—1.8 м (максимальная 3 м), площадь акватории равняется 15.1 км<sup>2</sup>, площадь водосбора 124 км<sup>2</sup>. Озеро Иткуль относится к озерам с малым водосбором (удельный водосбор 8.2). Питание озера осуществляется за счет весенних вод и атмосферных осадков [Органо-минеральное сырье..., 1990]. Тип зарастания водоема — бордюрный. Бордюр формируется из пояса тростника (*Phragmites communis* Trin.), вдоль которого отдельными пятнами встречаются сообщества рдестов



**Рис. 1. Карта-схема района исследования (оз. Иткуль, Новосибирская область, Чулымский район).**

На врезке оз. Иткуль на карте масштаба 1:200 000, место бурения и координаты пробуренной скважины.

гребенчатого (*Potamogeton pectinatus* L.) и пронзеннолистного (*P. perfoliatus* L.). Заросли высшей водной растительности занимают не более 10 % общей акватории водоема [Зарубина, 2013].

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Отбор и подготовка проб воды и донных отложений.** Пробы озерной воды отбирали батометром и сразу в них измеряли pH, Eh и температуру. Воду на микроэлементы отбирали в полиэтиленовые контейнеры и консервировали с добавлением концентрированной азотной кислоты согласно [Руководство..., 1983], воду на гидрохимический анализ (катионы и анионы) не консервировали.

В центральной части озера вибрационным методом поршневым пробоотборником Ливингстона пробурены две скважины (координаты: 55° 03' 54" с.ш., 81° 02' 47" в.д.) на глубину 1.8 и 1.9 м. Вскрытые озерные отложения имеют мощность около 1.6 м, ниже залегают породы подстилающей гравийной толщи. Бурильная установка состоит из надувного понтона водоизмещением около 5 т, вышки с грузоподъемными механизмами и бура с набором штанг общей длиной 30 м. Применяемая вибрационная технология бурения позволила вскрыть всю толщу озерных отложений и войти в подстилающие породы. Были получены непрерывные керны озерных отложений диаметром 7.5 см и длиной 1.8—1.9 м, которые имеют ненарушенную структуру. После бурения керны извлекали из пробоотборника, в них измеряли значения pH и Eh, затем их герметично упаковывали в полиэтилен и пластиковые пеналы и в ненарушенном состоянии транспортировали в лабораторию. В лабораторных условиях полученные керны опиловали и опробовали интервалами 2—5 см для различных видов анализа.

**Аналитические методы.** Гидрохимический анализ (определение содержания ионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ) воды оз. Иткуль проводили комплексом общепринятых методик [Методика..., 2004, 2005; Массовая концентрация..., 2006] в лаборатории контроля качества природных и сточных вод Федерального государственного учреждения «ВЕРХНЕОБЬРЕГИОНВОДХОЗ» (аналитики Т.М. Булычева, Г.Н. Кривопалова).

Валовые концентрации элементов Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe и As в твердом веществе и водных пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (аналитики В.Н. Ильина, Н.В. Андросова). Методом пламенной атомизации определили концентрации Zn, Fe, Mn. При определении Hg применяли методику «холодного пара» с амальгамацией на золотом сорбенте (аналитик к.х.н. Ж.О. Бадмаева). В воде и донных отложениях концентрации Al, B, Ba, Ca, Mg, Sr, P, Na, K, Li, Cr, Ni, Co, Mo, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Ti определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (аналитик С.Ф. Нечепуренко). Для определения концентрации редкоземельных элементов в пробах донных

отложений применяли масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (химическая пробоподготовка выполнена И.В. Николаевой, замеры на приборе — С.В. Палесским). Определение основных породообразующих оксидов выполнено рентгенофлуоресцентным анализом (аналитик Н.Г. Карманова). Минеральный состав отложений исследован методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4, излучение  $\text{CuK}_\alpha$  (аналитик Л.В. Мирошниченко).

Отложения протитрованы методом ускорительной масс-спектрометрии ( $\text{AMS}^{14}\text{C}$ ) в радиоуглеродной лаборатории Центра коллективного пользования (ЦКП) «Геохронология кайнозоя» СО РАН (аналитики А.В. Петрожицкий, Е.В. Пархомчук). Средние скорости осадконакопления рассчитывались с использованием данных радиоуглеродного датирования для интервалов озерных отложений между датами.

Радиоактивность верхних слоев осадка определена в лаборатории геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН методом полупроводниковой гамма-спектрометрии с помощью низкофонового гамма-спектрометра с колодезным коаксиальным HPGe детектором объемом  $200 \text{ см}^3$  с чувствительностью определения радионуклидов:  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , (0.05 Бк),  $^{232}\text{Th}$  (0.01 Бк),  $^{40}\text{K}$  (0.3 Бк) (аналитик к.г.-м.н. М.С. Мельгунов).

Количественное содержание карбонатов в осадке определялось согласно методике [Воробьева, 1998]. Определение органического углерода ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) в пробах проведено по методике Тюрина [Воробьева, 1998] в Институте почвоведения и агрохимии СО РАН (аналитик Л.Д. Черепяхина). Микроморфологию и вещественный состав образцов донных отложений изучали с применением электронного сканирующего микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU.

Определение форм нахождения химических элементов в донных осадках проводилось методом селективного растворения (ступенчатого выщелачивания) [Klemt et al., 2000]. Формы нахождения Mn в осадках определяли с помощью методики селективного растворения, адаптированной для карбонатных осадков. Полученные растворы после выщелачивания измерялись на содержания Ca, Mg, Mn, Fe методом атомной абсорбции (аналитики И.В. Макарова, Л.Д. Иванова, ИГМ СО РАН). Поскольку при этом анализе на стадии определения карбонатов частично растворяются оксиды и гидроксиды Mn [Федотов, Спиваков, 2008], то дополнительно использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющий отделить Mn, входящий в состав карбонатов, от Mn в его оксидных фазах. Спектры ЭПР образцов записывали в ИХКГ СО РАН спектрометром фирмы Bruker с использованием двойного резонанса (аналитик к.ф.-м.н. Д.В. Стась). Спектры ЭПР образцов представляют собой типичный спектр ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кальците. Наблюдались шесть дублетов сверхтонкой структуры (СТС) с расстояниями между ними примерно 94 Гс и парами линий запрещенных переходов между дублетами. Количество ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кальцитах образцов определяли по интегральной интенсивности спектра, которая измерялась с помощью двойного интегрирования низкополевого дублета СТС и сравнивалась с интегральной интенсивностью стандартного образца. Концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в этом образце была измерена атомной адсорбцией и составляла 80 мг/кг.

#### Определение степени концентрирования химических элементов в донных отложениях.

Органические, органоминеральные и минеральные донные осадки способны накапливать химические элементы в разной степени. Степень накопления элемента в осадках можно выразить отношением концентрации изучаемого  $i$ -го элемента к концентрации некоторого опорного элемента (Sc, Al, Cr, Ti) — коэффициентом обогащения (Enrichment Factor —  $EF$ ). Коэффициент  $EF$  рассчитывался по [Shotyk et al., 1966] путем нормирования всех химических элементов в донных отложениях на опорный элемент Al, согласно [Лукашин, 1981; Биогеохимия..., 1983]. Для выявления геохимической специфики исследуемых объектов в качестве образца сравнения использованы выдержанные по химическому составу глинистые сланцы [Li, 1991], которые хорошо подходят для континентальных водоемов. Коэффициент  $EF$  для донных осадков рассчитывали по формуле [Shotyk et al., 1966]:

$$EF = (x_i / x_{\text{Sc}})_{\text{обр.}} / (x_i / x_{\text{Sc}})_{\text{глин. сланец}}$$

где  $x_i$  обр. — содержание  $i$ -го химического элемента в объекте исследования;  $x_{\text{Sc}}$  обр. — содержание скандия в объекте исследования;  $x_i$  глин. сланец — содержание  $i$ -го химического элемента в глинистом сланце;  $x_{\text{Sc}}$  глин. сланец — содержание скандия в глинистом сланце.

**Расчет геохимических параметров.** Процентный вклад терригенного и аутигенного кальция ( $\text{Ca}_{\text{тер.}}$ ,  $\text{Ca}_{\text{аут.}}$ ) в осадок оз. Иткуль оценивался, принимая Al в качестве опорного элемента, содержание которого в верхней континентальной коре составляет 7.74 %, а Ca — 2.94 %, по [Wedepohl, 1995], согласно выражению:

$$\text{Ca}_{\text{тер.}} = (\text{Al}_{\text{обр.}} / \text{Al}_{\text{в.к.}}) \times \text{Ca}_{\text{в.к.}} \quad (1)$$

где  $\text{Al}_{\text{обр.}}$  — содержание Al в отдельном горизонте озерных отложений,  $\text{Al}_{\text{в.к.}}$  — содержание Al в верхней континентальной коре,  $\text{Ca}_{\text{в.к.}}$  — содержание Ca в верхней континентальной коре [Wedepohl, 1995],

$$Ca_{\text{аут.}} = Ca_{\text{общ.}} - Ca_{\text{тер.}} \quad (2)$$

где  $Ca_{\text{общ.}}$  — валовое содержание Ca в отдельном горизонте озерных отложений,  $Ca_{\text{тер.}}$  — терригенный Ca, рассчитанный по формуле (1),  $Ca_{\text{аут.}}$  — аутигенный кальций (хемогенный и биогенный).

Коэффициент водной миграции ( $K_x$ ) кальция рассчитывался по [Перельман, 1982]:

$$K_x = m_x \times 100 / a \times n_x,$$

где  $m_x$  — содержание Ca в воде, г/л;  $n_x$  — содержание Ca в донном осадке, мас. %;  $a$  — минерализация воды, г/л.

Для характеристики насыщенности поверхностной воды оз. Иткуль карбонатом кальция использован показатель отношения величины произведения активностей  $S = \alpha Ca^{2+} \times \alpha CO_3^{2-}$ , найденной для данной воды, к принятой для  $CaCO_3$  на основании экспериментальных определений ( $St$ ), по [Алекин, Моричева, 1962]:

$$S/St = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \times (f''')^2 / S_{CaCO_3(f'')},$$

где  $S_{CaCO_3(f'')}$  — величина произведения активностей  $CaCO_3$  при температуре 20 °С (температура в момент отбора проб), по [Алекин, Моричева, 1962],  $f'''$  — коэффициент активности при ионной силе раствора ( $\mu$ ), равной 0.005, концентрации ионов в г-мол.

Вода с отношением  $S/St < 0$  не насыщена  $CaCO_3$ , при  $S/St > 1$  вода пересыщена  $CaCO_3$ , вода с  $S/St = 1$  имеет нормальное насыщение  $CaCO_3$ .

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОЗЕРНОЙ ВОДЫ И КАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Поверхностные воды оз. Иткуль по преобладающим ионам относятся к гидрокарбонатному классу группы натрия [Алекин, 1970], по окислительно-восстановительным условиям — к типу окисленных кислородных ( $Eh = +0.167$  В, растворенный  $O_2$  — 6.5 мг/л), по щелочно-кислотным условиям — к клас-

Таблица 1. Основные гидрохимические показатели поверхностных вод оз. Иткуль

Показатель	Значение
$T$ , °С	19.6
pH	9.1
Прозрачность, см	30
$Eh$ , В	+0.167
ОЖ, мг-экв/л	9.44
$O_2$ , мг/л	6.5
ХПК, мг $O_2$ /л	126.4
БПК, мг $O_2$ /л	3.7
$C_{\text{орг}}$ , мг/л	47.4
$HCO_3^-$ , мг/л	1220.0
$SO_4^{2-}$ , мг/л	36.0
$Cl^-$ , мг/л	365.8
$NO_3^-$ , мг/л	1.1
$NO_2^-$ , мг/л	0.062
$PO_4^{3-}$ , мг/л	0.028
$Ca^{2+}$ , мг/л	24.0
$Mg^{2+}$ , мг/л	100.1
$Na^+$ , мг/л	333.3
$K^+$ , мг/л	17.1
$NH_4^+$ , мг/л	0.41
Минерализация, мг/л	2098
$K_x$	0.1
$S/St$	2.25

Примечание. ОЖ — общая жесткость воды, ХПК — химическое потребление кислорода, БПК — биологическое потребление кислорода,  $K_x$  — коэффициент водной миграции Ca,  $S/St$  — отношение произведения активностей  $Ca^{2+}$  и  $HCO_3^-$  к термодинамическому произведению растворимости  $CaCO_3$  при температуре в момент наблюдения (20 °С). Гидрохимический анализ воды определен в лаборатории контроля качества природных и сточных вод Федерального государственного учреждения «ВЕРХНЕОБЬРЕГИОНВОДХОЗ» (аналитики Т.М. Булычева, Г.Н. Кривопалова).

Таблица 2.

Элементный состав поверхностных вод оз. Иткуль

Элемент	мкг/л	Элемент	мкг/л	Элемент	мкг/л	Элемент	мкг/л
Si	5700	Cu	2.6	Ag	0.01	Eu	0.0300
Al	405	Zn	10	Cd	0.041	Gd	0.080
P	58	U	1.2	Sb	0.14	Tb	0.0100
Ti	7.2	Rb	3.4	Cs	0.02	Dy	0.050
V	12	Sr	500	Ba	75	W	0.01
Cr	2.3	Y	0.40	La	0.36	Pt	0.02
Mn	38	Zr	0.39	Ce	0.63	Hg	< 0.010
Fe	518	Nb	0.02	Pr	0.09	Pb	0.85
Co	0.8	Mo	1.5	Nd	0.320	Th	0.01
Ni	< 1	Pd	0.04	Sm	0.06		

Примечание. Валовые концентрации химических элементов определены методами атомно-абсорбционной спектроскопии (аналитики: В.Н. Ильина, Н.В. Андросова, к.х.н. Ж.О. Бадмаева) и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой (аналитики С.В. Палесский, И.В. Николаева) в аналитическом центре ИГМ СО РАН.

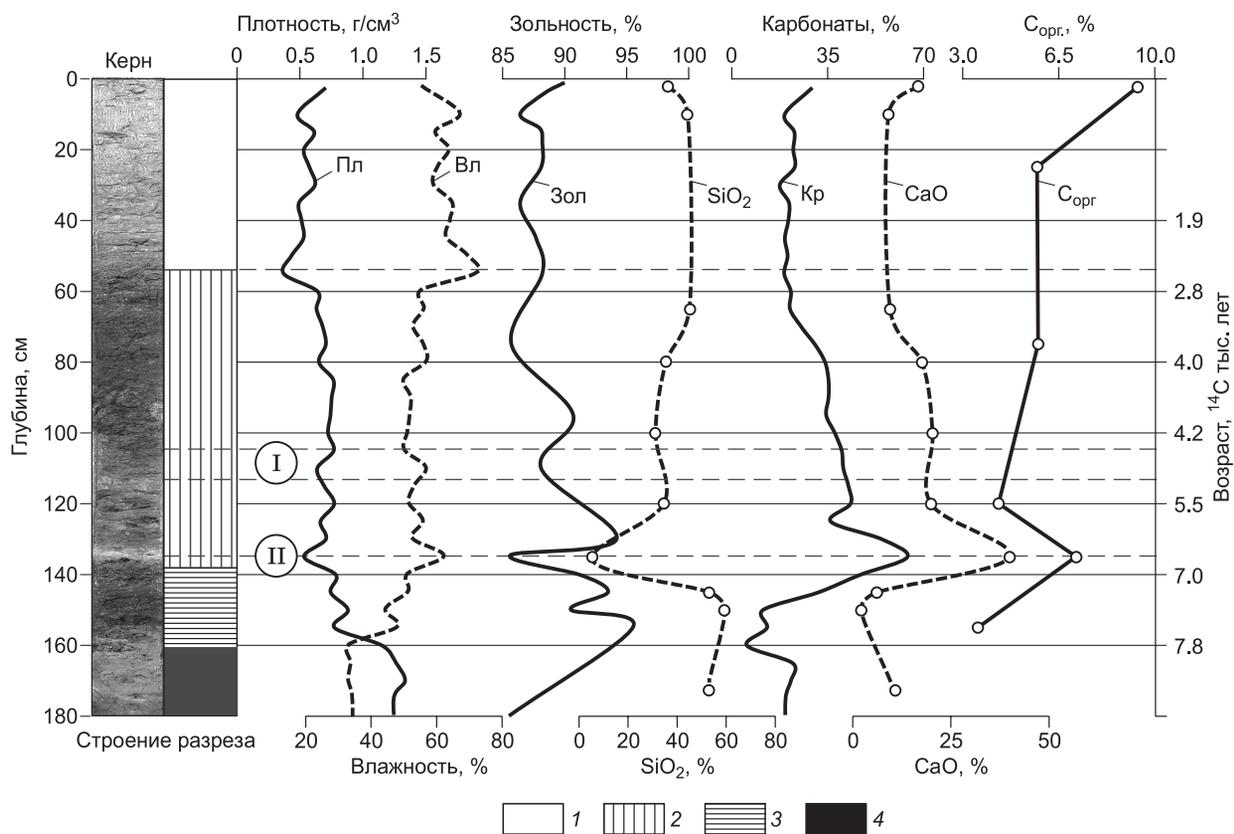
су сильнощелочных ( $pH = 9.1$ ), по величине общей минерализации (2098 мг/л) — к семейству солоноватых вод [Перельман, 1989]. Основной ионный состав поверхностных вод оз. Иткуль представлен в табл. 1. Воды характеризуются высоким содержанием  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$  и  $Mg^{2+}$ . Источником  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  в поверхностных водах оз. Иткуль могут являться почвы водосборного бассейна, в профиле которых явно выражены признаки осолодения и солонцеватости [Сысо, 2007]. Обратное соотношение ионов  $SO_4^{2-} > Ca^{2+}$  в поверхностных водах оз. Иткуль (см. табл. 1) указывает на метаморфизацию озерной воды с заменой  $Ca^{2+}$  на  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ , что характерно для минерализованных вод. Сравнительно ограниченная растворимость карбоната кальция (обуславливающая непрерывное выведение из водного раствора  $CaCO_3$ ) определяет низкие концентрации  $Ca^{2+}$  относительно  $Na^+$  и  $Mg^{2+}$ . Накопление ионов  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$  и  $Cl^-$  в озере является следствием метаморфизации поверхностных вод согласно механизму испарительного концентрирования, когда с увеличением карбонатности возрастают содержания  $Cl^-$  и увеличиваются значения  $pH$  [Шварцев, 1998; Замана, 2009].

Помимо основных ионов в воде оз. Иткуль определены макро- (Si, Al, P, Fe) и микроэлементы (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Hg, Pb), которые являются важнейшим компонентом гидрогеохимического своеобразия лимногеосистемы озера. Для оз. Иткуль характерны следующие элементно-геохимические особенности (табл. 2). В поверхностной воде озера отмечены высокие содержание Si (5700 мкг/л), Al (405 мкг/л) и повышенные значения Ti (7.2 мкг/л). Также выявлены высокие содержания Sr (500 мкг/л) и U (1.2 мкг/л).

Озеро Иткуль характеризуется благоприятными условиями для осаждения  $CaCO_3$  — оно имеет сложное строение котловины, где обширные открытые участки мелководья преобладают над ограниченными по площади глубокими частями. В условиях малых глубин и при отсутствии стратификации воды зона карбонатообразования охватывает всю водную толщу озера. В таблице 1 приведены основные показатели состояния карбонатно-кальциевого равновесия водной массы оз. Иткуль. Озерная вода характеризуется стабильными условиями пресыщения  $S/S_t > 1$  (на фоне высоких значений  $pH$ ), и карбонатно-кальциевое равновесие смещено в сторону осаждения карбонатов. В воде озера интенсивность миграции Ca довольно низкая ( $K_x = 0.1$ ), что не характерно для рядов миграции кальция ( $K_x = 1—10$ , по [Перельман, 1982]) в поверхностных водах большинства пресноводных озер с гидрокарбонатным классом вод. Невысокая интенсивность миграции Ca в солоноватых водах оз. Иткуль ( $M = 2$  г/л) определяется тем, что кальций активно исключается из системы озерных вод в составе аутигенных карбонатов. Высокие концентрации (0.1 г/л) ионов  $Mg^{2+}$  в озерной воде в современный период способствуют хемогенному осаждению преимущественно  $Mg-CaCO_3$  (разной степени магнезиальности).

### СТРОЕНИЕ И ВОЗРАСТ ОТЛОЖЕНИЙ, СКОРОСТИ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Осадки оз. Иткуль представлены карбонатизированными минеральными илами мощностью около 1.6 м (рис. 2). Отложения отличаются однородным составом, представленным в основном пелитовой и алевритовой фракциями. Песчаная фракция практически отсутствует, по-видимому, песок, который в небольшом количестве присутствует в размываемой лессовой толще, не достигает центральной части озера. Визуально колонка отложений имеет слои, различающиеся по цвету: светло-серый в интервале 0—55 см, темно-серый — 55—106 см, серый — 106—138 см (участок 136—138 см более светлый), тем-



**Рис. 2.** Строение отложений оз. Иткуль, их возраст и вертикальные профили распределения плотности (Пл), влажности (Вл), зольности (Зол),  $\text{SiO}_2$ , карбонатов (Кр),  $\text{CaO}$  и  $\text{C}_{\text{орг}}$ .

Строение отложений: 1 — 0—55 см — суглинок светло-серый (озерный ил), увлажненный, с редкими остатками растительности; 2 — 55—138 см — суглинок темно-серый, более плотный, в интервале 55—100 см — более темная глина с песчаным материалом; 107—114 см — менее плотный слой (I), 136—138 см — небольшой светло-коричневый прослой (II); 3 — 138—162 см — темно-коричневый глинистый материал с обломками раковин моллюсков; 4 — 162—180 см — подстилающие озерные отложения темно-серые (голубоватые) лессовидные суглинки. Зольность определена при 450 °C,  $^{14}\text{C}$  возраст отложений получен методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС). Процентное содержание компонентов осадка рассчитано на сухое вещество.

но-серый — 138—162 см. Озерные отложения залегают до глубины 162 см. В интервале 136—138 см обнаружены черные вкрапления размером 0.5—1.0 мм, раковинки остракод и редкие остатки растений и семян. В интервале 145—160 см встречается небольшое количество обломков раковин двустворчатых моллюсков и катушек, а также рачков остракод. Ниже 162 см залегают подстилающие лессовидные отложения грядной толщи.

Седиментологические анализы (см. рис. 2) показывают значительные различия в составе и свойствах лессов и озерных отложений. Озерные слои, в свою очередь, разделяются на 2—4 интервала. Влажность осадка резко меняется в среднем с 50 до 60 % в интервале 60—55 см. Такое изменение содержания воды связано со ступенчатым изменением средней плотности осадка от 0.71 до 0.53 г/см<sup>3</sup> в интервале 60—55 см. Основные изменения состава отложений отражает соотношение аутигенной и терригенной фракции. Изменения имеют отрицательную корреляцию. В интервале 165—145 см наблюдается максимум терригенной фракции и минимум аутигенной, составляющие около 90 и 10 % соответственно. В интервале 145—125 см максимум аутигенной фракции (до 80 %) и минимум терригенной (до 10 %). Далее вверх по разрезу идет ступенчатое увеличение терригенной фракции и сокращение аутигенной. Стабильные условия характерны для интервалов 120—105, 100—80 и 70—10 см. Поверхностный образец показывает сокращение доли терригенной фракции и увеличение аутигенной, отражающее современное состояние озера. Величина зольности в озерном осадке изменяется в пределах 86—96 % с резким понижением до 85.6 % на глубине 136 см. Это единственное изменение, которое коррелирует с изменениями других фракций осадка. В остальной части разреза наблюдаются четыре ритма изменения содержания зольности, которые, возможно, отражают изменения интенсивности терригенного сноса в озеро, но плохо сопоставимы с изменениями других компонентов осадка. Повышение зольности в сред-

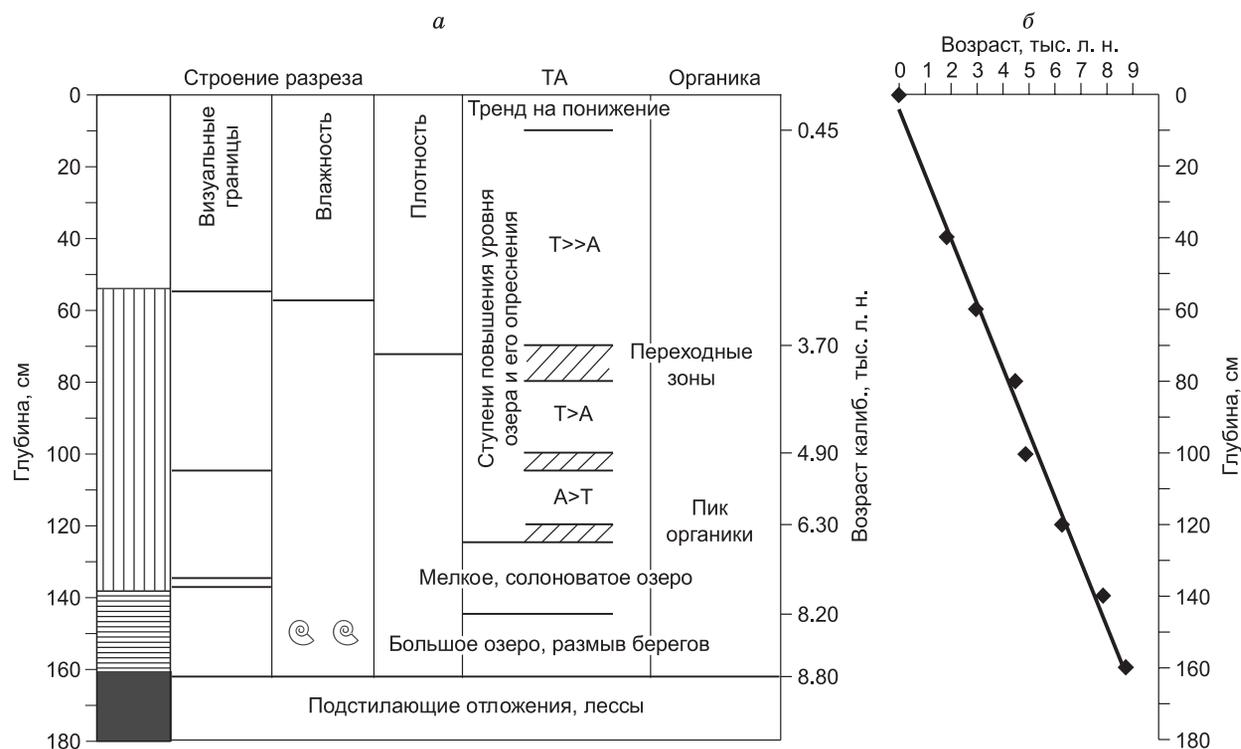


Рис. 3. Изменение условий осадконакопления (а) и возрастная модель (б) оз. Иткуль.

T — терригенная фракция осадка; A — аутигенная фракция осадка. Усл. обозн. на рис. 2.

них интервалах осадка (80—130 см) на фоне снижения значений  $\text{SiO}_2$  и роста CaO свидетельствует о большем вкладе карбонатов в общую зольность в этой части отложений (см. рис. 2).

Приведенные выше данные об изменении состава и свойств отложений, очевидно, отражают изменения условий осадконакопления и могут быть проинтерпретированы как колебания уровня озера и как изменения его солености. Рисунок 3, а показывает неточное совпадение визуальных границ и границ изменения состава отложений. Наиболее информативны данные по соотношению терригенной (Т) и аутигенной (А) фракций осадка. Если увеличение доли терригенной фракции интерпретировать как размыв берегов, а увеличение доли аутигенной фракции как повышение солености воды, то получается следующая последовательность. На начальном этапе (интервал 162—145 см) появилось пресноводное озеро, довольно большое, активно размывавшее свои берега. Затем произошло резкое понижение уровня воды и засоление водоема (145—125 см). В последующем уровень воды ступенчато повышался и

Таблица 3. Результаты радиоуглеродного датирования и калибровка дат, полученных из отложений оз. Иткуль по дисперсному органическому веществу (ТОС)

Глубина, см	Радиоуглеродный возраст, лет назад	Интервал калиброванных возрастов, лет назад	Медианное значение наиболее вероятного возраста, лет назад
20	2005 ± 153	—	—
40	1873 ± 120	1542—2112	1808
60	2821 ± 136	2724—3345	2966
80	3985 ± 132	4092—4830	4456
100	4292 ± 140	4451—5299	4874
120	5486 ± 171	5914—6651	6270
140	7001 ± 170	7524—8174	7835
160	7829 ± 315	8044—9436	8718

Примечание. AMS радиоуглеродное датирование выполнено А.В. Петрожицким и Е.В. Пархомчук, ЦКП «Геохронология кайнозоя» СО РАН. Калибровка выполнена в программе Calib  $^{14}\text{C}$  версия 7.10 <http://calib.org/calib/calib.html>.

озеро постепенно опреснялось (125—10 см). В приповерхностном слое отложений (10—0 см) отмечен тренд к современному понижению уровня и осолонение.

AMS радиоуглеродное датирование (табл. 3) показало, что осадочная толща донных отложений сформировалась в озере в среднем голоцене за период в 7.8 тыс. радиоуглеродных или 8.8 тыс. календарных лет. Полученные датировки за исключением даты с глубины 20 см дают стратиграфически согласованную последовательность. На этом основании дата с глубины 20 см была исключена из рассмотрения. Возрастная модель (см. рис. 3, б) показывает линейный тренд, отражающий более или менее равномерное осадконакопление со средней скоростью 0.18 мм/год. Примененный линейный тренд дает отклонение в сторону омоложения примерно на 200 лет в точке 0 лет назад (1950 г. н.э.). Применение полиномиального тренда исправляет этот недостаток. Оба тренда имеют высокую степень достоверности  $R^2$ .

По радиоуглеродным датам рассчитаны возрасты стратиграфических и геохимических границ. Для уменьшения ошибки расчета возрастов границ мы использовали фиксированную точку 0 лет и линейную интерполяцию между датами. Использование линейной интерполяции уменьшает вероятную ошибку определения возраста по мере удаления от точек измеренных возрастов.

### МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСАДКА

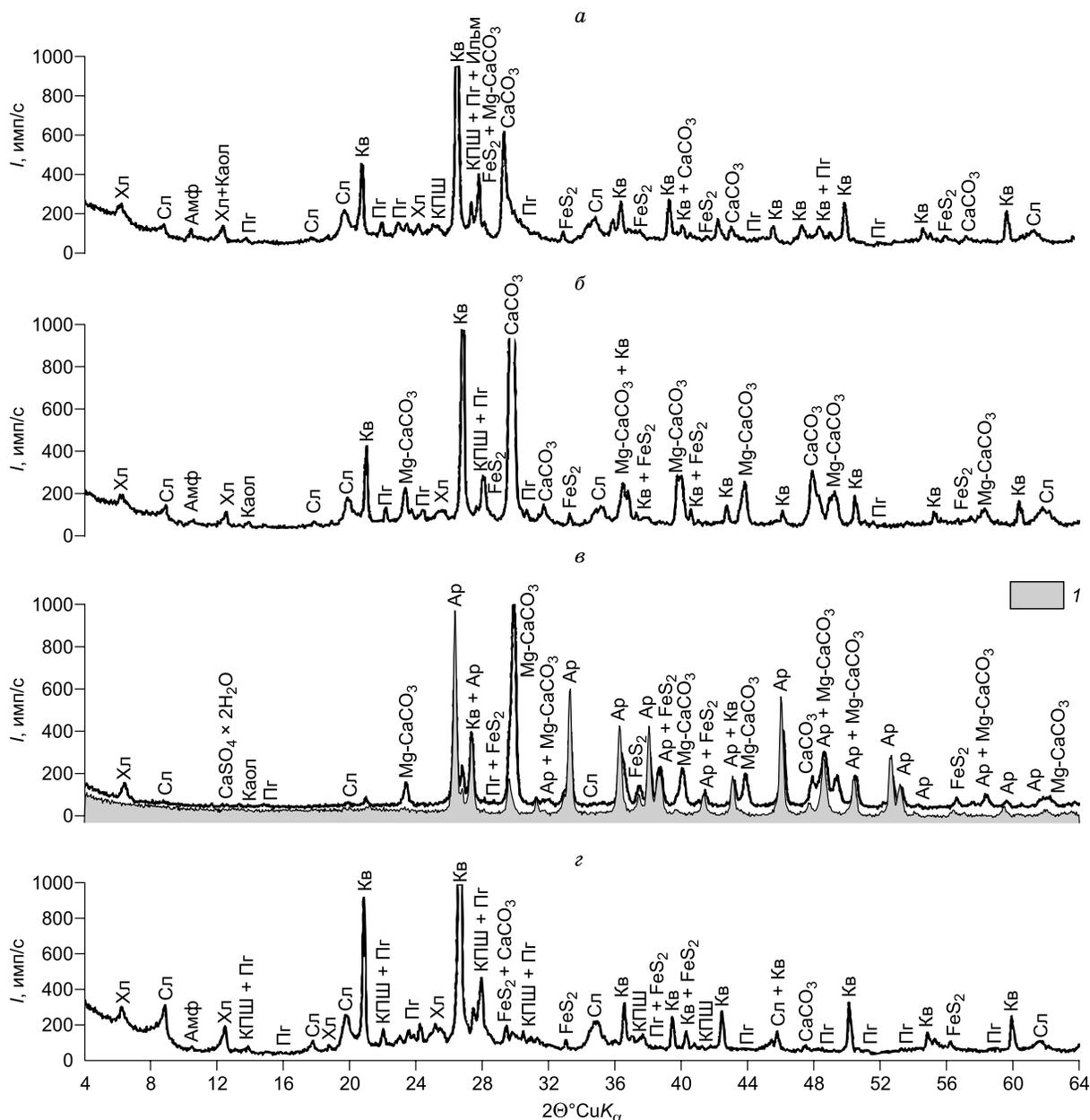
**$C_{\text{орг}}$ , Eh и pH.** Распределение органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в разрезе донных отложений оз. Иткуль представлено на рис. 2. Содержание  $C_{\text{орг}}$  невелико (среднее 6 %) и меняется от 3.6 около основания до 9.3 % около кровли. Отмечается увеличение значений  $C_{\text{орг}}$  (с 3.6 до 7.1 %) в интервале 136—138 см. Наличие в осадке даже незначительного количества органического вещества (ОВ) способствует существованию восстановительной обстановки уже в верхних интервалах осадка (0—2 см), где установлены значения Eh на уровне –171 мВ. С глубиной значения Eh резко сдвигаются в отрицательную сторону (–329 мВ, 100 см), достигая –377 мВ на глубине 180 см. Таким образом, в оз. Иткуль окисленный слой осадка отсутствует, и все геохимические процессы в донных отложениях проходят в анаэробных условиях. Отмечается снижение значений pH в верхних интервалах осадка в сравнении с озерной водой с 9.1 до 8.2. По-видимому, снижение pH в верхних интервалах связано с деструкцией ОВ, вследствие которой образуются  $\text{CO}_2$  и органические кислоты, что ведет к подкислению среды.

**Химический состав.** В химическом составе осадка оз. Иткуль преобладает  $\text{SiO}_2$ , среднее содержание которого по разрезу составляет 39.7 % (табл. 4). Среднее содержание CaO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в донных отложениях озера составляет 15.1 и 9.5 % соответственно. По преобладающему компоненту минеральной части (CaO и  $\text{SiO}_2$ ) отложения оз. Иткуль относятся к смешанному карбонатно-кремнеземистому типу и представляют собой мергелистые глины, согласно [Лукашев и др., 1971]. Нижний интервал озерных отложений (145—152 см) характеризуется увеличенной долей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сравнении с вышележащими интервалами осадка (0—136 см). В среднем интервале (122—80 см) содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  чуть ниже, а доля CaO увеличена до 17.7—20.3 % в сравнении с верхним интервалом (10—66 см). Максимально

Таблица 4. Химический состав донных отложений оз. Иткуль

Горизонт, см	П.п.п.	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
	мас. %								
0—2	23.21	36.30	8.83	4.25	3.23	16.63	0.82	1.61	2.99
10—12	22.02	44.27	10.45	4.57	3.76	9.11	0.93	1.82	1.50
64—66	19.26	45.10	11.00	4.81	3.56	9.51	0.91	1.97	2.07
80—82	23.86	35.35	8.28	3.99	3.51	17.66	0.79	1.48	3.24
100—102	25.42	31.07	7.80	4.34	2.63	20.34	0.71	1.40	4.79
120—122	24.96	34.48	8.30	3.43	2.66	19.94	0.78	1.59	2.36
136—138	43.91	5.21	1.35	1.48	1.86	39.97	0.32	0.23	4.18
145—147	13.03	53.09	12.76	4.92	2.41	6.12	1.04	2.68	1.91
150—152	8.61	59.50	14.44	5.63	2.54	2.15	1.16	3.02	1.18
170—172	11.52	53.12	12.07	4.64	2.26	9.58	1.10	2.34	0.95
Средние значения по разрезу	21.6±9.9	39.7±15	9.5±3.6	4.2±1.1	2.8±0.6	15.1±10	0.9±0.2	1.8±0.7	2.5±1.2

Примечание. Данные приведены на сухое вещество. П.п.п. — потери при прокаливании на воздухе при 900 °С. Определение основных породообразующих оксидов выполнено рентгенофлуоресцентным анализом в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН (аналитик Н.Г. Карманова).



**Рис 4. Рентгеновские дифракционные спектры разных интервалов донных отложений оз. Иткуль:**

*a* — глинистый материал с остатками растительности (10 см), *б* — темные опесчаненные глины с «гумусовыми» прослоями (120 см), *в* — светлые глины (136 см) и раковины (*l*) (145—160 см), *з* — опесчаненные глины (150 см). Минералы: Амф — амфибол, Ар — арагонит, Ильм — ильменит, Каол — каолинит, Кв — кварц, КПШ — калиевый полевой шпат, Пг — плагиоклаз, Сл — слюда, Хл — хлорит.

высоким содержанием СаО, равным 40 %, характеризуется 2-сантиметровой прослой в интервале 136—138 см. По содержанию СаО и SiO<sub>2</sub> химический состав этого интервала представляет собой озерную известь. Ниже глубины 138 см содержание СаО уменьшается до 10 % (см. рис. 2). Там же отмечается снижение содержания MgO до 1.9 %.

**Минеральный состав.** По данным рентгеноструктурного анализа, основными минералами в донном осадке оз. Иткуль являются плагиоклаз, кальцит, арагонит и кварц (рис. 4). По всему разрезу встречаются пирит, слюда, калиевый полевой шпат (отсутствует на глубине 136 см), каолинит (отсутствует в подстилающих осадок суглинках, 170 см), амфиболы (отсутствует в интервалах 100 и 136 см), хлорит. В верхних горизонтах (0—10 см) донных отложений обнаружен ильменит FeTiO<sub>3</sub> (см. рис. 4, *a*), на глубине 100 и 136 см установлено следовое содержание гипса, что может быть связано с изменением солености озера.

Кальцит встречается по всему разрезу донных отложений и представлен  $Mg-CaCO_3$  и  $CaCO_3$ . Магнезиальный кальцит встречается в интервале 0—136 см, а ниже глубины 145 см  $Mg-CaCO_3$  исчезает. В целом по разрезу донных отложений суммарные содержания магнезиального кальцита значительно ниже  $CaCO_3$  (см. рис. 4). Исключение составляет интервал осадка 120—138 см, где содержание  $Mg-CaCO_3$  выше  $CaCO_3$ . Верхние интервалы осадка (0—80 см) характеризуются малыми содержаниями  $Mg-CaCO_3$ . Арагонит отсутствует в большей части разреза и зафиксирован в интервале 80—100 см и в 2-сантиметровом прослое на глубине 136—138 см, в котором его содержание намного выше кальцита и  $Mg$ -кальцита (см. рис. 4). В интервале 145—150 см отмечено самое низкое содержание кальцита и полное отсутствие магнезиального кальцита. Стоит отметить, что в подстилающих осадок лессовидных суглинках содержание кальцита возрастает относительно интервала озерных отложений 145—150 см. Магнезиальный кальцит в подстилающих осадок суглинках так же отсутствует, как и в интервале 145—150 см. Проанализированы раковины из интервала 145—160 см, они сложены преимущественно из арагонита с незначительной долей  $Mg$ -кальцита (см. рис. 4, в).

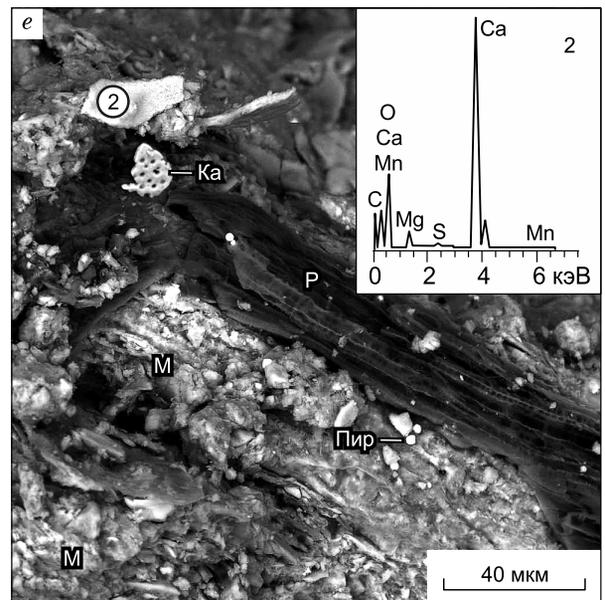
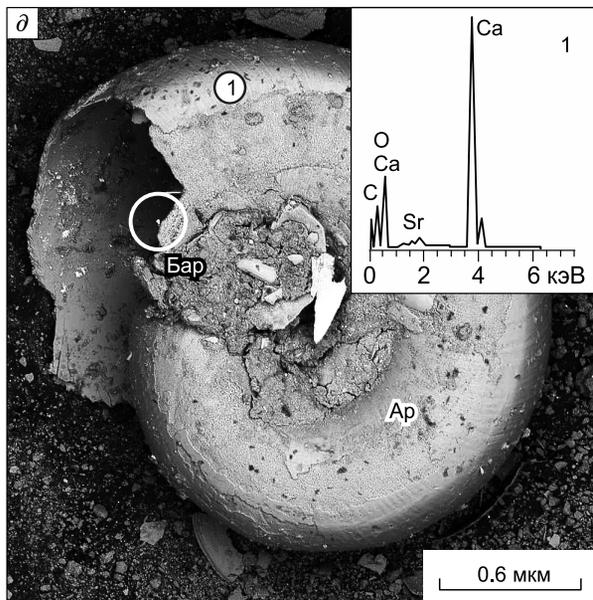
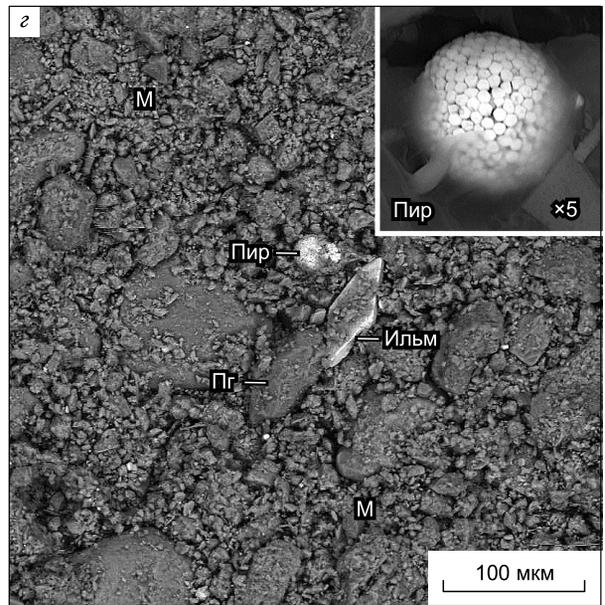
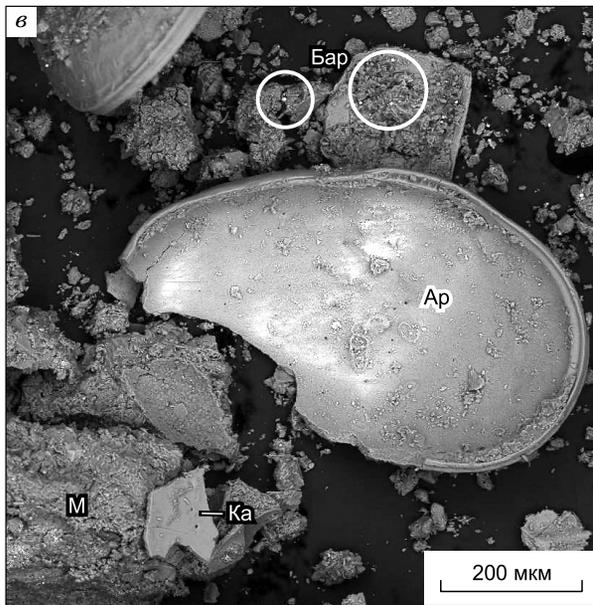
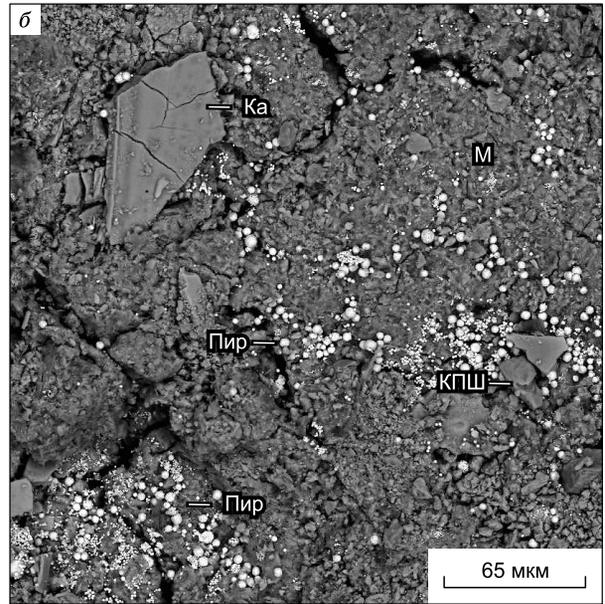
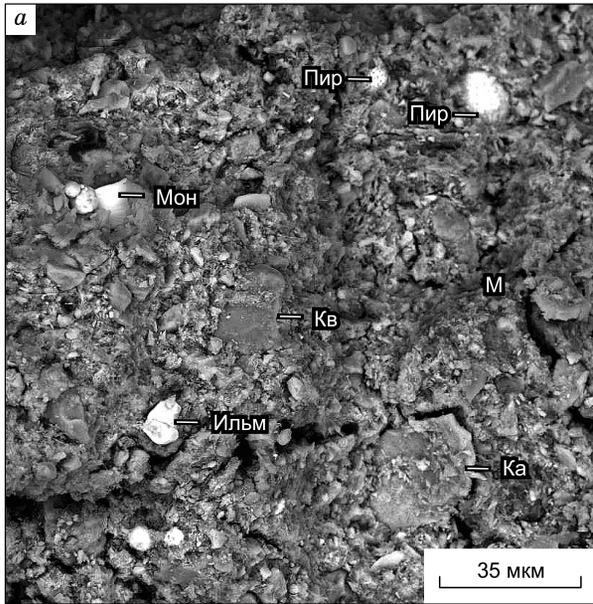
**Электронная микроскопия.** На снимках, сделанных на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ), карбонаты представлены мелкозернистыми агрегатами плохо окристаллизованных частиц кальцита разной степени магнезиальности (рис. 5), а также арагонитом раковин Planorbidae и Ostracoda из нижних интервалов осадка (см. рис. 5, в). Карбонаты раковин незначительно обогащены Sr (см. рис. 5, д), иногда Mg; встречаются раковины, представленные карбонатами без примесей. Иногда карбонаты в осадке имеют форму сколотых пластин  $CaCO_3$  и  $Mg-CaCO_3$  размерностью до 100 мкм и более (см. рис. 5, б, в). Возможно, это обломки раковин. Кальцит из средних интервалов отложений (100—138 см) содержит в своем составе примесь Mg (по данным СЭМ, около 1—5 мас. %). В глинистом материале верхних интервалов осадка (0—10 см) были обнаружены остатки растительности, на поверхности которой иногда встречались пластинчатые агрегаты  $CaCO_3$  (см. рис. 5, е) с небольшой примесью Mg (~1 мас. %) и Mn (0.5—0.8 мас. %).

По данным СЭМ в отложениях также встречается в большом количестве кварц, отмечены находки калиевого полевого шпата и плагиоклаза. Пирит в осадке присутствует как в виде фрамбоидов, так и отдельных кристаллов (см. рис. 5, а, б, з). Наличие пирита в материале осадка на фоне низких значений Eh свидетельствует об активной деятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. На глубинах 60 и 136 см обнаружены единичные кристаллы барита (см. рис. 5, в). В верхних 0—2 см осадка был найден рутил и ильменит размерностью около 10 мкм. Ильменит размерностью до 50 мкм был также обнаружен на глубине 150 см (см. рис. 5, а, з). В верхних 0—2 см осадка выявлен монацит размерностью 5—7 мкм; будучи устойчивым и механически прочным минералом, при разрушении коренных пород он переходит в россыпи вместе с ильменитом, рутилом и другими минералами, с которыми он генетически связан [Горная энциклопедия, 1984].

**Распределение химических элементов** в отложениях оз. Иткуль представлено в табл. 5 и рис. 6. Характер распределения Al, K, Na, Mg, Fe, Ni, Li, Co и Ca, Sr, Mn по разрезам донных отложений определяется изменением вещественного состава осадка. Так, в интервале 0—55 см отмечается повышение значений Al, K, Na, Mg, Fe, Ni, Li, Co (см. табл. 5), а ниже по разрезу (интервал 55—114 см) их значения несколько уменьшаются. Самые высокие концентрации Al, K, Na, Mg, Fe, Ni, Li, Co отмечены в подстилающих лессовидных суглинках (162—180 см). Переходный интервал (138—162 см) характеризуется незначительным уменьшением содержания Al до 3.8 %. На участке 136—138 см самые низкие содержания Al, K, Na, Mg, Fe, Ni, Li, Co на фоне очень высоких содержаний Ca и Sr (отчасти Mn). В целом в этом интервале низкие содержания Al, Fe, K, Na, Zn, Ni, Cu, Pb, Cr, Be и аномально высокие Ca и Sr связаны с «разубоживанием» терригенной компоненты осадка карбонатами, которые крайне активно осаждались на данном этапе развития водоема. Характер распределения по разрезу донных отложений Be, Cr и V также хорошо совпадает с распределением Al (см. табл. 5). Распределение халькофильных элементов (Cu, Zn и Pb) схоже с распределением литофильных элементов (Al, K, Na, Ni, Co). Исключения составляют As, Hg и Cd. Интервал осадка 100—130 см характеризуется повышением в два раза значений Ca с 6—7 до 12—16 % (см. табл. 5). Интервалы с высоким содержанием Ca имеют и повышенные содержания Mn, а особенно Sr (табл. 5). В интервале 55—110 см содержания Sr выше кларко-

### Рис. 5. Микрофотографии отложений оз. Иткуль в интервалах:

а — 0—2 см, б — 105—110 см, в — 136—138 см, видна раковина остракоды, з — 145—150 см; спектры раковины моллюска (д, 1) с глубины 145 см и аутигенного кальцита (е, 2) с глубины 10 см. Минералы: Бар — барит, Ка — карбонат кальция, Мон — монацит, Пир — фрамбоиды и кристаллы пирита. Остальные названия минералов см. на рис. 4. М — карбонатно-глинистое вещество (мергелистая глина), Р — остатки растений. Электронный сканирующий микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU (фото к.г.-м.н. Е.В. Лазарева).



вых в два раза, а для горизонта 136 см (с высоким содержанием арагонита) аномально высокие — 3800 г/т.

Основным источником поступления в осадок Mg является его привнос с водосбора озера в составе глинистых минералов, что хорошо подтверждается геохимическими данными — сходством распределения Mg по колонке донных отложений с распределением Si и Al (см. табл. 4, 5). Источником терригенного Mg в осадке оз. Иткуль могут быть встречающиеся практически по всему разрезу донных отложений минералы: хлорит, амфибол, каолинит. Дополнительным, аутигенным источником Mg может служить магнезиальный кальцит, осаждающийся из озерных вод.

Корреляционный анализ показал, что в распределении химических элементов по разрезу донных отложений можно выделить три группы. В расчетах из общей выборки удалена проба с глубины 138 см, поскольку она существенно отличается от других низким содержанием железа, алюминия, калия, никеля, меди, свинца и ураганым содержанием стронция, кальция, лития. Анализ R-типа (рис. 7, а) показывает, что все 19 переменных по степени корреляционной связи распадаются на три группы: 1) Fe—Pb—Al—Na + Zn—Ni—Li—Co (условно щелочной индекс); 2) K—Cd—Hg—As—Be—Cu—Cr; 3) Mg—Mn—Sr—Ca (условно основная), имеющая слабую отрицательную корреляцию с двумя другими группами. Типична высокая степень корреляции железа, натрия и алюминия, с одной стороны, и марганца, магния, кальция и стронция, с другой. Это позволяет объективно объяснить разделение проб осадка на три группы (см. рис. 7, б). Более глубокие горизонты донных отложений характеризуются низким содержанием кальция, магния, стронция, марганца, но предельно высоким железа, алюминия, натрия, мышьяка. Средним горизонтам напротив свойственны высокие концентрации кальция и марганца. Пробы, отобранные в верхней части осадочного разреза, характеризуются специфичным спектром микроэлементов и высокими концентрациями алюминия и железа.

Распределение Ca, Sr, Mn имеет положительную корреляцию с распределением карбонатов (0.62—0.66) и друг с другом и, напротив, сильную отрицательную корреляцию (от -0.96 до -0.77) с распределением Al, Fe, K, Na, Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, Be. Данные по парной корреляции показывают сильную

Таблица 5. Распределение химических элементов по разрезу донных отложений оз. Иткуль

Глубина, см	Зольность, %	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Sr	Mn	Zn	Co	Ni	Cu	Pb	Cd	Cr	Be	Li	As	Hg
		%							г/т											
1	90.0	2.45	4.18	10.5	1.6	1.4	0.98	1120	799	60	9.4	28	21	9.5	0.067	65	0.8	24	7.8	0.018
4	88.4	2.62	4.76	7.9	1.8	1.7	0.90	729	789	66	9.8	30	23	11.6	0.058	70	0.8	23	4.8	0.019
10	86.4	2.59	4.42	6.1	1.7	1.6	1.10	481	745	64	9.3	30	23	12.1	0.064	73	1.3	24	5.0	0.028
14	88.0	2.61	4.42	6.8	1.7	1.6	1.00	563	747	64	9.3	30	22	11.7	0.064	87	1.4	23	4.4	0.018
18	88.2	2.62	4.74	6.3	1.8	1.7	1.00	490	749	66	9.8	31	23	11.6	0.063	67	1.5	24	5.8	0.011
25	88.1	2.61	4.54	6.2	1.7	1.7	0.98	470	751	64	10.5	32	24	12.5	0.058	73	2.2	25	10.0	0.016
35	86.4	2.97	5.23	6.2	1.9	1.8	1.30	423	774	67	10.7	32	25	12.7	0.080	68	1.1	24	7.1	0.027
45	87.7	2.93	5.03	6.8	1.7	1.9	0.93	493	758	69	9.9	32	25	12.5	0.089	66	1.3	26	7.2	0.028
55	88.2	2.26	4.03	8.7	1.7	1.5	0.72	1098	776	55	7.5	25	21	9.0	0.080	52	1.2	23	9.7	0.026
75	85.7	2.44	3.66	11.8	1.3	1.2	0.69	1327	841	52	8.6	23	19	8.0	0.072	59	1.1	22	8.1	0.015
95	90.7	2.01	4.02	12.0	1.2	1.7	0.69	981	834	57	6.6	22	22	8.0	0.084	67	1.1	21	8.2	0.013
110	88.1	1.57	2.91	16.4	1.1	0.9	0.55	1259	999	49	6.3	20	17	5.1	0.097	49	0.6	18	8.0	0.024
130	94.2	2.80	4.60	3.7	0.9	2.5	1.33	336	332	67	9.3	32	27	11.1	0.110	72	1.7	26	15.9	0.029
136	85.6	1.00	0.68	22.0	0.8	0.2	0.30	3800	628	29	8.3	12	11	1.0	0.069	38	0.2	31	12.3	0.030
140	91.1	2.07	3.82	13.3	1.1	1.4	0.66	989	849	48	8.5	24	20	6.9	0.079	59	1.2	20	9.6	0.031
145	93.5	2.75	4.34	1.8	1.1	2.7	1.30	182	249	72	10.5	34	29	12.3	0.086	84	1.6	27	17.0	0.021
150	90.5	2.96	4.60	2.9	1.0	2.4	1.20	263	296	69	9.8	33	24	11.2	0.086	72	1.3	25	9.8	0.024
160	95.5	2.72	5.56	6.8	1.1	2.0	1.30	197	809	60	9.2	29	16	12.9	0.150	53	1.6	23	8.3	0.026
175	85.5	2.90	5.14	6.0	1.9	1.7	1.30	387	774	67	10.6	32	23	11.9	0.130	66	1.3	24	7.9	0.008
Рк.	—	—	—	—	0.2	—	—	1460	67	9.4	—	—	4.7	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Зольность — при 450 °С, Рк. — раковины моллюсков из интервала 145—160 см. Прочерк — замеры элемента не проводились. Валовые концентрации химических элементов определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (аналитики В.Н. Ильина, Н.В. Андросова). При определении Hg применяли методику «холодного пара» с амальгамацией на золотом сорбенте (аналитик к.х.н. Ж.О. Бадмаева).

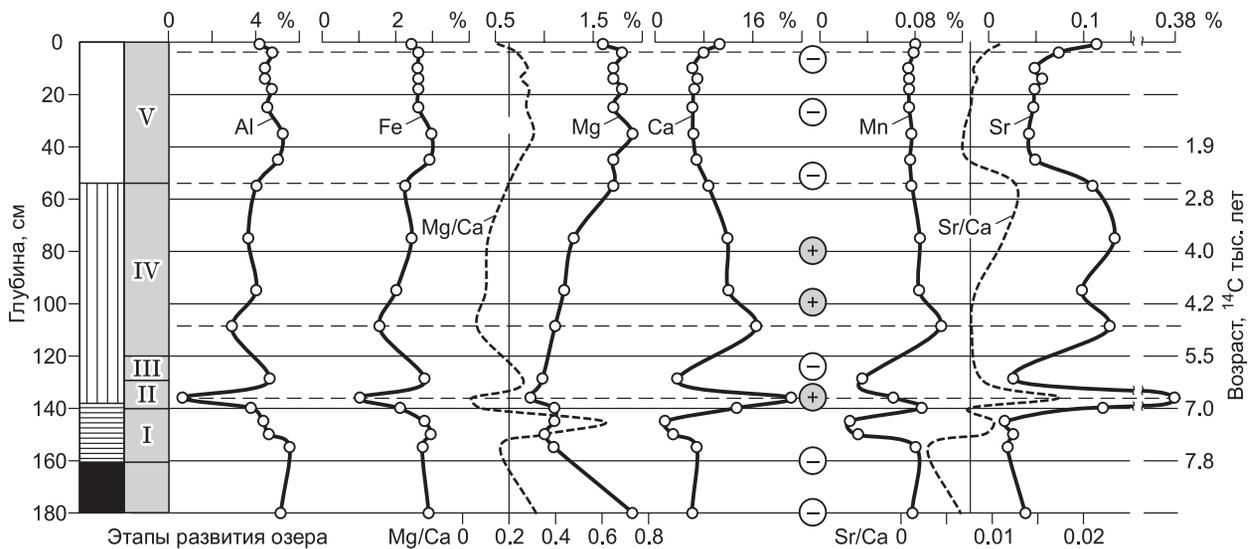


Рис. 6. Распределение химических элементов по колонке донных отложений оз. Иткуль.

«+» — наличие в осадке арагонита по данным рентгеноструктурного анализа, «-» — отсутствие арагонита. Усл. обозн. см. на рис. 2. Этапы развития озера см. в тексте.

положительную корреляцию между Ca—Sr (0.89) и слабую между Ca—Mn (0.52). Между парой Ca—Mg почти не прослеживается корреляционной связи (-0.35). Сильная отрицательная корреляция прослеживается между парами Ca—Ni (-0.96), Ca—Fe (-0.93), Ca—K (-0.92), Ca—Na (-0.90) и Ca—Al (-0.85).

**Коэффициенты обогащения (EF).** Рассчитанные значения EF по усредненному элементному составу различных слоев осадочной толщи оз. Иткуль (рис. 8) показали, что содержание Fe, K, Na, Mg близко к их содержанию в глинистом сланце [Li, 1991], что объясняется вещественным составом осадка — мергелистые глины. Вместе с тем отложения обеднены Li и Be. В осадках оз. Иткуль, которые характеризуются малым содержанием органического вещества, не установлено обогащения верхней части разреза Cu и Zn, в отличие от исследованных нами ранее сапропелевых озер Большие Тороки и Минзелинское [Мальцев и др., 2014а, б]. Одним из основных источников повышенных концентраций Cu и Zn в верхних интервалах сапропелей мы связывали с поступлением данных элементов в составе ОВ.

Данные EF показывают, что все слои осадочной толщи существенно обогащены Ca и Sr, а высококарбонатный интервал 136—138 см еще и Mg и Mn (см. рис. 8). Обогащение осадка Sr обусловлено тем, что этот элемент входит в состав карбонатов, в частности, кальцита и особенно арагонита. Арагонит, как известно, в среднем в 20—30 раз богаче стронцием, чем кальцит [Юдович и др., 1980; Юдович, 2007; Юдович, Кетрис, 2011]. Обогащение осадка Mg на глубине 136 см связано с существенным преобладанием здесь магнезиального кальцита над CaCO<sub>3</sub>, что отмечено только в данном интервале (см. рис. 4).

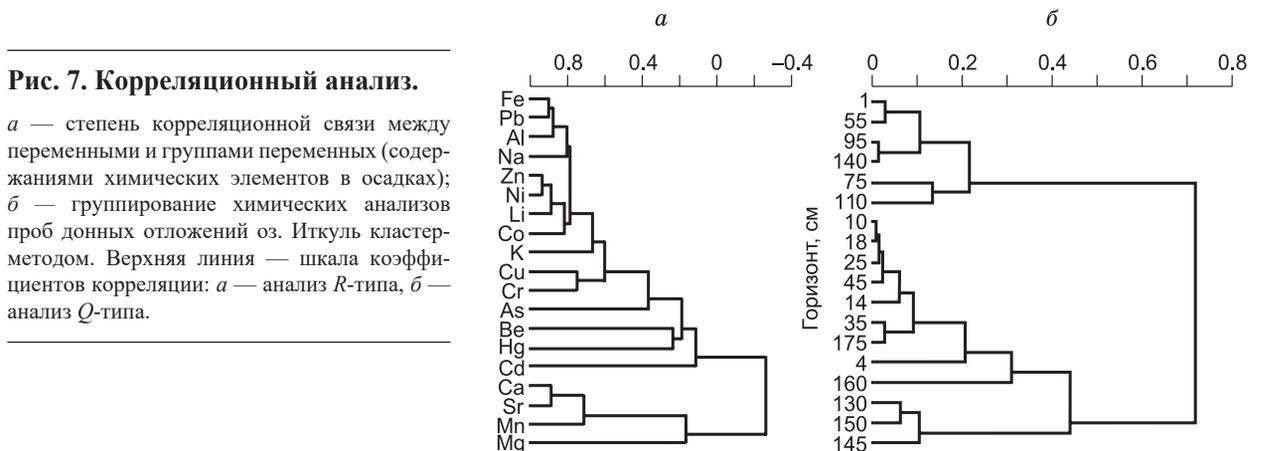
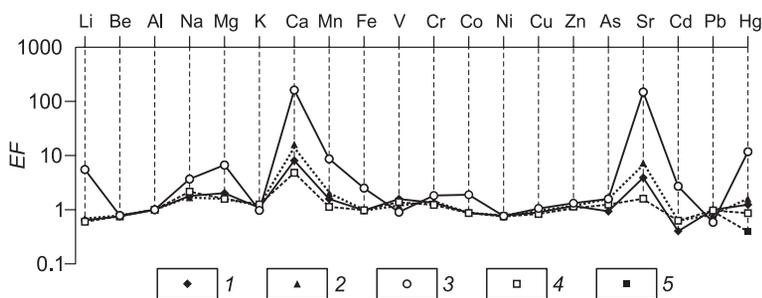


Рис. 7. Корреляционный анализ.

*a* — степень корреляционной связи между переменными и группами переменных (содержаниями химических элементов в осадках); *б* — группирование химических анализов проб донных отложений оз. Иткуль кластер-методом. Верхняя линия — шкала коэффициентов корреляции: *a* — анализ R-типа, *б* — анализ Q-типа.



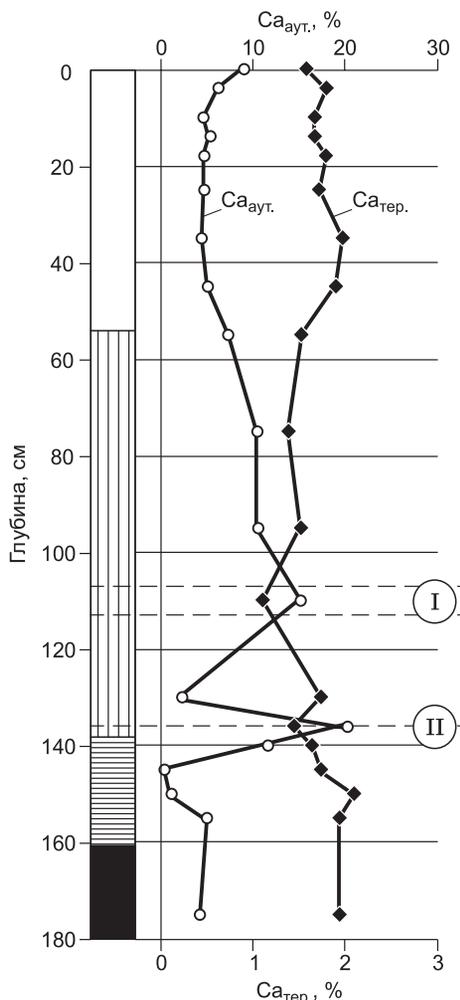
**Рис. 8. Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами отложений оз. Иткуль в интервалах:**

1 — 0—55 см, 2 — 55—136 см, 3 — 136—138 см (светлый прослой с остатками раковин), 4 — 138—162 см, 5 — 162—180 см. Нормирование проведено по Al и кларкам глинистых сланцев [Li, 1991].

**Источники Ca.** Рассчитано содержание аутигенного ( $Ca_{\text{аут.}}$ ) и терригенного кальция ( $Ca_{\text{тер.}}$ ) в донных отложениях оз. Иткуль (рис. 9). Аутигенный кальций в осадке имеет хемогенную (осаждение из озерной воды) и биогенную (раковины моллюсков) природу. Терригенный кальций имеет «смешанную» природу и представлен: 1) в составе карбонатов из водосборного бассейна озера; 2) в составе глинистых минералов осадка. Среднее содержание  $Ca_{\text{тер.}}$  по разрезу составляет 1.7 %, что согласуется с содержанием Ca (1.6 %) в глинистом сланце, по [Li, 1991]. Максимальное содержание 2.1 % установлено в нижней части отложений (150—160 см), минимальное 1.1 % в интервале 107—114 см. Среднее содержание  $Ca_{\text{аут.}}$  по разрезу составило 7 %. Минимум 0.1 % установлен в интервале 145—150 см. В этом интервале на начальном этапе формирования озера осадения карбонатов в оз. Иткуль не происходило и Ca поступал из терригенных источников. Увеличенное содержание  $Ca_{\text{аут.}}$  11.7 % наблюдается в средней части разреза, а максимальное значение 20.5 % установлено в интервале 136—138 см. На глубине 130 см установлено резкое снижение  $Ca_{\text{аут.}}$  до 1.7 % на фоне роста  $Ca_{\text{тер.}}$  до 2.0 %. Для верхней трети разреза характерно сниженное содержание  $Ca_{\text{аут.}}$  около 5 %, а в приповерхностных отложениях наблюдается повышение до почти 10 %.

**Радиоактивность.** Данные по радиоактивности верхних слоев осадка показали аномальное уменьшение содержания  $^{210}\text{Pb}$  к верхним интервалам отложений и в целом довольно низкие значения  $^{210}\text{Pb}$  на уровне 26.6—20.5 Бк/кг (табл. 6). Распределение  $^{238}\text{U}$  равномерное и находится на уровне 2.8—2.3 г/т. Содержание  $^{226}\text{Ra}$  составляет 30.5—22.7 Бк/кг и уменьшается к верхним интервалам осадка. Стоит отметить, что значения  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в осадке оз. Иткуль на порядок выше, чем в исследованном нами ранее сапропелевом оз. Минзелинское [Мальцев и др., 20146]. По-видимому, это связано с вещественным составом осадка оз. Иткуль, содержащим большое количество глинистых минералов на фоне низких значений органического вещества. Содержание  $^{137}\text{Cs}$  в осадке оз. Иткуль ниже предела обнаружения.

**Формы нахождения элементов.** В минеральном осадке оз. Иткуль для литофильных элементов Al, K и Na основной формой нахождения является остаточная форма, представленная кварцем, полевыми шпатами, плагиоклазом, амфиболом, каолинитом, слюдами (рис. 10). Для железа выявлена форма нахождения, связанная с ОВ и сульфидами, но так как содержание ОВ в осадке невелико ( $C_{\text{орг}} = 4\text{—}9\%$ ), то можно сделать вывод, что железо преимущественно входит в состав пирита, присутствие которого установлено методами рентгенофазового анализа (см. рис. 4) и СЭМ (см. рис. 5). В интервале 95—100 см установлено незначительное количество форм железа, связанное с карбонатами. Для Ca и Sr основной является карбонатная форма, а в интервале 135—140 см сильно возрастает доля формы, связанной с оксидами и гидроксидами. Для Mg наблюдается существенное разнообразие форм, среди которых доля карбонатной формы низкая, а доля остаточной формы, на-



**Рис. 9. Распределение кальция по колонке донных отложений оз. Иткуль.**

$Ca_{\text{аут.}}$  — аутигенный кальций (хемогенный и биогенный),  $Ca_{\text{тер.}}$  — терригенный кальций. Усл. обозн. см. на рис. 2.

Таблица 6. Радиоактивность верхней (0—20 см) части отложений оз. Иткуль

Глубина, см	<sup>238</sup> U, г/т	<sup>238</sup> U	<sup>210</sup> Pb	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th, г/т	<sup>232</sup> Th	<sup>137</sup> Cs	<sup>40</sup> K
		Бк/кг				Бк/кг		
2	2.3	28.4	20.5	22.7	6.5	26.3	0.1	359
4	2.4	30.3	25.9	31.7	7.1	29.0	0.0	377
20	2.8	34.7	26.6	30.5	7.7	31.4	0.0	407

Примечание. Радиоактивность определена на низкофоновом гамма-спектрометре с колодезным коаксиальным детектором HPGe (аналитик к.г.-м.н. М.С. Мельгунов).

оборот, намного выше, что объясняется глинистым составом донных отложений. В интервале 95—100 см установлено небольшое увеличение карбонатной формы Mg. Интервал 135—140 см характеризуется самыми высокими (в пересчете на валовые содержания Mg) по разрезу значениями карбонатной формы Mg. Для Mn основной является форма, связанная с карбонатами, однако по методике ступенчатого выщелачивания на карбонатной стадии частично растворяются оксиды и гидроксиды Mn, поэтому в эту форму могут также входить и окисленные соединения Mn.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Минералого-геохимические индикаторы в реконструкции развития озера.** Озеро Иткуль образовалось в среднем голоцене 7.8 <sup>14</sup>C тыс. л.н. (8.8 тыс. календарных лет) под влиянием быстрого и резкого изменения климата — в этот период времени на смену холодным и сухим условиям пришли теплые и влажные [Общие закономерности..., 1986]. На месте лессовидных суглинков после схода ледника началось формирование озера.

I. На начальных этапах формирования водоема (см. рис. 6) около 7.8—7.0 <sup>14</sup>C тыс. л.н. в интервале 162—145 см шло активное накопление силикатного материала (кварц, КПШ, слюда, хлорит, каолинит) в донных отложениях озера. Здесь же отмечаются самые высокие по всему разрезу содержания SiO<sub>2</sub> (57), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14) и K<sub>2</sub>O (3 мас. %), поступающие в водоем преимущественно в составе терригенных продуктов разрушения четвертичных покровных отложений. Все это свидетельствует о высоком стоянии озерных вод и активном терригенном сносе с водосборных площадей в озеро. В условиях высокого уровня озерных вод и малой минерализации отмечается низкая интенсивность осаждения карбонатов, которые представляют собой кальциты (с минимальной примесью Mg). Отсутствие Mg-кальцитов в этом самом нижнем интервале донных отложений может быть связано с диагенетическими преобразованиями карбонатов, при которых Mg-кальцит переходит в более стабильный низкомагнезиальный

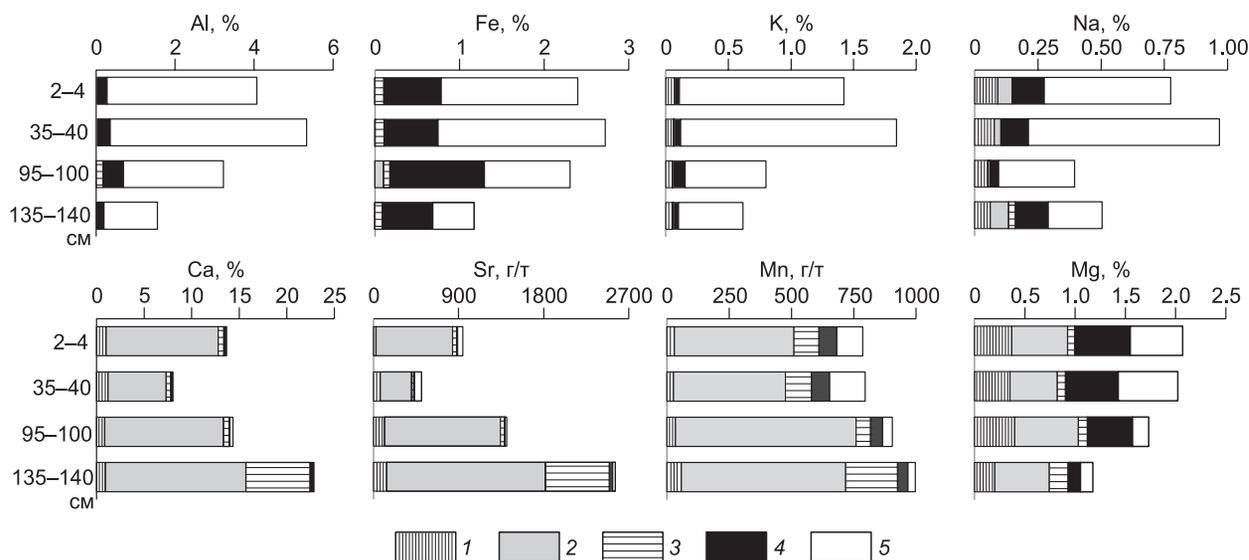


Рис. 10. Формы нахождения элементов в разных интервалах донных отложений оз. Иткуль:

1 — обменная; 2 — связанная с карбонатами (для Mn частично могут входить оксиды и гидроксиды); 3 — связанная с оксидами и гидроксидами, 4 — связанная с ОВ и сульфидами, 5 — остаточная (твердая).

кальцит. Однако наиболее вероятно, что изменение магниальности кальцита отражает изменения увлажненности климата и обводненности водоема. Низкомагниальный кальцит осаждается в условиях умеренной насыщенности карбонатами и умеренной минерализации озерных вод [Нечипоренко, Бондаренко, 1988]. Именно на стадии формирования водоема (162—145 см) в момент высокого уровня воды и низкой минерализации отмечено отсутствие магниальных кальцитов и в целом более низкие содержания карбонатов.

II. На стадии обмеления водоема (145—130 см) около 7.0 <sup>14</sup>C тыс. л.н., характеризующегося значительным развитием биоты (моллюсков), происходило максимальное увеличение содержания в осадке магниальных кальцитов и арагонита на фоне роста значений  $C_{орг}$  до 7.1 %. Интервал 136—138 см характеризуется максимальным обмелением водоема за всю историю его развития. Это подтверждается самыми высокими по разрезу содержаниями карбонатов и преобладанием в карбонатном ряду арагонита над кальцитами, а Mg-кальцита над  $CaCO_3$ . Наличие следов гипса в данном интервале свидетельствует о сильном обмелении водоема и увеличении солености озера. При насыщении воды по NaCl на начальной стадии галогенеза становится возможным осаждение гипса. Самые высокие содержания по разрезу Sr также являются отражением сильного обмеления озера. В интервале 136—138 см падение концентраций Mg менее значительно, чем Al, K, Na и Fe, на фоне резкого роста Ca, что свидетельствует об активных процессах осаждения магниальных кальцитов в мелководную стадию водоема, когда в состав образующихся хемогенных карбонатов, преимущественно Mg- $CaCO_3$ , входила большая часть валового Mg. Это подтверждают и данные по формам нахождения Mg, которые показывают, что доля карбонатной формы Mg в этом интервале самая высокая по разрезу. Самое активное осаждение карбонатов в интервале 136—138 см подтверждается максимальным ростом  $Ca_{аут.}$ , а также самыми высокими содержаниями валового Ca.

Далее и до современности (интервал 130—0 см) наметился тренд на медленное, ступенчатое повышение уровня озера и его опреснение, которое сопровождалось небольшими колебаниями — то обмелением, то обводнением водоема.

III. После обмеления водоема около 7 тыс. л.н. отмечается быстрое повышение уровня воды в озере 7.0—5.5 <sup>14</sup>C тыс. л.н. (130—125 см). Этот интервал характеризуется снижением содержания карбонатов. Резкое падение содержания Ca и Sr в интервале 130—120 см на фоне роста концентраций Al и Fe является показателем подъема уровня воды в оз. Иткуль. Увеличение уровня воды в интервале 130—125 см подтверждают более высокие концентрации элементов «группы Al», что отражает больший терригенный снос. Резкое снижение  $Ca_{аут.}$  до 1.7 % на фоне роста  $Ca_{тер.}$  до 2.0 % на глубине 130 см хорошо подтверждает повышение уровня озерных вод.

IV. Около 5.5—2.8 <sup>14</sup>C тыс. л.н. произошло понижение уровня озерных вод (125—55 см), что явилось следствием испарения озерных вод и снижением притока, которое привело к увеличению минерализации. Таким образом, сложились благоприятные условия для осаждения карбонатов, что отразилось в росте значений Ca в осадке. Стоит отметить, что интервал осадка 120—100 см (5.5—4.3 <sup>14</sup>C тыс. л.н.) характеризуется максимальным обмелением водоема за период 5.5—2.8 <sup>14</sup>C тыс. л.н. Увеличение содержания в осадке Ca, Sr и уменьшения Mg, Al в интервале 120—55 см может свидетельствовать об изменении условий внутри водоема (минерализации, карбонатной щелочности, величины pH, температуры) и, как следствие, более активном хемогенном осаждении карбонатов кальция из воды (с низким содержанием Mg). Согласно [Юдович и др., 1980], повышение минерализации воды приводило к накоплению в ней Sr, и хемогенные карбонаты обогащались Sr, что подтверждается существенным обогащением этого горизонта Sr в сравнении с нижележащими интервалами. При этом количественное содержание магниальных кальцитов в осадке ниже, чем в предыдущую стадию обмеления (140—130 см). Это свидетельствует о меньшем обмелении водоема, чем в интервале 136—138 см. Интервал 120—100 см характеризуется максимальным для этой стадии понижением уровня воды и увеличением минерализации: отмечается преобладание Mg- $CaCO_3$  над  $CaCO_3$  и резкий рост содержания карбонатов, а также полным отсутствием арагонита. Отмечается существенное падение значений Al и Fe на фоне выдержанных значений Mg и резкого роста содержания Ca и OB (см. рис. 2). В целом в интервале 120—55 см с увеличением Ca не происходит увеличения Mg (наблюдается даже падение его концентраций, несмотря на рост магниальности кальцитов с глубиной), так как доля магния в карбонатах здесь незначительна и основная часть Mg приходится на глинистые минералы.

V. Увеличение уровня воды и уменьшение ее минерализации (интервал 55—0 см, 2.8—0 <sup>14</sup>C тыс. л.н.) привело к резкому сокращению карбонатообразования (как следствие — падение Ca в осадке) на фоне интенсивного поступления терригенной компоненты, представленной  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . На данном этапе обводнения водоема происходило падение содержания в осадке Ca и карбонатов, которые характеризовались существенным уменьшением доли Mg- $CaCO_3$  и полным отсутствием арагонита. Увеличился терригенный снос, что подтверждается резким ростом содержания Al, Fe, Mg, Na (см. рис. 6, табл. 5), а также ростом  $Ca_{тер.}$  в сравнении с нижележащими интервалами осадка.

Состав осадков, сформировавшихся на современном этапе развития озера (10—0 см, примерно последние 100 лет), свидетельствует о повышении солёности вод и росте концентрации Ca и Sr в осадке, а также незначительном увеличении Mg-CaCO<sub>3</sub>. Следовательно, наблюдается тренд на очередное обмеление водоема.

Установлено изменение вниз по разрезу донных отложений отношений Mg/Ca и Sr/Ca (см. рис. 6), которые зависят от отношений Mg/Ca и Sr/Ca в озерной воде [Скляр и др., 2010; Солотчина и др., 2012]. Увеличение отношения Sr/Ca, которое является показателем солёности водоема [Ricketts et al., 2001; Schwarz et al., 2017], в средних интервалах осадка (100—55 см) и особенно в интервале 138—136 см свидетельствует о максимальной солёности озерных вод в эти периоды. Наблюдается положительный тренд Sr/Ca и в самых верхних интервалах осадка (10—0 см), который указывает на увеличение солёности озера в современный период. Увеличение Mg/Ca, которое определяет тип осаждающихся карбонатов, вниз по разрезу не наблюдается (55—110 см), несмотря на наличие здесь магниезальных кальцитов. По-видимому, это связано с незначительной степенью магниезальности кальцитов в этом интервале.

**Особенности геохимии Sr и Mn в карбонатных осадках.** Данные по формам нахождения Sr и Mn показали доминирование для этих элементов формы, связанной с карбонатами. Вхождение Sr и Mn в состав карбонатов хорошо описано в литературе [Mitterer, 1972; Юдович и др., 1980; Ambatsian et al., 1997; Юдович, Кетрис, 2011; Кузнецов, 2013; и др.] и объясняется различными факторами, в частности, близостью ионных радиусов для Ca и Sr и окислительно-восстановительным потенциалом среды для Mn.

Миграционные характеристики Sr в зоне гипергенеза определяются его сходством с Ca — у них довольно близкие ионные радиусы, вследствие этого, в кальцитах часто происходит изоструктурное замещение кальция стронцием [Юдович, Кетрис, 2011]. В осадке оз. Иткуль это подтверждается положительной корреляцией распределения Ca и Sr (рис. 11). Максимальное содержание Sr (0.38 %) соответствует интервалу 136—138 см, для которого, по данным рентгенофазового анализа, арагонит существенно доминирует над кальцитом. Такое обогащение арагонита стронцием в оз. Иткуль объясняется тем, что в кристаллической решетке ионы Sr<sup>2+</sup> преимущественно занимают позиции с восьмерной координацией, поэтому арагонит, обладающий ромбической сингонией, в отличие от тригональных кальцитов, особенно обогащен стронцием [Юдович, Кетрис, 2011; Кузнецов, 2013]. Резкое увеличение в осадке Sr (выше кларка) в интервалах 55—110 и 136—138 см совпадает с появлением арагонита в донных отложениях по данным рентгеноструктурного анализа (см. рис. 4, 6). Поэтому можно предположить, что основным источником повышенных концентраций Sr в осадке является именно арагонит.

Арагонит в осадке оз. Иткуль может иметь два источника — хемогенный и биогенный (раковины моллюсков). Изученные нами раковины моллюсков из нижних интервалов осадка оз. Иткуль состояли преимущественно из арагонита (см. рис. 4, е), в отличие от морских видов, для которых характерен кальцитовый состав раковин [Hallam, Price, 1968; Kennedy et al., 1969; Юдович и др., 1980; Демина, Оськина, 2012]. Помимо арагонита в составе раковин установлена незначительная примесь Mg-кальцита. Данные по геохимии показали (см. табл. 5), что раковины исследованных моллюсков содержат 0.14 % Sr (выше кларка в 4 раза), 0.22 % Mg и незначительное количество Mn (67 г/т). На первый взгляд раковины моллюсков могут объяснять происхождение в осадке оз. Иткуль арагонита и, как следствие, обогащение донных отложений Sr. Однако интервалы, в которых обнаружены обломки раковин (145—160 см), не совпадают с прослоями осадка, где методом рентгеноструктурного анализа был установлен арагонит (80—100 и 136—138 см). Поэтому присутствие арагонита в интервале 80—100 см и особенно сильное обогащение арагонитом интервала 136—138 см находит только одно объяснение: оно связано с хемогенным осаждением арагонита из озерной воды в условиях значительного обмеления водоема и повышенной солёности.

Химическое осаждение арагонита не характерно для пресноводных водоемов гумидных зон [Холодов, 2006]. В поверхностных водах пресных озер арагонит метастабилен и чаще всего не выпадает в осадок, вместо него осаждаются кальцит разной степени магниезальности. Обычно арагонит образуется на больших глубинах (в морях и океанах), при больших давлениях и высоких температурах [Carbonates...

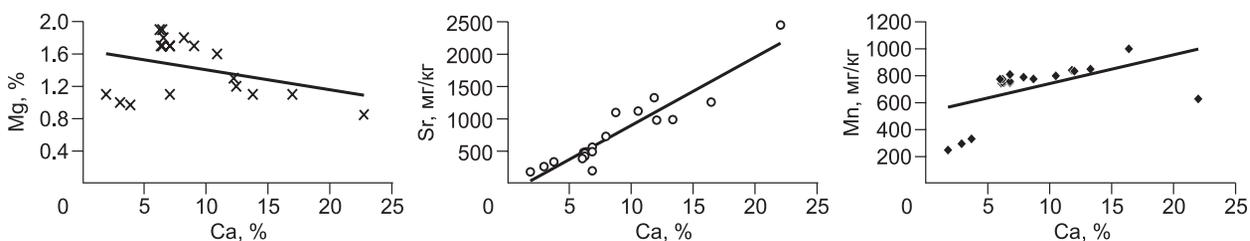


Рис. 11. Зависимость концентраций Mg, Sr и Mn от содержания Ca в отложениях оз. Иткуль.

1983]. Однако могут быть исключения. В ряде работ [Leeder, 1982; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Солотчина и др., 2013] показано, что в воде с повышенной концентрацией ионов магния (например, в соленых озерах) возможно осаждение арагонита на небольших глубинах. В таких условиях ионы  $Mg^{2+}$ , окруженные плотной гидратной оболочкой ( $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ) сильно сорбируются поверхностью кальцита [Bernier, 1975; Солотчина и др., 2013]. Равновесие кристалл—раствор определяется ионным обменом на поверхности кристалла, и если вся поверхность кальцита покрыта слоем сорбированного  $Mg$ , то кристалл  $CaCO_3$  ведет себя как кристалл магнезита [Carbonates..., 1983]. Поскольку по отношению к  $MgCO_3$  раствор не насыщен, то расти магнезит не может. Однако раствор должен освободиться от излишков карбоната кальция, поэтому возможен рост кристаллов арагонита. При этом адсорбция гидратированных ионов магния на поверхности арагонита в силу особенностей его ромбической структуры проявляется значительно слабее и мало влияет на скорость его кристаллизации [Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Солотчина и др., 2013]. Данный процесс (осаждение арагонита), по-видимому, и происходил в оз. Иткуль в интервале 136—138 см на этапе максимального обмеления водоема и увеличения его минерализации на фоне роста концентраций  $Mg^{2+}$ . Косвенным подтверждением высоких содержаний  $Mg^{2+}$  в воде в тот период могут являться самые высокие значения коэффициентов обогащения ( $EF$ ) для интервала 136—138 см и самое высокое по разрезу отношение  $Si/Ca$ , что свидетельствует о резком увеличении солёности водоема в этот период. В данном интервале также помимо арагонита установлено присутствие большого количества магнезимального кальцита.

Таким образом, увеличение солёности озерных вод и высокая концентрация  $Mg^{2+}$  могли привести к осаждению сначала магнезимального кальцита, а потом арагонита. При повышении минерализации озерных вод, вследствие обмеления водоема и повышения общей карбонатной щёлочности, осаждался  $Mg$ -кальцит, а затем в результате последующего обмеления и дальнейшего увеличения минерализации, которая приводила к метаморфизации воды (согласно механизму испарительного концентрирования), с увеличением доли ионов магния происходило осаждение арагонита. Э.П. Солотчиной с соавторами [2012, с. 1769] описана похожая схема осаждения сначала  $Mg$ -кальцита и только потом арагонита: «Последовательность осаждения карбонатов в соленых озерах, отражающая увеличение  $Mg/Ca$ -отношения в воде и её солёности, выглядит следующим образом: низко- $Mg$  кальцит—высоко- $Mg$  кальцит—арAGONIT—ДОЛОМИТ—МАГНЕЗИТ/ХАНТИТ [Last, 2002]».

Что касается  $Mn$ , то большое влияние на его вхождение в состав карбонатов оказывает окислительно-восстановительный потенциал среды, поскольку для замещения  $Ca$  марганец должен быть в двухвалентном состоянии. В сильноокислительной обстановке, такой как озерная вода или верхние окисленные интервалы осадка, ионы  $Mn$  (находящиеся преимущественно в форме  $Mn^{4+}$ ) не могут входить в состав карбонатной фазы осадка. Только по мере нарастания изоляции осадка от взаимодействия с поверхностным кислородом происходит постепенное смещение окислительно-восстановительного потенциала в сторону восстановительных условий, что сопровождается обогащением карбонатов марганцем [Ambatsian et al., 1997; Кузнецов, 2013]. Однако для оз. Иткуль уже в первых 10 см осадка наблюдаются восстановительные условия среды ( $Eh = -171$  мВ), в которых на начальных стадиях карбонатообразования часть реакционноспособного (подвижного)  $Mn$  может входить в состав карбонатов, образующихся на границе раздела фаз вода—осадок. Стоит отметить, что щелочные воды (рН 9.1) оз. Иткуль не благоприятны для миграции большинства металлов, которые могут осаждаться уже на стадии седиментогенеза в форме плохо растворимых карбонатов, согласно [Перельман, 1982]. Данные по химическому составу поровых вод карбонатного осадка оз. Большие Торки [Мальцев и др., 2014б] показали, что основной формой (до 90 %) марганца в верхних интервалах является  $Mn(II)$ , поэтому  $Mn$  вполне может замещать  $Ca$  в карбонатах как на стадии седиментогенеза, так и на ранней стадии диагенеза. Это согласуется со строгой линейной зависимостью между содержаниями марганца и кальция (см. рис. 11). Собственных минералов марганца в осадках методами рентгенофазового анализа не обнаружено (см. рис. 4). Метод электронного парамагнитного резонанса подтверждает, что в карбонатах оз. Иткуль содержится от 189 до 422 мг/кг  $Mn$ , что составляет 23—55 % его валового содержания в осадках (табл. 7). Стоит отметить, что горизонты осадка, в которых встречается арагонит (136—138 см) в целом характеризуются меньшим валовым содержанием марганца в сравнении с «кальцитовыми» участками осадка (см. табл. 5). Вероятно, это связано с тем, что марганец не включается в кристаллическую структуру арагонита, что подтверждают и литературные данные [Юдович, Кетрис, 2011, 2014]. Анализ раковин моллюсков, которые сложены арагонитом, также показал, что содержание марганца в них на порядок ниже (67 г/т) по сравнению с валовым составом осадка (710 г/т). Данные СЭМ также подтвердили, что раковины моллюсков и остракод не содержат в своем составе  $Mn$ .

**Геохимия  $Pb$  и  $^{210}Pb$ .** В озере Иткуль не выявлено увеличения валового  $Pb$  и  $^{210}Pb$  в верхних интервалах осадка, характеризующего антропогенную нагрузку на окружающую среду за последние 100 лет. Это находит только одно объяснение: поступающий из атмосферы техногенный свинец в воде оз. Иткуль с высоким значением рН (9.1) переходит в растворенную бикарбонатную форму  $Pb(HCO_3)_2$

Таблица 7. Содержание Mn в карбонатах из разных интервалов отложений оз. Иткуль

Интервал, см	Содержание Mn в CaCO <sub>3</sub> , мг/кг	Валовые значения Mn, мг/кг	% Mn в CaCO <sub>3</sub> от общего Mn	Карбонаты, %	Отношения минеральных фаз Ca
2—4	256	799	32.0	29.4	CaCO <sub>3</sub> > Mg-K
35—40	422	774	54.5	20.7	CaCO <sub>3</sub> > Mg-K
95—100	189	834	22.7	37.6	CaCO <sub>3</sub> > Ap > Mg-K
135—140	251	628	39.9	55.3	Ap > Mg-K > CaCO <sub>3</sub>

Примечание. Mg-K — магнезиальный кальцит, Ap — арагонит. Содержание Mn в карбонатах получены методом электронного парамагнитного резонанса (аналитик к.ф.-м.н. Д.В. Стась). Валовые значения Mn получены методом атомно-абсорбционной спектрометрии (аналитики В.Н. Ильина, Н.В. Андросова). Минеральные фазы Ca получены методом рентгеноструктурного анализа (аналитик Л.В. Мирошниченко).

и не накапливается в осадке. А наблюдаемое увеличение (хотя должна наблюдаться противоположная картина — уменьшение содержаний в связи с распадом <sup>210</sup>Pb) содержания <sup>210</sup>Pb вниз по разрезу донных отложений (см. табл. 6), по-видимому, связано с изменением значений pH. Падение значений pH в осадке с 9.1 до 8.2 (в сравнении с озерной водой) снижает подвижность Pb в более глубоких интервалах, и, как следствие, он менее активно выщелачивается из твердой фазы в поровую воду вниз по разрезу. Поэтому происходит незначительное накопление Pb в более глубоких горизонтах донных отложений.

Можно сделать вывод, что большая часть свинца, накапливающегося в осадке оз. Иткуль, — это терригенный (малоподвижный) свинец, который поступает в озеро механическим путем с глинистыми частицами, что подтверждается сходством в распределении валового Pb с Al, K, Fe (см. табл. 5), тогда как <sup>210</sup>Pb, поступающий в озеро из атмосферы вследствие антропогенного загрязнения, не накапливается в осадке и переходит в растворенную бикарбонатную форму. Данное явление требует дальнейшего, более детального исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Донные отложения оз. Иткуль характеризуются неоднородным вещественным составом, различиями в распределении по разрезу Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Sr, Mn, Cu, Zn, Pb, карбонатов, а также разной степенью магнезиальности кальцитов, что связано, прежде всего, как с изменениями условий озерного седиментогенеза, так и с повышением или понижением уровня озера. На этапах обмеления водоема складывались благоприятные условия для осаждения карбонатов, что привело к росту в осадке концентраций Ca, Sr, Mn, а на этапах повышения уровня воды усиливался терригенный снос с водосборного бассейна озера, что обуславливало рост в осадке Si, Al, Fe, Na, K.

2. Осадочная толща донных отложений сформировалась в озере в среднем голоцене за период в 7.8 тыс. радиоуглеродных или 8.8 тыс. календарных лет. Озеро Иткуль проходило следующие этапы развития: 1) начало осадконакопления 7.8—7.0 <sup>14</sup>C тыс. л.н.; 2) экстремальное обмеление с возможным полным пересыханием водоема около 7.0—5.5 тыс. л.н.; 3) повышение уровня воды около 5.5—4.3 тыс. л.н.; 4) повторное обмеление водоема 4.3—2.8 тыс. л.н.; 5) последующее обводнение 2.8—0 тыс. л.н. с трендом на обмеление в настоящее время. Стадии сильного обмеления водоема характеризуются повышением магнезиальности кальцитов и присутствием в осадке арагонита.

3. На этапе максимального обмеления водоема около 7 тыс. л.н. складывались благоприятные условия для осаждения арагонита. Увеличение солености озерных вод и высокая концентрация Mg<sup>2+</sup> приводили к активному осаждению арагонита и магнезиального кальцита. В условиях повышения минерализации озерных вод и общей карбонатной щелочности сначала осаждался Mg-кальцит, а затем в результате последующего обмеления и дальнейшего увеличения минерализации, которая приводила к метаморфизации воды с увеличением доли Mg<sup>2+</sup>, происходило осаждение арагонита.

4. Карбонатные отложения оз. Иткуль характеризуются существенным обогащением Sr. Исследования показали, что Sr в осадке присутствует в основном в карбонатной форме. Степень обогащения осадков Sr зависит от типа карбонатов. Самые высокие значения Sr (на порядок выше кларковых) установлены в интервале осадка с преобладанием арагонита над CaCO<sub>3</sub> и Mg-CaCO<sub>3</sub>, так как арагонит существенно богаче Sr, чем кальциты и особенно Mg-кальцит. Интервал 145—150 см с самым низким содержанием кальцита характеризуется минимальными содержаниями Sr.

5. В карбонатных отложениях оз. Иткуль геохимия Mn, в первую очередь, определяется распределением по разрезу CaCO<sub>3</sub> — участки с высоким содержанием карбонатов характеризуются более высокими концентрациями Mn. В таких высокоизвестковистых осадках Mn не образует собственных минералов и частично в виде изоморфной примеси входит в состав седиментационных карбонатов, осаждающихся хемогенным путем из озерных вод. Это подтверждают данные сканирующей электрон-

ной микроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). По данным ЭПР, в состав карбонатов входит в среднем 37.5 % марганца, а интервалы донных отложений, богатые арагонитом, характеризуются меньшим содержанием Mn в составе карбонатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-05-00403А, 19-29-05085 мк и государственного задания № 0330-2016-0011.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Алекин О.А.** Основы гидрохимии. Л., Гидрометеиздат, 1970, 444 с.

**Алекин О.А., Моричева Н.П.** Расчет характеристик карбонатного равновесия // Современные методы анализа природных вод. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 158—171.

**Биогеохимия океана** / Под ред. А.С. Мониной, А.П. Лисицына. М., Наука, 1983, 368 с.

**Волков И.А., Волкова В.С., Задкова И.И.** Покровные лессовидные отложения и палеогеография юго-запада Западной Сибири в плиоцен-четвертичное время. Новосибирск, Наука, 1969, 331 с.

**Воробьева Л.А.** Химический анализ почв. М., Изд-во Моск. ун-та, 1998, 272 с.

**Горная энциклопедия** / Ред. Е.А. Козловский. Т. 1, М., Сов. энциклопедия, 1984, 560 с.

**Демина Л.Л., Оськина Н.С.** Роль карбонатной биоминерализации в геохимии микроэлементов на ранних стадиях океанского осадкообразования // Ленинградская школа литологии. Т. II. СПб., СПбГУ, 2012, с. 14—15.

**Замана Л.В.** Формирование и трансформация химического состава вод минеральных озер (на примере Забайкалья) // ДАН, 2009, т. 428, № 3, с. 382—385.

**Зарубина Е.Ю.** Первичная продукция макрофитов трех разнотипных сапропелевых озер юга Западной Сибири (в пределах Новосибирской области) в 2012 году // Мир науки, культуры и образования, 2013, №5 (42), с. 441—444.

**Кузнецов А.Б.** Эволюция изотопного состава стронция в протерозойском океане: Автореф. дис.... д.г.-м.н. СПб., ИГД РАН, 2013, 54 с.

**Лукашев К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л., Хомич А.А., Генералова В.А.** Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск, Наука и техника, 1971, 284 с.

**Лукашин В.Н.** Геохимия микроэлементов в процессах осадкообразования в Индийском океане. М., Наука, 1981, 183 с.

**Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Меленевский В.Н., Лазарева Е.В., Кривоногов С.К.** Диагенетическое преобразование органоминеральных сапропелей озера Большие Тороки (Западная Сибирь) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири, 2014а, № 3 (19), с. 65—76.

**Мальцев А.Е., Леонова Г.А., Бобров В.А., Кривоногов С.К.** Геохимические особенности голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское (Западная Сибирь) // Изв. Том. политех. ун-та, 2014б, т. 325, № 1, с. 83—93.

**Массовая концентрация** гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. РД 52.24.493-2006т, Ростов-на-Дону, 2006, 37 с.

**Методика** выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.96-97. Ростов-на-Дону, 2004, 19 с.

**Методика** выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в пробах природных и сточных вод турбидиметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2.159-2000. М., 2005, 11 с.

**Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П.** Условия формирования морских карбонатов. М., Наука, 1988, 132 с.

**Общие закономерности** возникновения и развития озер. Методы изучения истории озер. (Серия: История озер СССР). Л., Наука, 1986, 254 с.

**Органоминеральное сырье** сельскохозяйственного назначения Новосибирской области. Новосибирск, РИО ППО «Печать», 1990, 169 с.

**Перельман А.И.** Геохимия природных вод. М., Наука, 1982, 154 с.

**Перельман А.И.** Геохимия. М., Высшая школа, 1989, 528 с.

**Руководство** по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л., Гидрометеиздат, 1983, 239 с.

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

- Солотчина Э.П.** Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 234 с.
- Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н., Прокопенко А.А., Солотчин П.А.** Минералогия карбонатов в осадках озера Хубсугул: водный баланс и палеоклиматические обстановки // ДАН, 2008, т. 419, № 3, с. 387—392.
- Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Солотчин П.А., Вологина Е.Г., Столповская В.Н., Склярова О.А., Ухова Н.Н.** Реконструкция климата голоцена на основе карбонатной осадочной летописи малого соленого озера Верхнее Белое (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (12), с. 1756—1775.
- Солотчина Э.П., Солотчин П.А., Скляров Е.В.** Хемогенные карбонаты голоценовых осадков малых соленых озер аридных зон // Осадочные бассейны, седиментационные и постседиментационные процессы в геологической истории. Материалы VII Всероссийского литологического совещания. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2013, с. 132—136.
- Сысо А.И.** Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2007, 277 с.
- Федотов П.С., Спиваков Б.Я.** Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Успехи химии, 2008, т. 77, № 7, с. 690—703.
- Холодов В.Н.** Геохимия осадочного процесса. М., ГЕОС, 2006, 608 с.
- Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1998, 366 с.
- Юдович Я.Э.** Геохимия осадочных пород (избранные главы) Сыктывкар, Сыктывкарский гос. университет, 2007, 257 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар, Геопринт, 2011, 742 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П.** Геохимия марганца. Сыктывкар, Геопринт, 2014, 540 с.
- Юдович Я.Э., Майдль Т.В., Иванова Т.И.** Геохимия стронция в карбонатных отложениях. Л., Наука, 1980, 152 с.
- Ambatsian P., Fernex F., Bernat M., Parron C., Lecolle J.** High metal inputs to closed seas: the New Caledonian lagoon // J. Geochem. Explor., 1997, v. 59, № 1, p. 59—74.
- Berner R.A.** The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water // Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, № 4, p. 489—494.
- Carbonates: mineralogy and chemistry** / Ed. R.J. Reeder. Washington, D.C., Mineral. Soc. Amer., 1983, 399 p.
- Hallam A., Price N.B.** Further notes on the strontium contents of unaltered fossil cephalopod shells // Geol. Mag., 1968, v. 105, № 1, p. 52—55.
- Kennedy W.J., Taylor J.D., Hall A.** Environmental and biological controls on bivalve shell mineralogy // Biol. Rev., 1969, v. 4, № 4, p. 499—530.
- Klemt E., Kaminski S., Miller R., Zibold G., Astner M., Burger M., Schmid E.** Normierung von Extraktionsexperimenten zur Bestimmung der Bindung von Radiocaesium an Sedimente des Luganersees // Umweltradioaktivität und Strahlendosen in der Schweiz. Bundesamt für Gesundheit, 2000, p. 1—5.
- Last W.M.** Geolimnology of salt lakes // Geosci. J., 2002, v. 6, № 4, p. 347—369.
- Leeder M.R.** Sedimentology: process and product. Springer, 1982, 364 p.
- Li Y.-H.** Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis // Geochim. Cosmochim. Acta, 1991, v. 55, p. 3223—3240.
- Mitterer R.M.** Biogeochemistry of aragonite mud and oolites // Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, № 12, p. 1407—1422.
- Ricketts R.D., Johnson T.C., Brown E.T., Rassmussen K.A., Romanovsky V.V.** The Holocene paleolimnology of Lake Issyk-Kul, Kyrgyzstan: trace element and stable isotope composition of ostracodes // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 2001, v. 176, p. 207—227.
- Schwarz A., Turner F., Lauterbach S., Plessen B., Krahn K.J., Glodniok S., Mischke S., Stebich M., Witt R., Mingram J., Schwab A.** Mid- to late Holocene climate-driven regime shifts inferred from diatom, ostracod and stable isotope records from Lake Son Kol (Central Tian Shan, Kyrgyzstan) // Quat. Sci. Rev., 2017, v. 177, p. 340—356.
- Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers J.D.** Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // Earth Planet. Sci. Lett., 1966, v. 145, p. 1—7.
- Wedepohl K.H.** The composition of the continental crust // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, № 7, p. 1217—1232.