

РЕКОНСТРУКЦИЯ ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА РАСТВОРОВ ПО ДАННЫМ  
ОСАДОЧНОЙ ЛЕТОПИСИ СОЛЕННЫХ ОЗЕР ПРИОЛЬХОНЬЯ

О.Л. Гаськова, Э.П. Солотчина, О.А. Складорова\*

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

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

На основании данных по химическому составу вод озер Приольхонья выполнен расчет недо/пересыщенности современных хлоридных растворов оз. Цаган-Тырм. Эти данные являются основой, на которой определяется состав взвеси и донных осадков. Термодинамический расчет растворимости карбонатов (обратная задача), обнаруженных в эвапоритовых осадках озера, позволил выявить основные закономерности эволюции состава древних рассолов и условия образования широкого ряда магнезиальных кальцитов. Подтверждено, что увеличение минерализации растворов приводит к осаждению высоко-Mg кальцитов, что наблюдается в донных осадках других озер в условиях аридизации климата и при снижении температуры.

*Соленые озера, магнезиальные кальциты, осадочная летопись, термодинамическая модель.*

RECONSTRUCTION OF SOLUTION CHEMISTRY EVOLUTION BASED  
ON THE SEDIMENTARY RECORD OF SALT LAKES IN THE OL'KHON REGION

O.L. Gas'kova, E.P. Solotchina, and O.A. Sklyarova

Using data on the chemical composition of lake waters in the Ol'khon region, we calculated the under- and oversaturation of modern chloride solutions of Lake Tsagan-Tyrm. These data are a basis for the determination of the composition of suspension and bottom sediments. The thermodynamically calculated solubility of carbonates (inverse problem) discovered in the evaporite lacustrine sediments gave an insight into the main regularities of the chemical evolution of ancient brines and the formation conditions of various magnesian calcites. The calculations confirmed that an increase in solution mineralization leads to the deposition of high-Mg calcites, which is also observed in the bottom sediments of other lakes under climate aridization and temperature decrease.

*Salt lakes, magnesian calcites, sedimentary record, thermodynamic model*

ВВЕДЕНИЕ

В результате комплексного изучения озер Приольхонья получены данные, позволяющие оценить физико-химические параметры (температуру, давление, Eh, pH) системы вода—порода, обуславливающие формирование вод и донных отложений определенного состава. В частности, для малого соленого оз. Цаган-Тырм с карбонатным типом седиментации и аномально высоким содержанием хлора в воде, помимо гидрохимических исследований современного состояния его водной толщи [Складорова и др., 2004], выполнены и детальные минералогические исследования эвапоритовых осадков [Солотчина и др., 2008; Складоров и др., 2010]. В рамках построения динамической физико-химической модели эволюции вод малых озер внутриконтинентальных областей для этого же озера были рассчитаны вариации и направленность изменения компонентного состава вод в случае отсутствия стока [Складорова, Чудненко, 2007]. Последними авторами убедительно показано, что со временем рост содержания ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  обгоняет соответственно рост  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  ионов, что и приводит к формированию единственного в Приольхонье хлоридно-натриевого озера. Расчет термодинамических равновесий позволяет выявить недо/пересыщенность современных хлоридных растворов по отношению к карбонатным минералам, следовательно, реконструировать состав взвеси и донных осадков, и определить состав древних рассолов, в равновесии с которым в донных осадках накапливаются магнезиальные кальциты.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Озеро Цаган-Тырма расположено в центральной части Приольхонья (Западное Прибайкалье). Это соленое (минерализация 14.5 г/л), бессточное озеро овальной формы, со средней глубиной 1.8 м и площадью водного зеркала 0.08 км<sup>2</sup>. Бассейн водосбора небольшой, сложен в основном гнейсами. Питание озера происходит главным образом за счет подземных вод, при этом поступление солей с грунтовыми водами достигает 96 % [Склярова и др., 2004]. Влияние атмосферных осадков на солевой баланс озера невелико в связи с их незначительным количеством (менее 250 мм/год) и низкой минерализацией (менее 0.012 г/л).

Гидрохимические исследования показали, что вода озера по химическому составу в настоящий момент относится к хлоридно-сульфатному натриевому типу с pH = 8.6, карбонатной щелочностью  $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- = 1078$  мг/л. Ионный состав следующий (мг/л): Cl<sup>-</sup> (4500), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (4000), Na<sup>+</sup> (3750), Mg<sup>2+</sup> (619), K<sup>+</sup> (545), Ca<sup>2+</sup> (41). Озеро Цаган-Тырма является гидрогеохимической аномалией Cl<sup>-</sup> в воде, а по мере удаления от него в разных направлениях доля хлора в озерных водах постепенно снижается. В целом же, оно отражает общую тенденцию озер Приольхонья, в которых с ростом минерализации уменьшается доля Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и увеличивается доля SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>. Разнообразие состава озерных вод Приольхонья связано с продолжительностью процессов метаморфизации подземных питающих вод, которая, в свою очередь, определяется тектоническими условиями [Склярова и др., 2002, 2004].

По данным рентгеновского дифракционного (XRD) и ИК-спектроскопического анализов более сотни образцов из эвапоритовой толщи оз. Цаган-Тырма, отобранных с шагом 1—2 см, в осадках существенно преобладают карбонатные минералы, содержание которых в большинстве образцов составляет 80—90 % от общего состава пробы. Лишь в верхней части разреза оно опускается до 40 %. В осадках оз. Цаган-Тырма карбонатные минералы представлены безводными тригональными магниезальными кальцитами, арагонитом, Са-доломитом и водным моногидрокальцитом CaCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Моногидрокальцит (до 5 %) обнаружен лишь в самом верхнем слое осадка (0—2 см). Постоянным компонентом осадков является биотит, присутствие которого связано с эоловым привносом с территории водосбора. Помимо биотита в образцах обнаруживаются кварц, полевые шпаты, амфибол, гипс, хлорит, гематит, галит, каолинит. В целом их содержание в большинстве случаев не превышает 3—5 %, в единичных случаях составляет 10—15 %. Последние пять минералов встречаются либо эпизодически, либо на отдельных интервалах.

## ИСХОДНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты в гетерофазной 12-компонентной системе H—O—C—Al—Si—Cl—S—Na—K—Ca—Mg—Fe проводились при 25 °C и общем давлении 1 атм с помощью пакета программ «HCh» (Hydro-Chemistry) с использованием банка термодинамической информации UNITHERM этого ПК [Шваров, 1999]. Банк исходной термодинамической информации был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов эвапоритов по данным [Уир, 1992] и моногидрокальцита [Robie et al., 1978] (табл. 1).

Корректность термодинамических расчетов в рассматриваемой многокомпонентной системе при высоких ионных силах (в твердой фазе может присутствовать NaCl) во многом определяется правильным выбором коэффициентов активности, поскольку отклонение от идеальности выражается именно через  $\gamma$ :

$$a_i = \gamma_i m_i, \quad (1)$$

где  $a_i$  — активность,  $\gamma_i$  — моляльный коэффициент активности,  $m_i$  — моляльная концентрация. Для концентрированных систем Хельгесон с соавторами [Helgeson, 1969; Helgeson et al., 1981] распространили модели расчета коэффициентов активности на широкий круг растворенных частиц и широкий диапазон температур и давлений. Усовершенствованное уравнение для оценки индивидуальных коэффициентов активности ионов в растворах выглядит следующим образом:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i^{\circ} \sqrt{I}} - \lg(1 + 0.018m^*) + [\omega_i b_{\text{NaCl}} + b_{\text{Na}^+\text{Cl}^-} - 0.19(|z_i| - 1)] \cdot I, \quad (2)$$

где  $\omega_i$  — абсолютный параметр Борна,  $b_{\text{NaCl}}$  — параметр сольватации,  $m^* = \sum m_i$ . Первый член уравнения (2) включает справочные параметры Дебая—Хюккеля  $A$ ,  $B$ ,  $a_i^{\circ}$ , заряд частицы  $z$  и ионную силу раствора  $I$ .

В программном комплексе HCh [Шваров, 1999] заложена возможность расчета коэффициентов активности по уравнению Дебая—Хюккеля (третье приближение) и по уравнению Хельгесона с соавторами (2) в растворах NaCl и KOH, которое и использовалось в настоящей работе [Helgeson et al., 1981].

В этом же комплексе «HCh» предусмотрена возможность моделирования состава водного раствора в равновесии с идеальными твердыми растворами минералов при заданных  $T$ - $P$  условиях и известных

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса ряда минералов (ккал/моль)

Название	Формула	$\Delta G_{f,298}^0$	Источник
Арагонит	$\text{CaCO}_3$	-269.551	UNITHERM
Кальцит	$\text{CaCO}_3$	-269.802	»
Магнезит	$\text{MgCO}_3$	-246.053	»
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-517.942	»
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-429.525	»
Галит	$\text{NaCl}$	-91.829	»
Бишофит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-505.448	[Уир, 1992]
Бледит	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-819.761	»
Буркеит	$\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$	-858.746	»
Карналлит	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-604.511	»
Эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-685.996	»
Глауберит	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	-620.597	»
Гексагидрит	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-628.981	»
Каинит	$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-555.868	»
Кизерит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-343.522	»
Лабильная соль	$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1037.71	»
Оксихлорид магнезия	$\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-610.022	»
Мирабилит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-871.633	»
Несквегонит	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-411.954	»
Пикромерит	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-945.664	»
Полигалит	$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1352.34	»
Сингенит	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-690.125	»
Тахгидрит	$\text{Mg}_2\text{CaCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-1194.39	»
Тенардит	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-303.559	»
Термонарит	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-307.381	»
Натрон (сода)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-819.275	»
Трона	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-569.01	»
Гептагидрат карбоната Na	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-648.74	»
Нахколит	$\text{NaHCO}_3$	-203.418	»
Моногидро-кальцит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-325.43	[Robie et al., 1978]

свободных энергиях Гиббса чистых фаз. Следует отметить, что подобные термодинамические расчеты учитывают и все химические взаимодействия в водном растворе, включая окисление/восстановление, комплексообразование и гидролиз. Если (как в нашем случае) известен состав раствора, то можно рассчитать состав равновесного с ним твердого раствора карбонатов. Однако результаты расчета равновесного состава по идеальной схеме не всегда точно соответствуют экспериментальным данным по растворимости фаз или минералогическому анализу. В этом случае необходимо вычислить энергию Гиббса для членов ряда, используя стандартные значения минералов, обнаруженных XRD (рентгеновская дифрактометрия) или другим методом физического анализа вещества. Нами было использовано уравнение (3) из работы Авченко с соавторами [2007].

$$G_k = \sum_{i=1}^n p_i (G_i^0 + RT \ln a_i^{ideal} + RT \ln \gamma_i), \quad (3)$$

где  $G_i^0$  — энергия Гиббса крайних членов ряда (чистых минералов),  $p_i$  — количество минерала в твердом растворе (мольная доля),  $a_i^{ideal}$  — активность минерала  $i$  при идеальном смешении,  $\gamma_i$  — коэффициент активности минерала  $i$ . Величина  $RT \ln \gamma_i$  — это избыточная парциальная свободная энергия Гиббса, отражающая степень отклонения данного компонента в реальном твердом растворе от идеального.

Коэффициенты активности в регулярном бинарном растворе, при условии  $W_{12} = W_{21} = W$ , рассчитываются следующим образом:

$$RT \ln \gamma_1 = (X_2)^2 W, \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (X_1)^2 W, \quad (5)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — соответственно мольные доли минералов, а  $W_{ij}$  — параметры парных взаимодействий минералов карбонатов. Если речь идет о твердом растворе магнезиального кальцита, состоящем из двух минералов:  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , то, например, при  $X_1 = 0.8$ ,  $X_2 = 0.2$  и  $W = 22$  кДж [Авченко и др., 2007]

$$RT \ln \gamma_1 = (0.2)^2 W, \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (0.8)^2 W. \quad (7)$$

Рассчитанные свободные энергии Гиббса членов ряда твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$  [Солотчина и др., 2008] для осадков оз. Цаган-Тырма приведены в табл. 2.

Программа и база данных Wateq4F [Ball, Nordstrom, 1991] применяются для расчета форм нахождения элементов в растворе и индексов насыщения (ИН) в случае известного валового состава растворов и измеренных Eh-pH характеристик. Как указано в руководстве для пользователей, рассчитанные значения lg ИН в интервале  $\pm 0.3$  ед. означают равновесное состояние раствора и твердой фазы, степень отклонения от этих значений определяет степень неравновесности. В частности, были проведены расчеты современного состава воды оз. Цаган-Тырма [Склярова и др., 2004].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 показаны индексы насыщения воды оз. Цаган-Тырм по отношению к равновесным с ними минералам при 4 и 25 °С. Данные химических анализов из работы [Склярова и др., 2004] были дополнены величинами содержания алюминия и железа: 22 и 11 мкг/л Al (фильтрованные) и 42 и 70 мкг/л Fe — нефильтрованные растворы соответственно. Пересчитывая химический состав озерных вод, отобранных по-разному, можно делать предположения о составе взвеси, а сравнение ИН вод при разных температурах позволяет судить о минералах во взвеси, которая возникает и растворяется в течение года или нескольких лет. Конечно, в каждом вопросе нужна разумная осторожность. Например, пересыщенность растворов по отношению к Fe-биотиту (см. рис. 1, а) не означает, что он будет присутствовать в осадках, однако величина пересыщенности указывает на то, что сложившиеся условия благоприятны для его равновесного существования.

На рис. 1, а видно, что указанные температурные условия приводят к чередующейся недо/пересыщенности вод по отношению к первичным минералам (Са-амфибол тремолит и Mg-хлорит). За их счет образуются каолинит, гидроксиды алюминия и железа ( $\log \text{ИН} > 0$ ), действительно обнаруженные в осадках. Интересно, что по отношению к кварцу воды, даже фильтрованные, недосыщены. Но при понижении температуры становится устойчивым аллофан — рентгеноаморфный минерал, представляющий собой тонкодисперсные продукты, возникающие чаще всего при совместной коагуляции гелей  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . На рис. 1, б показаны положительные индексы насыщения по карбонатным минералам и отрицательные по сульфатам (гипс, мирабилит). Очевидно, что раствор резко пересыщен по отношению к доломиту (разной степени упорядоченности), арагониту, кальциту, магнезиту. Водные карбонаты магния, а именно гидромагнезит  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\lg \text{ИН} = 0.571$ ) и несквегонит  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\lg \text{ИН} = -0.153$ ) находятся в равновесии с водой озера при 25 °С. Это метастабильные гидрокарбонаты магния, они характеризуют самый начальный этап минералообразования в щелочных растворах [Нечипоренко, Бондаренко, 1988]. Эти гидрокарбонаты (несквегонит, гидромагнезит)

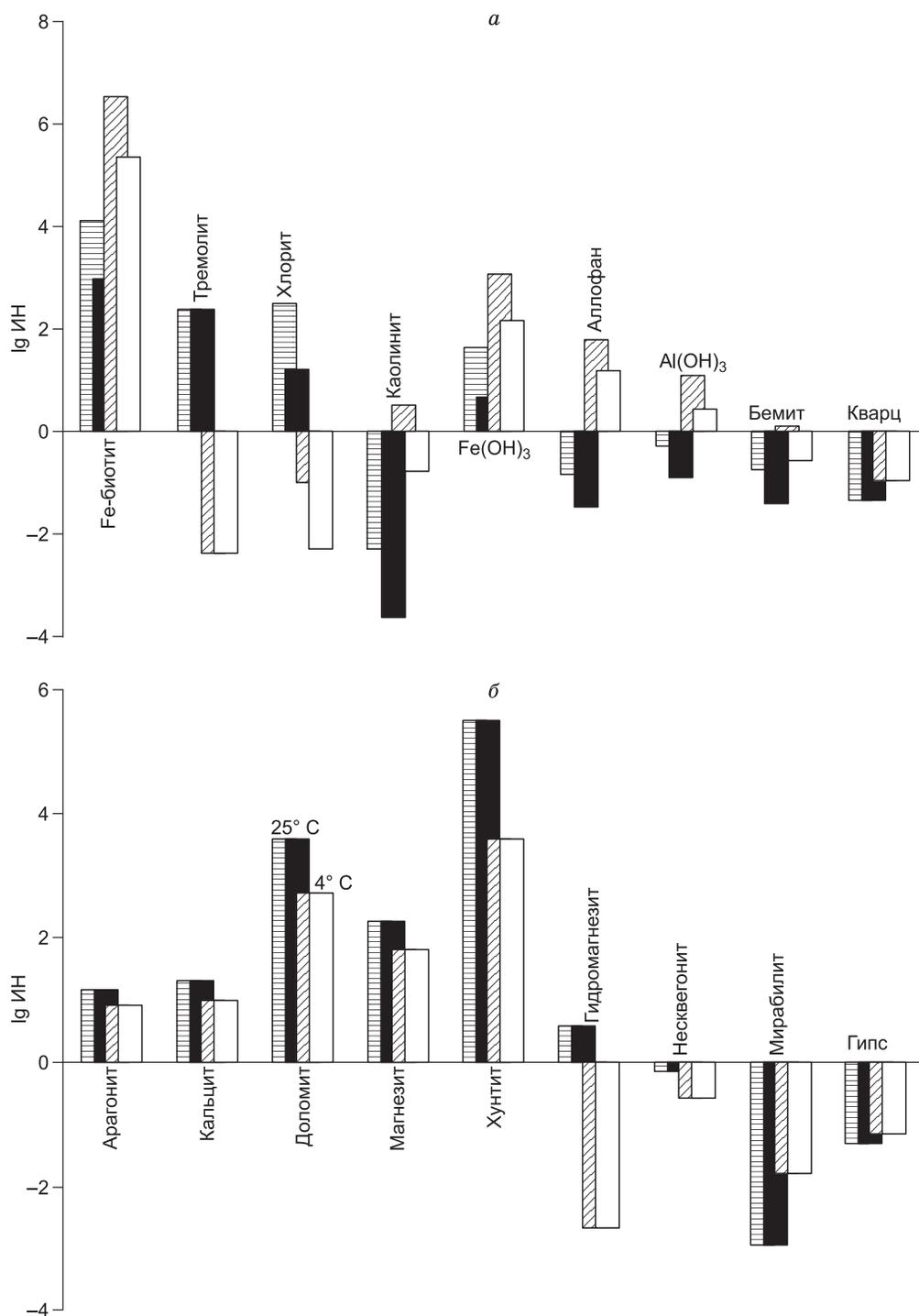
свидетельствуют о том, что должны осаждаться и подобные минералы кальция (гидрокальцит). Все минералы в используемой базе данных представлены только стехиометрическими твердыми фазами. Поэтому, насыщение по отношению к кальциту и магнезиту можно рассматривать как возможность образования карбонатов в виде твердых растворов. Индекс пересыщения раствора по отношению к карбонатному минералу хунтит  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$  равен +5.49. В обычных условиях он редко образуется в процессе эвапоритизации метеорных вод в ассоциации с (гидро)магнезитом, доломитом, арагонитом и кальцитом. Его состав можно записать как  $\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{CO}_3$  (триг. синг.), что свидетельствует об образовании высокомагнезиальных карбонатов совместно с доломитами и гидрокарбонатами.

В настоящее время экспериментально установлено, что образование карбонатов зависит от следующих факторов [Нечипоренко, Бондаренко, 1988]: общей солености, отношения Mg/Ca, карбонатной щелочности, значений pH, температуры, присутствия органических и неорганических примесей. Описывая условия образования морских карбонатов, вышеназванные авторы считают, что с увеличением щелочности растворов во всех системах сохраняется следующая последовательность выпадения минералов: моногидрокальцит, Mg-кальциты, арагонит, несквегонит, гидромагнезит.

Рассчитанная ионная сила воды соленого оз. Цаган-Тырм составляет 0.25 при минерализации 14.53 г/л, что обусловлено значительным комплексобразованием двухвалентных катионов Са и Mg, идущих с понижением заряда. В частности, доля сульфатных комплексов  $\text{MeSO}_4^0$  достигает 30 %, а карбонатных  $\text{MeCO}_3^0$  и бикарбонатных  $\text{MeHCO}_3^+$  до 10 %. Поэтому вполне естественно, что такие рассолы недосыщены по отношению к целому ряду хлоридных и сульфатных солей Na, Mg и Са. Мольные отношения  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  в них равны 23.7 при  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$  соответственно 0.04 и 0.89 при pH 8.6 и общей карбонатной щелочности 1078 мг/л (25 °С). Соотношения меняются в пользу катионов Mg (25.7) и аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  (0.02 и 0.54) при понижении температуры до 4 °С. Расхождения расчетных и пред-

Таблица 2. Свободные энергии Гиббса магнезиальных кальцитов ряда  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ , ккал/моль

CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	$\Delta G_{f,298}^0$
x	1-x	
0.98	0.02	-269.282
0.97	0.03	-269.016
0.96	0.04	-268.750
0.95	0.05	-268.482
0.91	0.09	-267.413
0.83	0.17	-265.293
0.78	0.22	-263.987
0.76	0.24	-263.470
0.74	0.26	-262.955
0.71	0.29	-262.189
0.70	0.30	-261.935
0.68	0.32	-261.430
0.65	0.35	-260.677
0.63	0.37	-260.180
0.62	0.38	-259.932
0.61	0.39	-259.685
0.60	0.40	-259.439
0.58	0.42	-258.950
0.55	0.45	-258.221
0.54	0.46	-257.980
0.52	0.48	-257.500



**Рис. 1. Индексы насыщения воды оз. Цаган-Тырма по отношению к ряду минералов, рассчитанные с помощью программы Wateq4F при разных температурах.**

Индексы насыщения фильтрованных растворов показаны черными (25 °С) и белыми (4 °С) прямоугольниками, а нефильтрованных — заштрихованными прямоугольниками (горизонтальные линии 25 °С, косые линии 4 °С, см. на примере доломита). *а*, *б* — пояснения см. в тексте.

ставленных в литературе данных об условиях образования карбонатов обусловлены тем, что нами использовались величины концентраций катионов и карбонат-иона, а не их общие концентрации. В целом рассчитанная минеральная ассоциация соответствует аналитическим данным по верхней части осадочного разреза, карбонаты которой представлены на 90 % высоко-Mg кальцитами и Са-доломитами [Солотчина и др., 2008].

На следующем этапе термодинамического моделирования, учитывая возможность образования твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$  и  $\text{CaCO}_3\text{-CaMg}(\text{CO}_3)_2$  и приняв состав воды оз. Цаган-Тырм [Склярова и др., 2004] за исходный, было установлено, что при 25 °С в твердых фазах присутствуют: твердый раствор  $\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{CO}_3$  и Са-доломит. Естественно, что твердого раствора  $\text{Ca}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{CO}_3$  с сохранением кальцитовой структуры существовать не может [Lippmann, 1980; Карбонаты..., 1987] — это следствие формального пересчета состава воды озера, в которой мольные отношения  $\text{Mg}/\text{Ca} = 23.67$  (по данным пересчета химических анализов). Напротив, существование Са-избыточного доломита характеризуется избытком  $\text{CaCO}_3$  до 7 мол.% с содержанием 43 мол.%  $< \text{MgCO}_3 < 50$  мол.% [Солотчина и др., 2008]. Согласно расчетам, образуется Са-избыточный доломит с избытком  $\text{CaCO}_3$  3 мол.% и долей  $\text{MgCO}_3$  48.5 мол.%. Кроме того, после установления равновесия в твердой фазе отмечены хлорит, гематит, кварц (сотые доли %), что соответствует минералогическим данным осадков.

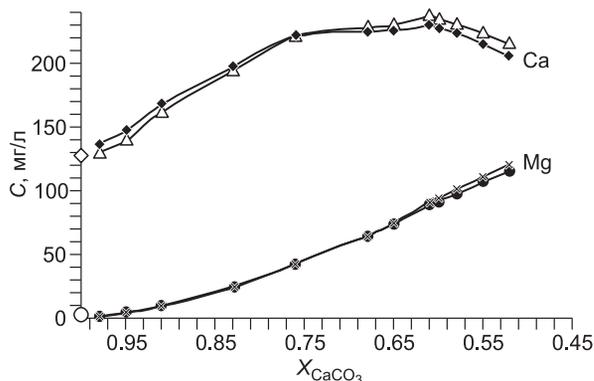
При снижении температуры на 5° (до 20 °С) возрастает доля магния в твердом растворе до  $\text{Ca}_{0.028}\text{Mg}_{0.972}\text{CO}_3$ . При температуре 12 °С (средняя для летнего периода региона) осаждается эпсомит  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждает пересыщенность воды озера по отношению к минералам магния. На практике эпсомита в осадках не обнаружено, значит, существует определенное квазистационарное равновесие системы, в которой поступление солей с грунтовыми водами достигает 96 % [Sklyarova et al., 2005]. В действительности, проблема пересыщенности вод по отношению к магниезальным минералам (т.е. их неравновесное состояние) отмечена на многих природных объектах, однако убедительного объяснения этому явлению пока не найдено. Вероятно, это отражает ту относительную легкость, с которой  $\text{Ca}^{2+}$  выводится из рассолов под действием биологического осаждения в виде арагонита, например, по сравнению с тремя другими главными катионами:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  [Лидер, 1986].

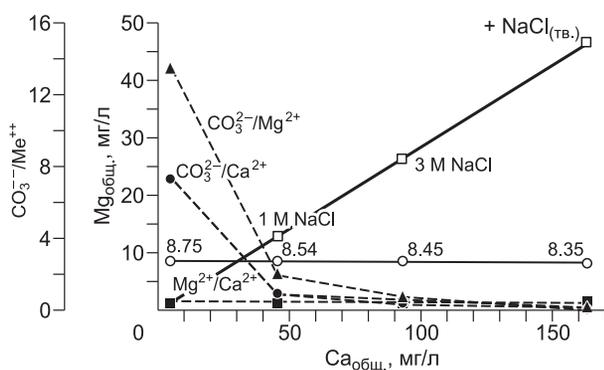
Далее мы решали обратную задачу, т.е. восстановление состава рассолов по известному составу минеральных осадков. В частности, на рис. 2 показаны результаты расчета растворимости магниезальных кальцитов ряда  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ . Они свидетельствуют о положительном влиянии содержания  $\text{MgCO}_3$  на растворимость твердых растворов. Для наглядности процедура расчетов организована так, что в каждом случае присутствует только один состав твердого раствора (плюс избыток  $\text{NaCl}$ , который необходим, чтобы поддержать солевую нагрузку, соответствующую природным хлоридным рассолам). Чтобы устранить влияние произвольного изменения pH, его величина поддерживалась на уровне 8.4, за счет повышения парциального давления углекислого газа при снижении мольной доли кальцита. Естественно, что в растворе соотношения мольных долей Са и Mg будут ожидаемо близки к таковым в твердой фазе (с учетом поправок, отражающих степень отклонения компонентов растворов от идеальности).

При условии, что рассчитанные свободные энергии Гиббса твердых фаз с достаточной долей достоверности отражают реальное распределение компонентов в минеральной фазе, можно сделать вывод, что при снижении мольной доли Са в составе твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$  с 0.98 до 0.52, в хлоридном рассоле возрастает концентрация как кальция, так и магния. Величина эта достаточно ощутима, т.е. около 93 мг/л для Са и 113 мг/л для Mg. Это означает, что растворимость твердого раствора выше, чем стехиометрической твердой фазы (см. значки на оси Y) и все более нестехиометрические кальциты будут контролировать равновесие при концентрировании раствора и осадкообразовании. Если посмотреть на этот факт с точки зрения интерпретируемых нами данных осадочной летописи, то как раз и получается, что при аридизации климата и повышении в озере содержания солей (Са и Mg в нашем случае) будут осаждаться все более магниезальные кальциты, что соответствует минералогическому анализу последовательности осадкообразования [Солотчина и др., 2008; Solotchina et al., 2009; Скляров и др., 2010]. Следуя фактическим данным и используемому термину «Mg-кальцит», можно сказать, что кальцит — это растворитель для магнезита. Для растворителя и растворенного компонента ( $\text{MgCO}_3$ ) наблюдается различная зависимость изменения Са (мг/л) от  $X_{\text{CaCO}_3}$  (см. рис. 2). Для последнего она более выражена, поскольку не имеет плато и перегиба в обратную сторону при низких  $X_{\text{CaCO}_3}$ . На этом же рисунке показано влияние снижения температуры до 12 °С (треугольники и косые кресты). Оно, с одной

**Рис. 2. Растворимость магниезальных кальцитов в хлоридных растворах, равновесных с  $\text{NaCl}_{(\text{ТВ})}$  при 25 °С (ромбы и залитые кружки) и 12 °С (треугольники и косые кресты) при pH ~8.4 и  $\lg P_{\text{CO}_2} \sim 10^{-3.3 \pm 0.2}$  атм.**

По оси X указана мольная доля  $\text{CaCO}_3$ , по Y — концентрации Са и Mg, полным ромбом и кружком на оси Y обозначены их концентрации, соответствующие совместному растворению кальцита и стехиометрического доломита.





**Рис. 3. Растворимость магниального кальцита состава  $\text{Ca}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{CO}_3$  в растворах без  $\text{NaCl}$  (нижняя точка на жирной линии) и вплоть до выпадения  $\text{NaCl}_{(\text{тв})}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\lg f_{\text{CO}_2} = -2.8$  атм.**

На тонкой сплошной линии указаны значения pH, отношения ионов в растворе — на дополнительной шкале.

$\text{Ca}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{CO}_3$  свидетельствует о том, что из одного и того же состава водного раствора при снижении температуры будут образовываться более обогащенные магнием твердые фазы [Lippmann, 1980]. Однако вопрос влияния температуры требует более детального моделирования.

На рис. 2, как уже было отмечено выше, показана индивидуальная растворимость магниальных кальцитов (на оси  $Y$  дополнительно ассоциации кальцит + доломит). Это нужно было для того, чтобы вычленить вклад каждого конкретного состава. В реальной системе вода—порода (т.е. рассол озера—донный осадок) присутствуют их твердые растворы определенного состава (см. табл. 2). Сам по себе этот факт уже свидетельствует о неравновесности рассматриваемой системы, кроме того, что в донных осадках устойчивыми сохраняются аллотигенные минералы (амфибол, биотит, полевые шпаты). Попытка рассчитать равновесие этих минералов с рассолом озерной воды приводит к тому, что вместо них появляются кварц, хлорит, гематит, каолинит. Сочетание составов «до и после» расчета равновесия отражает минералогию донных осадков. Необходимо отметить, что состав рассола не должен быть именно таким, как показано на рис. 2 — это лишь «парциальный вклад» магниальных кальцитов. При этом химическому выветриванию подвергаются и другие Ca- и Mg-содержащие минералы. Например, в зависимости даже от того, возьмем ли мы при моделировании в составе исходных фаз Mg-амфибол или Fe-амфибол, будет зависеть и рассчитанный pH раствора, и состав твердых фаз (в последнем случае появляется арагонит). Биотита в равновесных ассоциациях не остается, он переходит в хлорит или каолинит (биотит также представлен в базе данных как Fe-аннитом, так и Mg-флогопитом). По мере увеличения степени взаимодействия в системе вода—порода соотношение между составами воды и горных пород непрерывно меняется, однако полное равновесие с первичными алюмосиликатными минералами никогда не достигается [Шварцев, 1998].

В заключение, чтобы наглядно продемонстрировать влияние общей солевой нагрузки на растворимость магниальных кальцитов, была рассчитана растворимость одного выбранного состава  $\text{Ca}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{CO}_3$  в растворах без  $\text{NaCl}$ , 1, 3 М  $\text{NaCl}$  и вплоть до выпадения  $\text{NaCl}_{(\text{тв})}$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\lg f_{\text{CO}_2} = -2.8$  атм (рис. 3). Подчеркнем, что в обсуждаемом случае парциальное давление  $\text{CO}_2(\text{газ})$  было жестко зафиксировано, а значения pH подписаны на линии для каждого раствора. Поэтому одновременное снижение величин соотношения  $\text{CO}_3^{2-}/\text{Me}^{2+}$  при  $\lg f_{\text{CO}_2} = \text{const}$  означает, что чем более концентрированный хлоридный рассол, тем все более высокие концентрации кальция и магния необходимы, чтобы обеспечить устойчивость минеральной фазы  $\text{Ca}_{0.68}\text{Mg}_{0.32}\text{CO}_3$ . Подробное обсуждение причин этого явления планируется привести в следующих работах, однако ясно, что зависимость образования карбонатов от ряда факторов (см. выше) должна рассматриваться при их одновременном контроле, способом которого является физико-химическое моделирование.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что современные воды оз. Цаган-Тырм пересыщены по отношению к карбонатным минералам Ca и Mg и недосыщены по отношению к сульфатам. Это свидетельствует о возможности равновесного образования карбонатных осадков (донных отложений).

2. Рассчитаны энергии Гиббса компонентов твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$  со стехиометрией, определенной в [Солотчина и др., 2008]. Показано, что устойчивость более магниальных кальцитов в высокоминерализованных растворах требует увеличения концентрации кальция, и в большей степени магния. Несмотря на ограничения применения термодинамики равновесных процессов для описания седиментации в озере, нами предполагается на этом основании, что к осаждению высоко- Mg кальцитов может приводить аридизация климата.

3. Исследовав с помощью термодинамической модели растворимость одного из магниальных кальцитов при возрастании солевой нагрузки хлоридного раствора вплоть до выпадения  $\text{NaCl}_{(\text{тв})}$ , уста-

новлено, что чем выше ионная сила раствора, тем выше должны быть в нем содержания Са и Mg, обеспечивающие равновесное образование карбонатов.

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 (гранты 08-05-00680, 09-05-00884 и 10-05-00518).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Авченко О.В., Александров И.А., Чудненко К.В.** Термодинамические модели минеральных твердых растворов в программном комплексе «Селектор-С» // Электронный научный журнал «Исследовано в России» 2007, с. 707—719. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/068.pdf>

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

**Лидер М.** Седиментология. Процессы и продукты. Пер. с англ. М., Мир, 1986, 439 с.

**Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П.** Условия образования морских карбонатов / Ред. Ю.П. Казанский. М., Наука, 1988, 136 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 Н.В., Ухова Н.Н., Федоровский В.С., Хлыстов О.М.** Детальная летопись климата голоцена из карбонатного разреза соленого озера Цаган-Тырм (Западное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (3), с. 303—328.

**Склярова О.А., Чудненко К.В.** Физико-химическая модель эволюции вод малых озер в континентальных областях // Проблемы геохимии эндогенных процессов и окружающей среды (Материалы Всерос. конференции). Иркутск, 2007, т. 3, с. 180—184.

**Склярова О.А., Скляров Е.В., Федоровский В.С.** Структурно-геологический контроль размещения и состава вод и родников Приольхонья // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (8), с. 732—755.

**Склярова О.А., Скляров Е.В., Федоровский В.С., Санина Н.Б.** Минеральные озера Приольхонья: вопросы генезиса и эволюции // География и природные ресурсы, 2004, № 4, с. 44—49.

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

**Уир Дж. Х.** Модели растворимости минералов в концентрированных рассолах и их приложение к полевым наблюдениям // Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды, расплавы. М., Мир, 1992, с. 154—192.

**Шваров Ю.В.** Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия, 1999, № 6, с. 646—652.

**Шварцев С.Л.** Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М., Недра, 1998, 366 с.

**Ball J.W., Nordstrom D.K.** User's manual for Wateq4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. Open-File Report 91-183. 1991. Menlo Park, California, U.S. Geological Survey, USA.

**Helgeson H.C.** Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures // Amer. J. Sci., 1969, v. 267, p. 729—804.

**Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.H.** Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // Amer. J. Sci., 1981, v. 281, p. 1249—1516.

**Lippmann F.** Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems // N. Jb. Miner. Abh., 1980, v. 139, p. 1—25.

**Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar pressure and high temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull. 1452, 1978, 456 p.

**Sklyarova O.A., Sklyarov E.V., Fedorovsky V.S.** Lakes and springs of the Near-Olkhon area (Baikal): tectonic control of their localization and water composition // Kras i Speleologia, 2005, v. 11(XX), p. 139—167.

**Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Kuzmin V.I., Solotchin P.A., Zhdanova A.N.** Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hovsgol during the LGM-Holocene transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core // Quatern. Intern., 2009, v. 205, № 1—2, p. 38—52.