

ПАЛЕОКЛИМАТ

УДК 549.6:548.3:551:33

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДКОВ ГЛУБОКОВОДНЫХ БАЙКАЛЬСКИХ  
СКВАЖИН КАК ОСНОВА РЕКОНСТРУКЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ КЛИМАТА  
И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**М.И. Кузьмин, В.А. Бычинский, Е.В. Кербер, А.В. Ощепкова,  
А.В. Горегляд, Е.В. Иванов**

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

До настоящего времени при реконструкции изменения климата и окружающей среды по данным глубоководного бурения на Академическом хребте оз. Байкал кроме определения содержания биогенного кремнезема или количеств створок диатомей использовались результаты рентгеноструктурного (XRD) анализа минерального состава отложений. Установлено, что основным носителем информации о изменениях климата водосборного бассейна являются глинистые минералы. С содержанием биогенного кремнезема строго коррелируют два кристаллохимических параметра: концентрация смектитовых слоев в иллит-смектите и содержание иллита. Однако детальный анализ глинистых минералов требует применения эксклюзивных методик рентгеновской дифрактометрии и не предполагает использования для массовых определений минералогии осадков из байкальских кернов большой протяженности. В статье предложен новый подход к определению минерального состава донных отложений, основанный на использовании их химического состава.

Сопоставлены средние химические составы осадков кернов скважин BDP-96, BDP-98 и авандельты р. Палеобаргузин плейстоценового, плиоценового и миоценового возрастов. Выделены группы химических элементов, маркирующие теплые и холодные климатические периоды. Однако различия химического состава осадков в теплые и холодные периоды незначимы.

Так как рентгеноструктурный анализ минерального состава обычно проводится для коротких интервалов времени, была поставлена задача идентифицировать холодные и теплые интервалы по минеральному составу, рассчитанному по химическому составу осадков. Для определения содержания минералов использован программный комплекс «Селектор». Используя средние содержания химических элементов, был рассчитан минеральный состав в донных осадках всего разреза скв. BDP-98. Исследовались теплые и холодные периоды. Установлено, что полевые шпаты слабо реагируют на изменение климата, их содержание в теплые и холодные эпохи меняется незначительно, в то же время содержания глинистых минералов имеют существенные различия. Таким образом, наряду с биогенным кремнеземом хорошим индикатором палеоклиматических изменений окружающей среды являются глинистые минералы.

*Рентгеновская дифракция, иллит-смектиты, «Селектор», реконструкция палеоклимата, оз. Байкал.*

**CHEMICAL COMPOSITION OF SEDIMENTS IN BAIKAL DEEP-WATER BOREHOLES  
AS A BASIS FOR RECONSTRUCTIONS OF CLIMATIC AND ENVIRONMENTAL CHANGES**

**M.I. Kuz'min, V.A. Bychinskii, E.V. Kerber, A.V. Oshchepkova, A.V. Goreglyad, and E.V. Ivanov**

Earlier reconstructions of climatic and environmental changes from data of deep-water drilling on the Akademicheskoy Ridge in Lake Baikal were based both on the content of biogenic silica or the abundance of diatom valves and on the results of X-ray diffraction (XRD) analysis of the sediment mineralogy. It was established that clay minerals are the main carrier of information about climatic variations in a drainage basin. The content of biogenic silica strictly correlates with two crystallochemical parameters: the abundance of smectite beds in illite-smectite and the abundance of illite. However, detailed analysis of clay minerals calls for exclusive XRD techniques without mass determination of minerals in the sediments of long Baikal cores. We propose a new approach to determine the mineral composition of bottom sediments, based on their chemical composition.

We compared the average chemical compositions of Pleistocene, Pliocene, and Miocene core sediments from the boreholes BDP-96 and BDP-98 and sediments of the Paleo-Barguzin River avandelta and recognized groups of chemical elements marking warm and cold climatic periods. However, the difference in the chemical compositions of sediments in warm and cold periods is insignificant.

Since an XRD analysis of mineral composition is usually performed for short time intervals, it was necessary to identify cold and warm intervals by the mineral composition calculated from the chemical composition of sediments. The mineral contents were estimated using the Selektor software. Based on the average contents of chemical elements, we computed the mineral composition of the bottom sediments throughout the BDP-98 section and studied its warm and cold periods. We have established that feldspars weakly respond to climatic changes, their contents show minor variations in warm and cold epochs, whereas the contents of mica minerals change seriously. Thus, clay minerals, together with biogenic silica, are a good indicator of paleoclimatic environmental changes.

*X-ray diffraction, illite-smectite, Selektor, paleoclimatic reconstructions, Baikal*

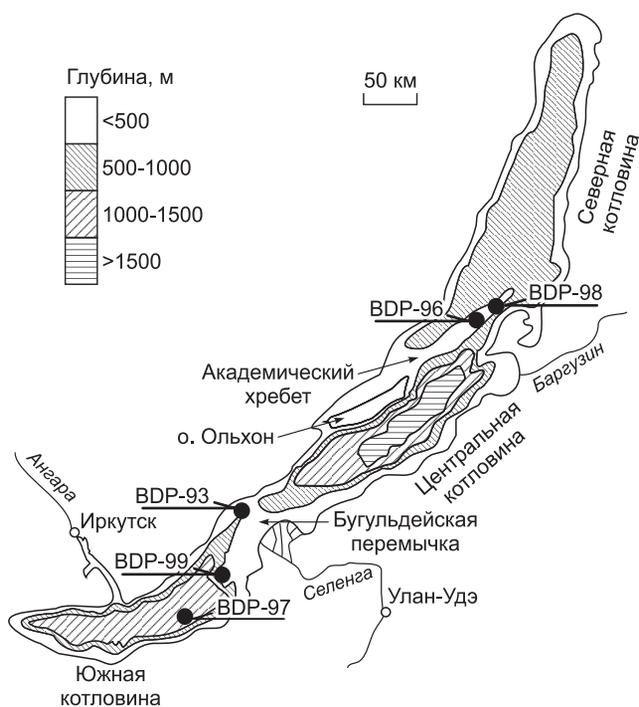
## ВВЕДЕНИЕ

Наилучшие записи изменений природной среды и климата Земли хранятся в осадках океана, где в глубоких котловинах, защищенных от проявления внезапных катастроф, типичных для окраин океана, происходит непрерывное осадконакопление со скоростью от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров в тысячу лет.

Долговременные непрерывные климатические записи на континентах получить очень сложно. Как правило, континентальные летописи климата состояются из отдельных коротких разрезов, расположенных в разных точках планеты, что затрудняет их сопоставление. В этом отношении впадина оз. Байкал, имеющая 8-километровый осадочный разрез, в котором записана 25—30 миллионная история, является исключительно перспективным объектом получения климатической континентальной летописи. Наиболее информативными оказались глубоководные скважины на Академическом хребте, вскрывшие 200-метровую (BDP-96) и 600-метровую (BDP-98) толщу осадков [Коллектив..., 1998, 2000] (рис. 1).

Как показали исследования байкальских осадков [Безрукова и др., 1991; Карабанов и др., 1999; Кузьмин и др., 2009], наиболее репрезентативными индикаторами изменения природной среды и климата служат строго согласованные вариации содержания створок диатомовых и биогенного кремнезема [Кузьмин и др., 2008]. Хотя диатомовые водоросли чутко реагируют на изменение температуры окружающей среды, более точно теплые и холодные климатические эпизоды можно оценить по общему химическому составу осадков, который определяется в первую очередь характером процессов выветривания, протекающих в водосборном бассейне. Интенсивная дифференциация вещества, поступающего в осадочный бассейн, начинается со стадии выветривания, продолжается в процессах переноса и осаждения в устьях рек и донном ложе озер и завершается его захоронением в осадочной толще. Следовательно, изменение степени подвижности химических элементов в зависимости от климатических условий проявляется в виде трендов химического состава.

Изучение общего химического состава озерных осадков в целом и содержания в них биогенного кремнезема, в частности, один из важнейших этапов реконструкции изменения климата и состояния окружающей среды в прошлом. Однако, если экспрессное определение биогенного кремнезема в осадках глубоких байкальских скважин можно провести в течение нескольких месяцев, то анализ минерального состава осадков требует большего времени. В настоящей статье рассматриваются особенности взаимосвязи содержания биогенного кремнезема и химического состава с минеральным составом осадков из скважин Академического хребта (BDP-96 и BDP-98) [Коллектив, 1998, 2000], полученные на основе методов математической обработки.



**Рис. 1. Схематическая батиметрическая карта оз. Байкал.**

Залитыми кружками показаны места бурения глубоководных скважин.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованные скважины были пробурены на подводном Академическом хребте, разделяющем Северную и Центральную впадины Байкала. Средние глубины озера над вершинами хребта составляют 300—400 м. Над дном он возвышается более чем на 500 метров с северо-запада и более чем на 1000 м с юго-востока. Поверхность фундамента хребта перекрыта осадочной толщей мощностью до 1000—1500 м. К юго-западу (о. Ольхон) и северо-востоку (Ушканьи острова) мощность осадков резко падает, составляя на окончании хребта первые метры. В его бортах вскрываются коренные породы фундамента.

Расстояние между скважинами порядка 6.5 км. Скважина BDP-96 расположена ближе к о. Ольхон, а BDP-98 — к северо-востоку в направлении северо-западного окончания хребта (см. рис. 1). Осадочная толща, по данным сейсмостратиграфии [Moore et al., 1997], состоит из двух сейсмокомплексов: верхнего тонкослойного комплекса А, расположенного выше горизонта В10, связанного с ангарской фазой развития, имеющего на Академическом хребте мощность менее 200 м, и нижнего В, связанного с баргузинской фазой развития и имеющего мощность более 1000 м (рис. 2). Сейсмокомплексы, согласно [Moore et al., 1997], разделены эрозионными несогласиями. На глубине около 110—120 м происходят значимые изменения литологического состава осадков, обусловленные резким уменьшением в верхах разреза количества диатомовых и появлением плотных ледниковых глин (рис. 3). Литологические данные показывают значительное изменение свойств осадков на глубине 480 м. На этой границе отмечается значительное увеличение плотности, снижение влажности осадка, появляются турбидитовые и песчаные прослои, кроме того, толща насыщена растительными остатками и гравием. Возможно, это связано с существованием на этой глубине в разрезе скв. BDP-98 границы дельтовых отложений. Литологические особенности осадков Академического хребта, их физические свойства позволяют выделить ряд горизонтов разреза, характеризующихся однородными свойствами; с границами этих горизонтов совпадают и сейсмостратиграфические границы. Вся изученная толща отлагалась в субаквальных условиях, что подтверждается серой восстановленной окраской осадков разреза и отсутствием окисленных субаэральных прослоев. Выделяемые границы, разбивающие толщу на ряд горизонтов, связаны в первую очередь с изменениями условий седиментации, которые определялись изменениями климата. В интервале 0—270 м палеобассейн имел очертания, близкие к современным, т.е. условия седиментации в этот отрезок времени сопоставимы с современными. Горизонт 270—480 м характеризуется постоянным присутствием грубой фракции частиц пелитовой размерности. Вероятно, формирование этого интервала происходило в стабильных условиях седиментации. Однако внутри этого интервала по содержанию диатомовых можно выделить два горизонта: 270—370 и 370—480 м (верхний с повышенным содержанием диатомовых). Эти интервалы выделяются на кривой плотности с минимальными значени-

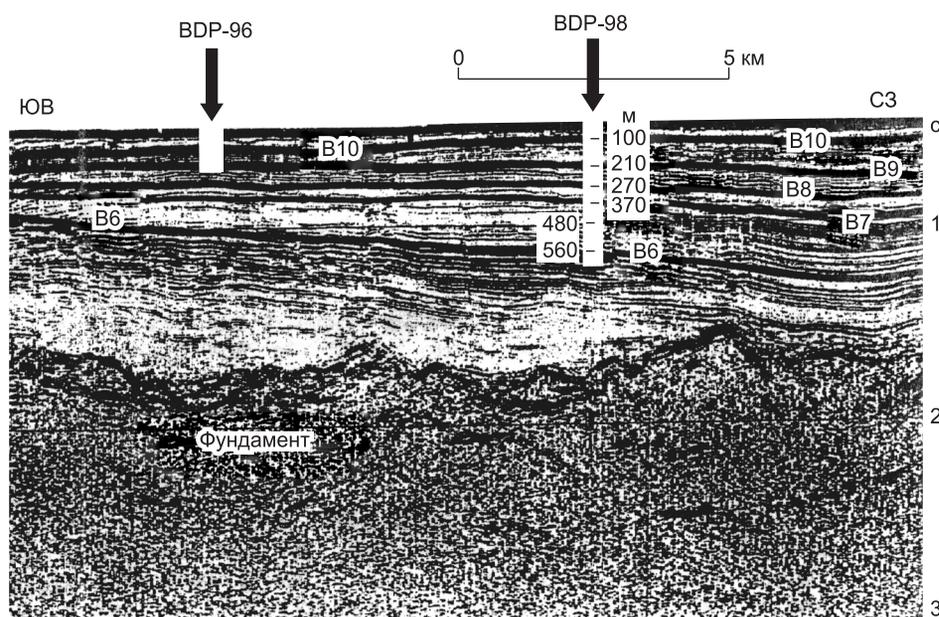


Рис. 2. Сейсмический разрез 92-15 вдоль вершины Академического хребта.

Основные сейсмические границы В6, В10. Стрелки — точки бурения. Сейсмокомплекс А расположен выше сейсмической границы В10.

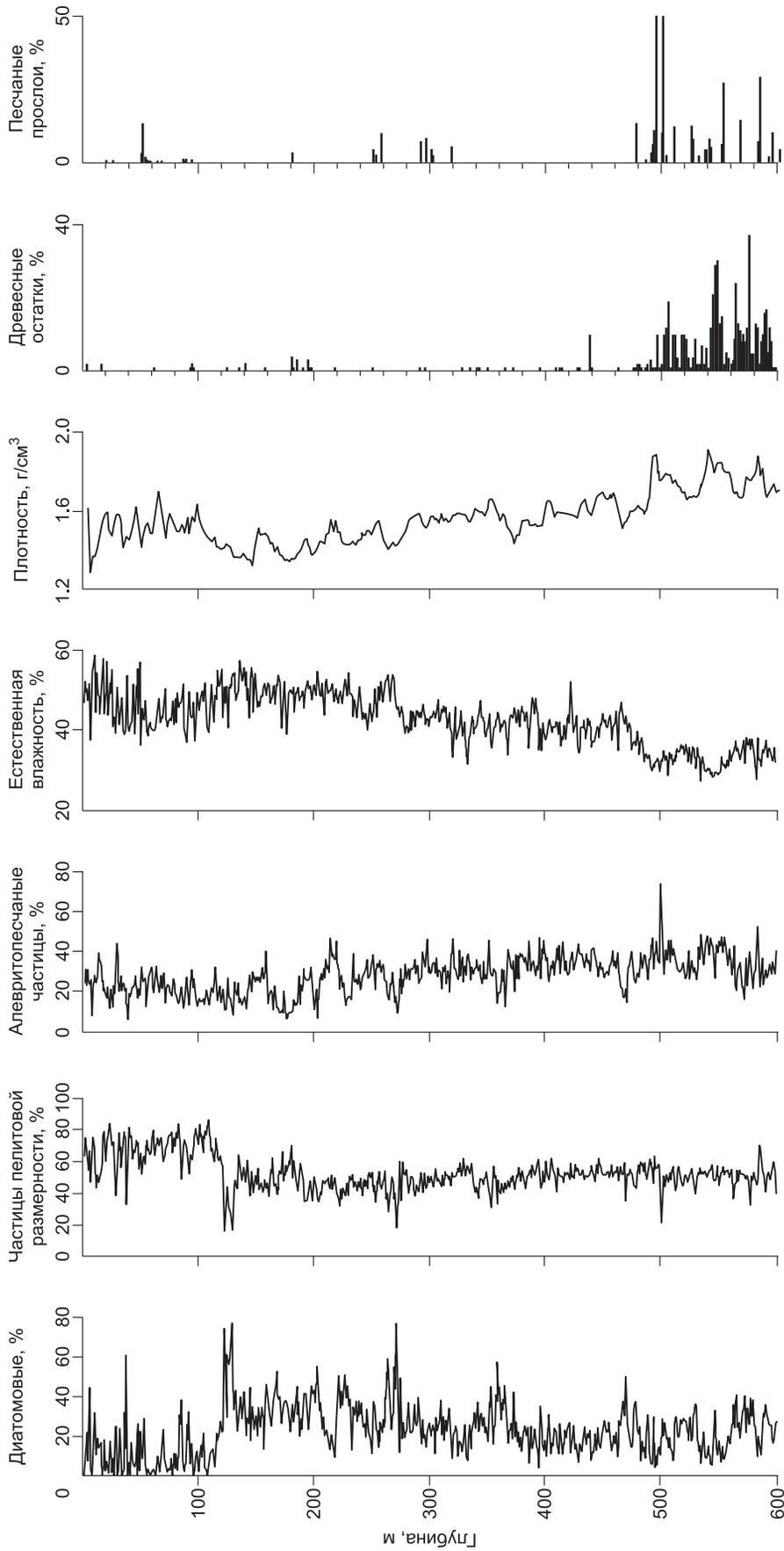


Рис. 3. Литологические характеристики керна.

ями на границе 370 м, поскольку данный горизонт формировался вдали от прямого влияния речного стока, в водоеме, который непрерывно расширялся и углублялся.

Нижней части разреза (500—600 м) свойственно максимальное содержание растительных остатков, среди последних важную роль играют фрагменты листьев. Это обусловлено приближением источника сноса в связи с обмелением бассейна, так как эта часть разреза формировалась вблизи дельты Палеобаргузина.

### СОСТАВ ОСАДКОВ КЕРНОВ СКВАЖИН BDP-96 И BDP-98

Были выполнены силикатные анализы осадков, вскрытых скважинами BDP-96 и BDP-98. Кроме петрогенных элементов анализировалось содержание S, Ba + Ce, Sr, Zr, определены потери при прокаливании (п.п.п.) и химическим методом количество FeO. В табл. 1 приведены состав отрезков керна, различающихся количеством биогенного кремнезема и литологическими характеристиками, а также средние значения содержания  $\text{SiO}_2$  биог. и перечисленных элементов в плейстоценовых, плиоценовых, миоценовых осадках и осадках, связанных с авандельтой р. Палеобаргузин. Для каждого возрастного отрезка керна были определены, соответственно, составы осадков для теплого и холодного периодов. Всего выполнено 240 анализов.

Установление источников минерального вещества осадков из кернов скважин необходимо провести путем сопоставления с составом преобладающих типов пород водосборного бассейна, в том числе палеогеновых песков, широко распространенных на побережье оз. Байкал (табл. 2). Их генезис связан с аэральным переносом продуктов выветривания коренных пород, представленных в большей мере гранитоидами — основными породами, слагающими хребты, окружающие Байкал [Antipin, Tomilov, 2006]. Более высокие содержания MgO и  $\Sigma(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  обусловлены широким распространением на о. Ольхон кристаллических сланцев.

Наиболее четко проявляется связь состава осадков с наносами, которые накапливаются на льду озера в зонах торошения. Эти образования представляют собой смесь частиц гранитоидных пород песчаной размерности, выносимых с приморского комплекса, и амфиболитов. Последние широко распространены на западном берегу озера и на о. Ольхон, а основные направления ветра, дующего зимой в

Таблица 1. Средние содержания оксидов и некоторых элементов в глубоководных осадках Академического хребта в холодные и теплые климатические эпизоды (мас. %)

Компонент	BDP-96-2 0—100 м			BDP-96-1 100—200 м			BDP-98									BDP-96 450—600 м		
							0—100 м			100—250 м			300—450 м					
	Общ. (105)	Тепл. (37)	Хол. (68)	Общ. (101)	Тепл. (34)	Хол. (67)	Общ. (103)	Тепл. (45)	Хол. (59)	Общ. (132)	Тепл. (84)	Хол. (49)	Общ. (95)	Тепл. (43)	Хол. (52)	Общ. (78)	Тепл. (15)	Хол. (63)
$\text{SiO}_2$ биог.	13.86	26.88	6.78	19.77	23.49	12.44	17.34	28.05	8.29	19.01	23.35	11.62	17.00	21.68	12.07	10.49	16.56	8.76
$\text{SiO}_2$	54.76	55.68	54.26	55.64	55.72	55.49	55.19	55.51	56.34	55.04	55.13	55.53	53.66	54.47	53.08	51.45	53.27	51.03
$\text{TiO}_2$	0.86	0.82	0.87	0.81	0.81	0.82	0.85	0.85	0.84	0.80	0.80	0.79	0.90	0.89	0.91	0.94	0.96	0.94
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.29	15.89	18.05	18.01	17.67	18.69	17.90	17.51	17.57	18.42	18.18	18.73	19.22	18.99	19.50	20.05	19.68	20.16
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8.10	7.53	8.41	7.22	7.13	7.40	8.00	7.49	8.08	7.34	7.14	7.41	7.42	7.12	7.65	7.81	6.89	8.03
MnO	0.12	0.12	0.12	0.08	0.08	0.08	0.11	0.11	0.11	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08	0.10	0.08	0.10
MgO	2.80	2.46	2.98	1.96	1.91	2.05	2.60	2.38	2.66	1.88	1.84	1.93	2.31	2.25	2.38	2.44	2.31	2.49
CaO	2.19	2.21	2.18	1.66	1.64	1.71	2.08	2.05	2.05	1.62	1.59	1.63	1.64	1.54	1.72	1.87	1.60	1.89
$\text{Na}_2\text{O}$	2.35	2.18	2.44	1.66	1.64	1.71	2.27	2.04	2.36	1.60	1.52	1.75	1.80	1.80	1.80	1.92	1.85	1.88
$\text{K}_2\text{O}$	2.81	2.42	3.03	2.21	2.17	2.29	2.88	2.66	2.94	2.18	2.12	2.26	2.24	2.27	2.23	2.13	2.17	2.09
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.22	0.21	0.22	0.22	0.21	0.24	0.19	0.17	0.20	0.23	0.23	0.22	0.21	0.17	0.24	0.34	0.24	0.35
П.п.п.	8.23	10.16	7.18	10.23	10.73	9.25	7.62	8.90	6.55	10.55	11.12	9.44	10.27	10.21	10.14	10.72	10.71	10.79
$S_{\text{общ}}$	0.17	0.22	0.14	0.16	0.16	0.14	0.16	0.18	0.14	0.15	0.16	0.12	0.13	0.13	0.14	0.11	0.11	0.11
Ba + Ce	0.10	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Sr	—	—	—	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
Zr	—	—	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

Примечание. Общ. — среднеарифметические величины для всего интервала керна; хол. — среднеарифметические величины для холодных климатических эпизодов, пробы с содержанием  $\text{SiO}_2$  биог. < 17 мас. %; тепл. — среднеарифметические величины для климатических теплых эпизодов, пробы с содержанием  $\text{SiO}_2$  биог. > 17 мас. %. В скобках — количество анализов. Возраст осадков: 0—100 м голоцен—плейстоцен, 100—300 м плиоцен, 300—600 м — миоцен.

Таблица 2. Составы песков, речных наносов и взвеси оз. Байкал (мас. %)

Компонент	Состав песков кайнозоя Прибайкалья <sup>1</sup>					Состав прибрежных песков по профилям <sup>2</sup>		Речные наносы <sup>3</sup>	Взвесь в Байкале <sup>3</sup>
	Баргузинский хребет	Хр. Хамар-Дабан	Приморский хребет	Прибайкальские пески	Континентальная кора	западнее скв. BDP-98	восточнее скв. BDP-98	> 0.5 мм	расчет
SiO <sub>2</sub>	76.13	69.21	79.02	74.78	65.30	70.34	69.25	63.39	54.39
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.57	0.43	0.42	0.55	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.21	13.65	9.48	11.78	15.30	14.59	17.27	15.25	24.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.75	1.97	1.64	1.80	4.90	2.90	7.71	14.01
FeO	0.91	2.50	1.03	1.48	3.70	—	—	0.15	0.72
MnO	0.04	0.10	0.07	0.07	0.09	1.44	0.83	3.00	0.05
MgO	0.76	1.73	0.66	1.05	2.90	1.95	2.13	4.13	0.08
CaO	1.85	3.10	1.26	2.07	4.20	2.39	3.94	2.52	0.29
Na <sub>2</sub> O	2.74	3.06	1.70	2.50	3.10	—	—	2.51	5.70
K <sub>2</sub> O	2.72	2.64	2.12	2.49	2.90	—	—	0.53	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.12	0.05	0.08	—	—	—	—	—
П.п.п.	0.51	1.06	0.39	0.65	—	—	—	98.66	99.10
Сумма	99.42	99.49	98.78	99.01	99.84	95.61	93.32	—	—

<sup>1</sup> По [Antipin, Tomilov, 2006].

<sup>2</sup> По [Koroleva et al., 2003].

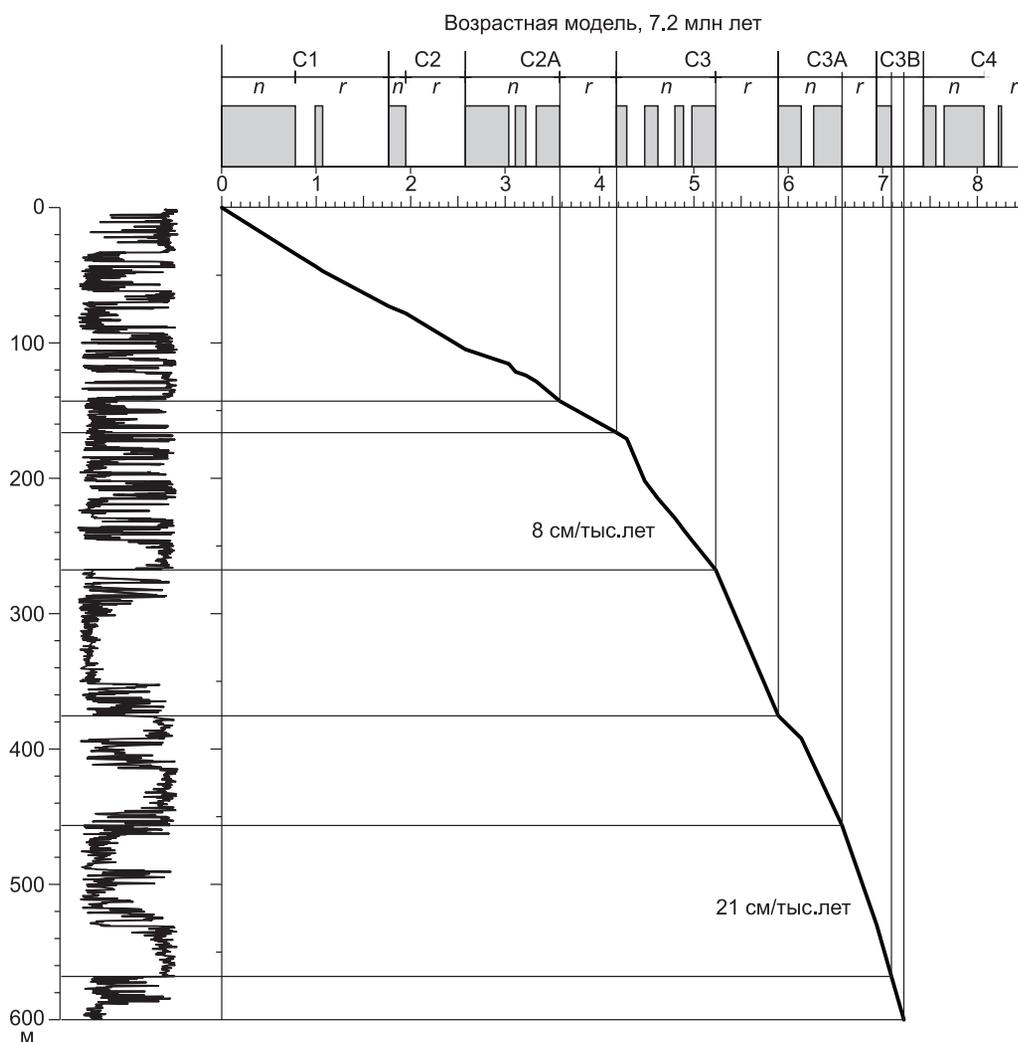
<sup>3</sup> По [Ломоносов и др., 2001].

Таблица 3. Средний состав пород, преобладающих в Байкальском водосборном бассейне (мас. %)

Компонент	Приморский комплекс		Зазинский комплекс (среднее)	Ангаро-Витимский батолит	о. Ольхон	Приольхонье	о. Ольхон	
	I фаза	II фаза			Амфиболиты	Кварциты	Кварциты	Мраморы
SiO <sub>2</sub>	72.56	76.88	71.24	70.94	48.74	93.84	91.47	3.65
TiO <sub>2</sub>	0.40	0.21	0.28	0.32	1.76	0.07	0.13	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.00	11.3	15.09	14.8	15.12	0.87	1.61	0.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.90	1.08	0.99	1.24	3.67	0.94	1.52	0.36
FeO	1.85	1.11	0.65	1.13	8.56	1.52	1.08	0.74
MnO	0.04	0.03	0.09	0.06	0.21	0.03	0.02	0.14
MgO	0.45	0.21	0.3	0.50	6.13	0.18	0.24	9.43
CuO	1.34	0.56	0.98	1.62	11.72	0.38	0.36	43.96
Na <sub>2</sub> O	2.76	2.56	4.10	3.85	2.03	0.18	0.19	0.12
K <sub>2</sub> O	5.09	5.36	5.69	4.75	0.33	0.22	0.38	0.05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.03	0.06	0.11	0.18	0.04	0.05	0.06
Ba + Cl	0.17	0.04	5.01	1.20	0.01	0.02	0.04	42.10
Sr	0.02	0.01	2.12	0.65	0.04	—	—	0.01
Zr	0.03	0.02	1.89	0.18	0.02	0.01	0.01	0.01
П.п.п	—	—	0.47	0.31	0.69	1.50	2.95	—
Сумма	99.71	99.38	99.94	99.69	99.20	99.81	100.04	101.06

Прибайкалье, восточные. Рассмотрены и другие источники, ответственные за поступление осадочного материала в байкальские осадки (табл. 3).

В табл. 1 данные по байкальским осадкам сформированы по четырем возрастным группам: осадки голоцена—плейстоцена, плиоцена, миоцена до 450 м (пелагические условия осадконакопления) и осадки миоцена с глубины более 450 м, отлагавшиеся в условиях авандельты. Возрастная модель скв. BDP-98, построенная на основании палеомагнитных данных с учетом возраста осадков по Be<sup>10</sup>, показывает закономерное увеличение скорости осадконакопления сверху вниз от 4.7 до 28 см/1000 лет (рис. 4). В возрастных интервалах выделены осадки, отлагающиеся в теплые и холодные периоды, существенно отличающиеся по содержанию биогенного кремнезема. Однако различия в содержании других элементов в разных группах без проведения специальных исследований не очевидны (см. табл. 1).



**Рис. 4. Распределение биогенного кремнезема (%) и скорости осадконакопления осадочной толщи района скв. BDP-98 по возрастной модели Е. Кербер (устное сообщение).**

*n* — (серый цвет) — прямая полярность; *r* — (белый цвет) — обратная полярность.

Состав терригенной части байкальских осадков отличается от состава пород, преобладающих в водосборном бассейне (см. табл. 1—3), для нее характерно более низкое содержание кремнезема, глинозема и калия, тогда как содержания кальция, магния и железа существенно выше. Эти отличия наглядно обнаруживаются при сравнении терригенной части байкальских осадков с гранитоидами, наиболее широко представленными в водосборном бассейне (см. табл. 3). Поскольку на терригенную часть осадков оказывают влияние и другие породы Байкальского бассейна, то повышенное содержание железа, магния и кальция связано с влиянием на состав осадков амфиболитов и мраморов. Терригенная составляющая осадков также отличается от кайнозойских песков и разновозрастных песков, состав которых определяется ветровым переносом.

Обнаруженные различия состава байкальской взвеси и речных наносов во многом определяются физико-химическими условиями их образования. Однако отметим, что состав байкальской взвеси получен расчетным методом, а не экспериментально, поэтому нет возможности достоверно определить роль взвеси в формировании терригенного вещества. Решение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Предварительный этап такой работы был проведен с помощью статистических методов. Были рассчитаны значимые различия средних содержаний компонентов осадка (табл. 4), позволившие выделить группы химических элементов, маркирующие теплые и холодные климатические эпизоды. Сравнение содержания основных петрогенных элементов (скв. BDP-98) в плейстоцене и плиоцене показало, что более высокие содержания в плиоцене имеют  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$ . Сопостав-

Таблица 4. Отношение средних содержаний оксидов и их стандартных отклонений теплых и холодных периодов в различные климатические эпохи

Интервал, м	Геологическая эпоха	SiO <sub>2</sub> блоч.	SiO <sub>2</sub> тер.	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ.	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Va + Ce	Sr	Zr	П.л.л.
<b>Отношение средних содержаний компонентов (теплый/холодный эпизоды)</b>																	
0—100	Плейстоцен	3.38	0.99*	1.01*	0.99*	0.93*	0.99*	0.89	1*	0.86	0.9	0.86*	1.26*	0.97*	0.95*	1.12	1.36
100—250	Плиоцен	2.01	0.99*	1*	0.97*	0.96*	1.09*	0.95*	0.98*	0.87	0.94	1.06*	1.31	0.99*	0.87	0.98*	1.18
300—450	Миоцен	1.79	1.03*	0.97*	0.97*	0.93*	0.83	0.95	0.9	1*	1.02*	0.71	0.91*	0.96*	0.79	1.17	1.01*
450—600	Миоцен/авандельта	1.89	1.05	1.02*	0.98*	0.86	0.74*	0.93	0.85	0.98*	1.04*	0.68	0.95*	0.99*	0.8	1.06*	0.99*
<b>Отношение средних содержаний компонентов между разными геологическими эпохами</b>																	
0—100/100—250	Плейстоцен/плиоцен	0.85*	1.01*	1.07	0.95	1.08	1.42	1.36	1.28	1.39	1.3	0.85*	1.04*	1.18	1.43	1.13	0.72
100—250/300—450	Плиоцен/миоцен	1.15	1.03	0.88	0.95	0.98*	1.07*	0.81	0.98*	0.89	0.96*	1.07*	1.1*	0.96	1.15	0.81	1.03*
300—450/450—600	Миоцен/авандельта	1.63	1.04	0.95	0.96	0.95*	0.74	0.94	0.89	0.96	1.07	0.63	1.23	0.99*	0.75	0.98*	0.94
<b>Отношение величин стандартных отклонений содержания компонентов (теплый/холодный эпизоды)</b>																	
0—100	Плейстоцен	2.31	1.59	1.38	1.66	1.5	1.68	1.47	1.48	1.45	1.32	1.26**	0.98**	1.26**	1.53	1.02**	1.95
100—250	Плиоцен	1.52	1.28	1.48	1.36	0.77	1.07**	0.92**	0.91**	0.89**	0.86**	1.51	1.32	1.14**	0.77	0.83**	1**
300—450	Миоцен	0.99**	1.03**	1.06**	0.75	0.48	0.48	1.19**	0.73	1.21**	0.94**	0.46	0.66	0.74	0.68	1.43	0.75
450—600	Миоцен/авандельта	1.07**	0.63	1.54	1.1**	0.46	0.36	1.08**	0.46	1.36**	1.22**	0.44	1.17**	1.55	1.13**	0.97**	0.71**
<b>Отношение величин стандартных отклонений содержания между разными геологическими эпохами</b>																	
0—100/100—250	Плейстоцен/плиоцен	1.49	1.23	1.85	1.24	1.14**	1.36	1.85	1.5	1.5	2.07	0.55	1.57	1.61	1.61	1.26	1.06**
100—250/300—450	Плиоцен/миоцен	1.31	1.36	1.22	1.1**	1.01**	1.31	1.41	0.86**	1.96	1.49	1.99	2.28	1.08**	0.72	0.6	1.16**
300—450/450—600	Миоцен/авандельта	1.46	0.99**	0.96**	1.41	0.88**	0.5	1.22	0.74	0.98**	1.17**	0.57	1.29	2.12	1.17**	1.35	1.16**

\* Средние, согласно критерию Стьюдента, равны.

\*\* Дисперсии, согласно критерию Фишера, равны.

ление этих временных интервалов по скв. BDP-96 показало, что они имеют такую же тенденцию, т.е. можно предполагать, что это явление закономерно. Сравнение средних содержаний элементов, накопленных в плиоцене—миоцене, показало, что изменения содержания биогенного и терригенного кремнезема, титана, алюминия, магния и натрия статистически закономерны, т.е. их содержание увеличивается в плиоцене. Можно предположить, что увеличение содержания элементов и снижение других вызвано более интенсивным протеканием процессов выветривания [Кузьмин и др., 2001].

Наибольший интерес вызывают данные о составе осадков, образовавшихся в плейстоцене, так как именно в это время появились горные ледники [Коллектив..., 1998; Карабанов, Кузьмин, 2000]. Средние содержания в холодные и теплые периоды плейстоцена и плиоцена не для всех элементов имеют статистически значимые различия, они установлены только для  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}$ . Можно полагать, что различие в содержаниях этих элементов связано с неодинаковой устойчивостью плагиоклаза и калиевого полевого шпата в холодные и теплые периоды [Кузьмин и др., 2001]. Важно подчеркнуть, что такие же соотношения элементов свойственны и осадкам скв. BDP-96. Различие составов осадков, образующихся в условиях авандельты в холодные и теплые периоды, отмечается, прежде всего, для  $\text{SiO}_2$  тер.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Дело в том, что в процессах осадконакопления в авандельте основную роль играют крупные (песчаные) частицы, представленные темноцветными минералами, которые в холодные периоды лучше сохраняются.

### ВАРИАЦИИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ КОМПОНЕНТОВ В БАЙКАЛЬСКИХ ОСАДКАХ В ХОЛОДНЫЕ И ТЕПЛЫЕ ПЕРИОДЫ

Как показали расчеты, описанные выше, различия в особенностях накопления петрогенных элементов в ледниковые и межледниковые периоды существуют, но они не столь велики, как предполагалось ранее, поскольку скорость накопления осадков и динамика выноса минерального вещества из обнажений и почв скрывают роль климата в процессах выветривания. Это четко проявляется в весьма существенных значениях дисперсий и стандартных отклонений содержаний элементов в холодные и теплые периоды (см. табл. 4).

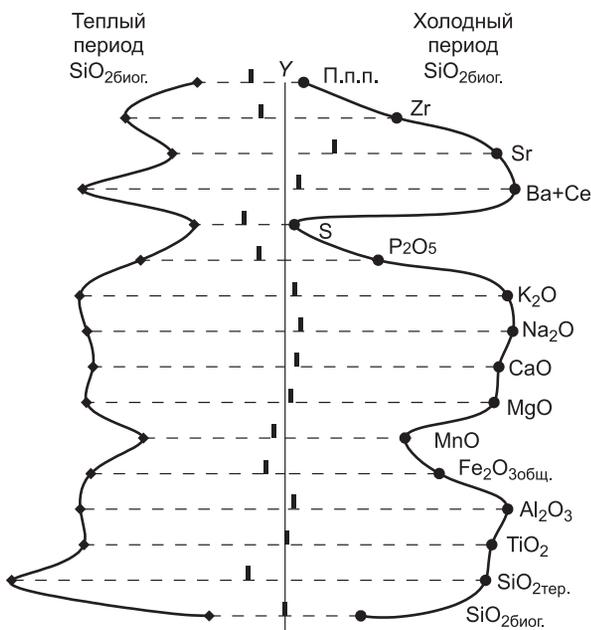
Обратимся к результатам парной корреляции элементов с  $\text{SiO}_2$  биог. верхних 100 м ледниковых и межледниковых периодов плейстоцена скв. BDP-96 (рис. 5). Чем засечки ближе к вертикальной оси ( $Y$ ), тем больше совпадение между правым и левым графиками. Там, где отклонения от оси  $Y$  малы, нет отличия между теплыми и ледниковыми периодами. Корреляционный анализ позволил выделить элементы, которые имеют наиболее высокие значения коэффициентов корреляции с биогенным кремнеземом. При этом важно, чтобы в теплые и холодные периоды эти коэффициенты отличались. Значимые различия в парных коэффициентах корреляции с биогенным кремнеземом имеют цирконий, стронций, сера, фосфор и потери при прокаливании (см. рис. 5). Более строгое выявление корреляционных связей между элементами в различные климатические эпизоды можно сделать, предварительно сгруппировав массив исходных данных, выделив с помощью кластерного анализа интервалы осадков, сформировавшихся в существенно различные этапы осадконакопления. Кластерный анализ<sup>1</sup> выделяет группы независимо

<sup>1</sup> Идея метода кластер-анализа весьма наглядна. Предполагается, что в  $n$ -мерном пространстве существует матрица, с помощью которой можно увидеть, что зависимое множество объектов проявляет свойство группировки в кластеры. Вообще вся методика кластер-анализа строится на здравом смысле и эмпирических данных, которые, как оказывается, убедительно подтверждают первоначальные интуитивные соображения о возможности разглядеть в  $n$ -мерном пространстве объективно существующую гетерогенность задаваемого множества объектов.

Среди алгоритмов кластер-анализа часто используемой является иерархическая агломеративная (объединяющая) кластер-процедура. С ее помощью можно выполнить тонкий структурный анализ совокупности кластеризуемых объектов и при помощи некоторых критериев определить наиболее оптимальные варианты разбиений на однородные кластеры. Иерархическая агломеративная кластер-процедура представляет собой пошаговый алгоритм, при котором на каждом шаге происходит объединение множества объектов, подлежащих классификации, в непересекающиеся кластеры, при этом каждое последующее объединение относится к кластерам, полученным на предыдущем шаге. Узловым моментом является выбор конкретного вида меры близости, от которого зависит разбиение на классы. При решении этого вопроса следует исходить из физической природы объектов и из содержания решаемой задачи. Наиболее часто в качестве меры близости принимается евклидово расстояние [Гусев, Карпов, 1974]. Каждая переменная или объект может помещаться в кластер только один раз, поэтому группирование характеризуется непересекаемостью связей. Кластер-анализ, подобно факторному, предусматривает кластерирование переменных (анализ  $R$ -типа) и кластерирование отдельных объектов (проб), т.е. анализ  $Q$ -типа.

В анализе  $R$ -типа оценивается коррелированность используемых переменных. В этом случае каждая переменная помещается в кластер как отдельный элемент, что позволяет в дальнейшем исследовании использовать не все переменные, но наиболее представительные для данного кластера. В общем случае кластер- и факторный анализы дают сходные результаты для  $R$ -типа. Но в кластер-анализе каждая переменная как элемент помещается в отдельный кластер, тогда как в факторном анализе переменные могут быть связаны с различными факторами.

Для анализа  $Q$ -типа факторный и кластер-анализы дают сходные результаты при слабой зависимости или некоррелированности переменных, но в случае кластер-анализа независимость переменных может быть достигнута предварительным кластерированием переменных. В этом смысле кластер-анализ выполняет одни и те же задачи, что и факторный, но в отличие от последнего может использовать значительно большее количество переменных.



**Рис. 5. Сравнение парных корреляций элементов с  $\text{SiO}_2$  биог. теплых и холодных периодов 0—100 м (скв. BDP-96-2).**

от вида исходной информации, что позволяет выделять новые, непредполагаемые классы без введения каких-либо априорных (субъективных) предположений об эталонных классах или группах. Достоинством такого подхода является то, что одновременно с классификацией исследуется связь факторов (переменных) и на этой основе формируются группы.

Результаты кластерного анализа химического состава осадков, накопленных в плейстоцене, плиоцене, миоцене и в условиях палеобаргузинской авандельты в теплые и холодные периоды, приведены на рис. 6.

Статистическая обработка состава донных плейстоценовых отложений скв. BDP-98 дала возможность установить ряд петрогенетических особенностей накопления элементов в теплые и холодные

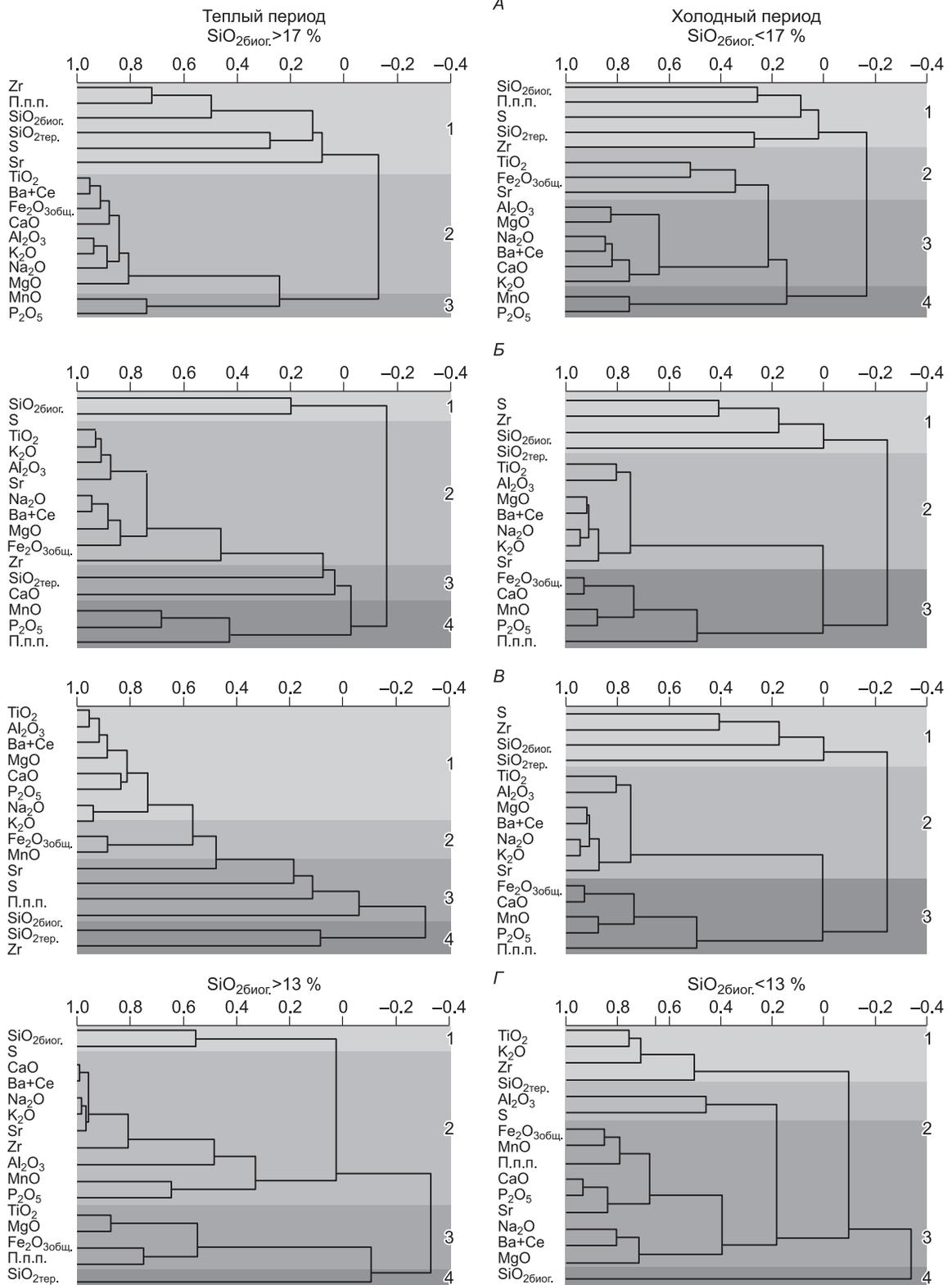
климатические эпизоды. Следует напомнить, что плейстоцен в Байкальском регионе характеризуется появлением горных ледников [Коллектив..., 2000]. Резкие колебания содержания биогенного кремнезема в плейстоцене на ледниковых и межледниковых интервалах указывают на существенные различия климатических условий теплых и холодных периодов (см. рис. 4).

На рис. 6, А приведены дендрограммы корреляционного анализа, на которых видны отличия групп элементов холодного и теплого периодов. В периоды похолодания в донных осадках выделяются четыре группы элементов. Первая (S, п.п.п., Zr,  $\text{SiO}_2$  биог.,  $\text{SiO}_2$  тер. и только в теплые периоды к ним добавляется Sr) имеет отрицательную корреляцию со второй, третьей группами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ba + Ce,  $\text{Na}_2\text{O}$ , MgO, CaO, Sr) и четвертой (MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Вторая и третья группы между собой имеют нейтральную корреляцию. Установленные зависимости позволяют предположить, что в холодные периоды вторая и третья группы объединяют терригенные элементы, включая CaO, Sr, поскольку плагиоклазы практически не разрушаются. К этим же группам можно отнести MnO и  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Отрицательные коэффициенты корреляции (КК)  $\text{SiO}_2$  биог., п.п.п., Zr и группа терригенных элементов свидетельствуют о низкой степени химического выветривания в это время и объясняется это тем, что осадки представлены плагиоклазом и в меньшей мере глинистыми минералами, т.е. соотношение минералов в донных отложениях отвечает составу исходных пород водосборного бассейна. Это предположение будет подтверждено расчетом минерального состава по данным химического анализа (см. далее).

Таким образом, дендрограммы корреляционных зависимостей элементов для теплых и холодных периодов позволяют выявить элементы, маркирующие условия осадконакопления. Например, в теплые периоды с изменением содержания биогенного кремнезема связано накопление Sr, CaO, MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а в холодные — Zr и S. Возможно, это происходит потому, что в холодные периоды органическое вещество накапливается симбатно с диатомовыми водорослями.

Наиболее наглядно различие теплых и холодных периодов, проявленное в химическом составе, показано на графиках корреляционных зависимостей элементов каждого индивидуального компонента (см. рис. 6, А, Б). Характер парных корреляций для CaO, Sr, MnO, Zr, S,  $\text{P}_2\text{O}_5$  качественно отличается для холодных и теплых периодов. Для элементов ( $\text{SiO}_2$  биог.,  $\text{SiO}_2$  тер.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ba + Ce, п.п.п.), величины парных коэффициентов корреляций которых изменяются синхронно, в холодный и теплый периоды различия в величинах корреляции по отношению к таким элементам, как CaO, S, Sr, Zr, сохраняются. Интересной закономерностью является то обстоятельство, что величины КК для  $\text{SiO}_2$  тер. и  $\text{SiO}_2$  биог. по всем элементам и в холодные, и теплые периоды изменяются симбатно.

Сделаем некоторые обобщения. На интервале 0—600 м как для теплого, так и для холодного периодов типична нейтральная или отрицательная корреляция между содержанием  $\text{SiO}_2$  биог. и  $\text{SiO}_2$  тер. (см. рис. 6). В теплые периоды величина отрицательного КК между этими элементами больше, чем в холодные. Следовательно, накопление биогенного кремнезема связано с интенсивностью процессов химического выветривания (растворимостью в почвенных и грунтовых водах) и косвенно с поступлением терригенного кварца. Чем больше терригенного кварца, тем меньше накапливается биогенного. В теплые периоды биогенный кремнезем имеет положительную корреляцию с содержанием S, а в холодные с Zr,



**Рис. 6. Кластер-дендрограммы для осадков скв. BDP-98:**

плейстоцена (0—100 м) (А), плиоцена (100—250 м) (Б), верхнего миоцена (300—450 м) (В) и формирующихся в условиях авандельты (450—600 м) (Г). 1—4 — группы — пояснение см. в тексте. Горизонтальная шкала — степень корреляционной связи между элементами по данным парной корреляции.

в то время как терригенный кремнезем как в теплые, так и в холодные периоды имеет нейтральную корреляцию со всеми элементами, кроме интервала 450—600 м (см. рис. 6, Г).

Представляется вполне закономерным, что содержание биогенного кремнезема возрастает, когда интенсивность накопления терригенного вещества снижается. Это подтверждается тем, что коэффициенты корреляции  $\text{SiO}_2_{\text{биог.}}$  с CaO, S и Zr в холодные и теплые периоды существенно различаются, тогда как для других элементов они имеют близкие значения. Вероятно, это связано с тем, что в холодный период процессы накопления органического вещества затухают, и эти элементы поступают с терригенным веществом.

Отсутствие положительной корреляции величин содержания стронция с железом, алюминием, титаном, магнием в теплые периоды и ее существование в холодные подтверждает предположение об интенсивном разрушении исходного материала, выносимого из коры выветривания и накопления продуктов только физического разрушения пород в холодные периоды.

Отметим, что дендрограмма для интервала 100—250 м скв. BDP-98 (см. рис. 6, Б) сопоставима с дендрограммами 0—100 м и 300—450 м скв. BDP-96. В этих дендрограммах выделяются три основные группы элементов, множественные коэффициенты корреляции Ca и Sr имеют положительные значения в холодные периоды и отрицательные в теплые. Дендрограммы 450—600 м существенно отличаются. Во-первых, большинство элементов не образует пары, а формирует одну размытую группировку. Коэффициенты корреляции Ca и Sr в холодные периоды имеют положительную величину, а в теплые интервалы принимают нейтральные значения (см. рис. 6, Г).

### МИНЕРАЛОГИЯ БАЙКАЛЬСКИХ ОСАДКОВ ПО ДАННЫМ XRD-АНАЛИЗА

Рентгенофазовый анализ байкальских донных отложений, выполненный Р. Дейком с соавторами [1993], Э.П. Солотчиной [2009], подтвердил, что, несмотря на присутствие в водосборном бассейне кристаллических сланцев, гнейсов гранулитовой фации, мраморов и мезозойских осадочных пород (от песчаников до глинистых сланцев) [Пампура и др., 1993; Ломоносов и др., 2001], основным источником осадочного материала, поступающего в озеро на всех интервалах, являются породы гранитного состава [Литвиновский и др., 1993]. Установлено, что осадки содержат неизменные минералы исходных пород — кварц, плагиоклазы (реже КПШ), роговую обманку и хлорит. Слоистые силикаты, представленные иллитом, смектитом, редко биотитом, хлоритом и каолинитом, являются продуктом химического выветривания. Грубозернистые осадки содержат пертитизированный калиевый полевой шпат, что свидетельствует о затухании процессов химического выветривания в плейстоцене.

В целом донные отложения оз. Байкал на ледниковых интервалах в значительной степени отражают минеральный состав коренных пород. Однако детальные исследования минерального состава голоцен-плейстоценовых осадков, вскрытых кернами BDP-93-2, VER-93-2 GC-24 (Селенгинско-Бугульдейская перемычка) и керном BDP-96-2 (Академический хребет), методами XRD-анализа и ИК-спектроскопии показали, что минералогический состав байкальских отложений отличается от материнских пород водосборного бассейна [Солотчина, 2009; Solotchina et al., 2009]. Это различие сохраняется как в ледниковые, так и межледниковые периоды, следовательно, основные минералы подверглись существенному изменению до захоронения на дне Байкала.

Полевые шпаты в изученных кернах представлены в основном плагиоклазами, тогда как калиевый полевой шпат присутствует в осадках в незначительных количествах. На Селенгинско-Бугульдейской перемычке как в межледниковье, так и в ледниковое время доля калиевых полевых шпатов составляет не более 5 %, плагиоклазов ~ 9.5 %, при общем содержании полевых шпатов около 14—16 %. На Академическом хребте, в отличие от Селенгинско-Бугульдейской перемычки, где основная масса осадка поступает в виде влекомых наносов, ситуация иная, в донные отложения взвесь поступает из толщи байкальских вод. Анализ распределения плагиоклазов и калиевых полевых шпатов показал, что на теплых интервалах содержание плагиоклазов изменяется от 8 до 13 %, калиевого полевого шпата — от 4 до 8 %. В холодных интервалах доля плагиоклазов составляет от 12 до 18.5 %, калиевых полевых шпатов — от 6 до 10 %. Очень важно подчеркнуть, что холодные и теплые интервалы отличаются не только содержанием полевых шпатов, но и их составом. На межледниковых интервалах обоих разрезов плагиоклаз представлен альбитом, наиболее устойчивым к выветриванию. В ледниковое же время в осадках Селенгинско-Бугульдейской перемычки (сартанское оледенение) откладывается преимущественно олигоклаз.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ БАЙКАЛЬСКИХ ОСАДКОВ, РАССЧИТАННЫЙ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Результаты рентгенофазового анализа показали высокую информативность минерального состава осадков для палеоклиматических реконструкций. Однако аналитические исследования минерального

состава с детальным шагом, равным определению биогенного кремнезема по всему разрезу скважины, вряд ли целесообразны. Возможно применение вычислительных средств, которые позволят рассчитывать минеральный состав, опираясь только на содержание биогенного кремнезема и химический состав отложений.

Рассмотрим наиболее существенные особенности применения предлагаемого метода. С целью уточнения взаимосвязи химического и минерального составов донных отложений был применен симплекс-метод, использующий алгоритм решения оптимизационной задачи линейного программирования путем перебора вершин выпуклого многогранника в многомерном пространстве. Метод был разработан американским математиком Д. Данцигом [Dantzig, De Haven, 1962]. Задача линейного программирования состоит в том, что необходимо максимизировать или минимизировать некоторый линейный функционал на многомерном пространстве при заданных линейных ограничениях. Использование симплекс-метода требует предварительного согласования химического и минералогического составов. Это позволяет сформировать матрицу минералов, точно описывающую данный тип отложений.

Однако симплекс-метод не позволяет описывать твердые растворы — переслаивающиеся двух-трехслойные силикаты с адсорбированными элементами в межслоевых пространствах. В нем такие системы рассматриваются как отдельные идеальные фазы — монтмориллонит, иллит, хлорит, мусковит, пиррофиллит, каолинит, вермикулит, биотит и др. В исходную матрицу расчета включаются и неслоистые компоненты, такие как кварц, анортит, альбит, КПШ, пирит и др. Этот список может быть расширен или сокращен, но он всегда представлен минералами и соединениями со строгой стехиометрической формулой. Обязательным условием является точное соответствие химическому составу исследуемого интервала исходной матрицы минерального состава. Использование стехиометрической записи формулы минерала переменного состава  $K[(Mg Fe^{+3} R^{+3})_3(Si_{3-x} R_{1+x}) O_{10}](OH)_2$  невозможно. В первую очередь это касается смектитов, поскольку в межслоевом пространстве этих минералов могут присутствовать элементы (Na, Ca, Rb, Cs), которые включить в стехиометрические формулы этих минералов нельзя. В ряде случаев единственным способом решения этой проблемы является удаление таких элементов из химического анализа и пересчет состава терригенной составляющей на 100 %.

Чтобы эффективно использовать предлагаемый метод, необходимо сделать расчет условной стехиометрической формулы смешанослойных минералов, в которых чередуются слои разного типа. Это минералы, подобные иллит-смектиту и хлорит-смектиту.

Опишем подробно особенности подготовки исходных данных для расчета по данным химического анализа минерального состава осадка. В качестве теста используем данные из монографии Э.П. Солотчиной [2009]. В табл. 5 приведен химический состав осадков из скв. BDP-96-2. Использовались максимально близкие по глубине образцы, в которых отличия в содержании биогенного кремнезема минимальны. Анализ коэффициентов корреляции, приведенный выше, позволяет предположить, что отличия в содержании петрогенных элементов также незначительны. Следовательно, мы можем с полным основанием использовать эти данные как внутренний стандарт соответствия химического состава минеральному для донных отложений оз. Байкал.

Для того, чтобы точно представить химический состав осадка в виде стехиометрических формул минералов, терригенная составляющая осадка еще раз пересчитана на 100 %. Были удалены титан, марганец, сера, те элементы, которых нет в структурных формулах минералов, используемых в расчетах. Из всего разнообразия минеральных видов, встречающихся в байкальских осадках, в исходный список

Таблица 5. Химический состав плейстоцен-плиоценовых осадков керна BDP-96-2 (мас. %)

Абсолютная глубина, м	SiO <sub>2</sub> биог.	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	S
17.52	34.6	71.53	0.56	11.03	5.33	0.09	1.68	1.58	1.53	1.69	0.11	7.91	0.11
		54.50	—	16.86	8.15	—	2.57	2.42	2.34	2.54	0.17	12.1	—
32.41	3.9	62.80	0.70	14.85	7.09	0.10	2.20	1.90	2.08	2.38	0.16	6.96	0.26
		60.53	—	15.58	7.44	—	2.31	1.99	2.18	2.49	0.17	7.31	—
67.94	8.9	58.75	0.83	15.90	6.68	0.08	2.61	2.23	2.26	2.57	0.21	6.64	0.25
		56.20	—	17.92	7.53	—	2.94	2.52	2.62	2.55	0.24	7.49	—
98.25	30.8	71.83	0.50	10.19	4.74	0.06	1.41	1.37	1.37	1.60	0.11	6.89	0.09
		59.71	—	14.83	6.89	—	2.05	1.99	1.99	2.34	0.16	10.0	—

Примечание. Первая строка — химический состав исходной пробы; вторая — состав пересчитан на терригенную часть осадка. Образцы взяты в непосредственной близости от проб, для которых определен минералогический состав.

Таблица 6. Минеральный состав для расчета химического состава осадка без смешанослойных минералов (скв. 96, гл. 98.25 м)

Минерал	Химическая формула	Мас. %
Кварц	SiO <sub>2</sub>	10.5
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9.0
Анортит	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.5
Иллит	K <sub>0.75</sub> Al <sub>2.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Mg <sub>0.25</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	16.2
Мусковит	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	10.4
Хлорит	Mg <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	1.1
Хлорит (железистый)	Fe <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	1.1
Каолинит	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	1.2
Всего	—	51.0

включены неслоистые минералы: кварц аморфный и кристаллический, альбит, анортит, калиевый полевой шпат, фосфаты — апатит, витлокит, слоистые силикаты, каолинит, монтмориллониты (5 миналов), иллиты (10 миналов), хлорит, мусковит, биотит, флогопит, пренит.

Сложность расчетов минерального состава пород, содержащих смешанослойные минералы (переслаивающиеся с разной степенью порядка двух-трехслойные силикаты), в том, что единой стехиометрической формулы для этих групп глинистых минералов нет. Слоистым силикатам типа 2:1 присущ изоморфизм. В тетраэдрах Si<sup>4+</sup> замещаются на Al<sup>3+</sup>, а катионы в октаэдрах R<sup>3+</sup> на R<sup>2+</sup>. Поскольку эти нестехиометричные замещения не записаны в классической формуле минерала, то при расчетах минерального состава нарушается баланс масс. Следовательно, для смешанослойных минералов типа иллит-сметтит и хлорит-сметтит требуется, согласно принятым методам [Буллах, 1967], рассчитать по химическому составу формулу слоистого силиката.

Приходящаяся на смешанослойные минералы доля химического состава осадка была рассчитана следующим способом.

1. Для расчета химического состава сформирован список минералов, отвечающий минеральному составу донным осадкам (табл. 6). Из списка слоистых силикатов [Солотчина, 2009] исключены глинистые минералы.

2. С помощью симплекс-метода рассчитан химический состав, представленный минеральной ассоциацией смешанослойных минералов (табл. 7).

3. Определен химический состав глинистых минералов как разность исходного состава пробы и состава минеральной ассоциации без смешанослойных минералов.

4. По химическому составу смешанослойных минералов, согласно [Булах, 1964; Расчет..., 2007], рассчитаны структурные формулы глинистых минералов.

Сущность методов расчета стехиометрических формул минералов по результатам химического анализа заключается в пересчете состава минерала, приведенного в массовых процентах, на относительные величины, показывающие в едином масштабе количества тех простейших частиц, из которых построена кристаллическая решетка минерала. В качестве этих относительных величин используются атомные количества. Существуют два основных метода расчета: расчет по кислороду и вывод формулы по анионам. Методы расчета формул по кислороду основаны на том, что в кристаллической решетке минералов число атомов кислорода в элементарной ячейке всегда остается постоянным, независимым от изоморфных замещений одних катионов другими [Булах, 1964].

#### Расчет стехиометрической формулы гидрослюды (иллита)

Расчет формул минерала слюды выполнялся по следующему алгоритму.

1. Находятся молекулярные количества каждого компонента. Для этого вычисляется отношение весового процента к молекулярному весу.

Таблица 7. Химический состав смешанослойных минералов

Компонент	Глубина отбора пробы, м			
	17.52	32.41	67.94	98.25
SiO <sub>2</sub>	48.020	57.300	47.480	34.450
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.380	3.190	9.000	19.670
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.450	16.440	16.130	14.740
MgO	2.990	3.150	5.070	1.470
CaO	4.510	3.940	4.960	2.000
Na <sub>2</sub> O	2.719	1.422	2.498	3.456
K <sub>2</sub> O	0	0.050	0.622	2.370
H <sub>2</sub> O	23.918	14.487	14.217	21.831

2. Рассчитываются атомные количества катионов умножением молекулярного количества компонентов на число катионов в его формуле.

3. Подсчитывается сумма атомных количеств кислорода.

4. Определяется делитель (расчетный фактор) как частное от деления суммы всех атомных количеств кислорода на число атомов кислорода в теоретической формуле минерала. Для минералов гидрослюдистой группы оно равно 22.

5. Находятся числа каждого из катионов в формуле минерала произведением соответствующего ему атомного количества на расчетный фактор. Число атомов кислорода, согласно основному условию всех расчетов, приравнивается к теоретическому.

Коэффициенты вычисляются умножением числа анионов на коэффициент катионов и делением на коэффициент анионов. Алюминий в глинистых минералах может занимать позицию и в четвертой, и в шестерной координации. Если количество кремния меньше 8, то недостающие вакансии занимает алюминий (тетраэдрическое положение). Остальные ионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  помещаются в октаэдрические положения, а  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$  — межслойные положения (ставятся впереди формулы) [Расчет..., 2007]. Количество кислорода и OH-группы в данных условиях не рассчитывается, а берется из теоретической формулы гидрослюд. Коэффициенты сокращаем на 2 и получаем формулу  $Na_{0.59}K_{0.27}Ca_{0.19}(Mg_{0.19}Fe_{1.08}Al_{1.06})(Al_{0.97}Si_{3.03}O_{10})(OH)_2$ .

### Расчет стехиометрической формулы монтмориллонита

Вычисляются атомные отношения катионов. Для этого содержание каждого оксида в массовых процентах делят на молекулярную массу этого оксида и умножают на число катионов в формуле оксида, получаем атомные отношения катионов. Для удобства расчетов увеличивают полученные величины, умножая на  $10^4$ . Затем определяется сумма атомных отношений для основных катионов минерала (без обменных катионов). Определяют делитель, для чего сумму атомных отношений делят на число катионов в октаэдрическом и в тетраэдрическом слоях (для монтмориллонита оно равно 6). Доля каждого катиона в формуле будет равна частному атомного отношения оксида и делителя. В расчете данной стехиометрической формулы число кислорода и воды не рассчитывалось, а было взято из теоретической формулы монтмориллонита. Получена следующая стехиометрическая формула монтмориллонита  $Na_{0.55}Mg_{0.18}Al_{0.73}Fe_{0.91}Si_{2.83}Al_{1.17}O_{10}(OH)_2(H_2O)_4$ .

Пример расчета условной стехиометрической формулы иллит-сметкита для глубины 98.25 м скв. BDP-96-2 приведен в табл. 8. Аналогичным способом была рассчитана формула хлорит-сметкита.

Рассчитанные условные стехиометрические формулы смешанослойных алюмосиликатов (табл. 9) были включены в исходный список минеральных фаз для расчета минералогического состава донных отложений. Из монографии Э.П. Солотчиной [2009] выбраны пробы с наиболее полной геохимической и минералогической характеристикой. Следует отметить, что достигнута очень высокая степень согласования. Ограничения вводились только на влагосодержание (потери при прокаливании).

### Расчет стехиометрической формулы хлорит-сметкита

Для расчета стехиометрической формулы хлорит-сметкита производится перерасчет суммы оксидов на 100 %. Затем содержание каждого оксида в составе, приведенном к 100 %, делят на молекулярную массу этого оксида и умножают на число катионов в формуле оксида, получаем атомные отношения катионов. Для удобства расчетов увеличивают полученные величины, умножая на  $10^4$ .

Таблица 8. Расчет стехиометрической формулы монтмориллонита

Компонент	Содержание, мас. %	Молекулярная масса оксида	Атомные отношения катионов	Доля катиона	Итоговая формула	
SiO <sub>2</sub>	35.29	60	5872	2.83	Si	2.83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.15	102	3953	1.90	Al	1.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.11	160	1892	0.91	—	—
MgO	1.51	40	374	0.18	Mg	0.18
CaO	2.05	56	366	0.18	Al	0.73
Na <sub>2</sub> O	3.54	62	1142	0.55	Fe	0.91
H <sub>2</sub> O	22.36	—	—	—	Na	0.55
Сумма	100.00	—	12457	—	Ca	0.18
		Делитель	6			
		Расчетный фактор	2076.1			

Таблица 9. Условные стехиометрические формулы глинистых минералов

Глубина, м	Формула
<b>Монтмориллониты</b>	
18.45	$\text{Na}_{0,44}\text{Mg}_{0,37}\text{Al}_{0,32}\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_{3,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
32.59	$\text{Na}_{0,2}\text{Mg}_{0,34}\text{Al}_{0,27}\text{Fe}_{0,9}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
67.85	$\text{Na}_{0,35}\text{Mg}_{0,55}\text{Al}_{0,19}\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{3,43}\text{Al}_{0,57}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
98.13	$\text{Na}_{0,55}\text{Mg}_{0,18}\text{Al}_{0,73}\text{Fe}_{0,91}\text{Si}_{2,83}\text{Al}_{1,17}\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
<b>Иллит-сметит</b>	
18.45	$\text{Na}_{0,46}\text{Ca}_{0,42}\text{Mg}_{0,39}\text{Fe}_{1,05}\text{Al}_{0,35}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
32.59	$\text{Na}_{0,21}\text{K}_{0,005}\text{Ca}_{0,32}\text{Mg}_{0,36}\text{Fe}_{1,05}\text{Al}_{0,29}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
67.85	$\text{Na}_{0,38}\text{K}_{0,06}\text{Ca}_{0,42}\text{Mg}_{0,59}\text{Fe}_{1,06}\text{Al}_{0,56}\text{Al}_{0,27}\text{Si}_{3,73}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
98.13	$\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,27}\text{Ca}_{0,19}\text{Mg}_{0,19}\text{Fe}_{1,08}\text{Al}_{1,06}\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{3,03}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
<b>Хлорит-сметит</b>	
18.45	$\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,35}\text{Fe}_{1,55}\text{Mg}_{0,32}\text{Al}_{0,57}\text{Si}_{3,43}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
32.59	$\text{K}_{0,01}\text{Na}_{0,34}\text{Ca}_{0,26}\text{Fe}_{1,53}\text{Mg}_{0,29}\text{Al}_{0,46}\text{Si}_{3,54}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
67.85	$\text{K}_{0,09}\text{Na}_{0,56}\text{Ca}_{0,31}\text{Fe}_{1,41}\text{Mg}_{0,44}\text{Al}_{1,24}\text{Si}_{2,76}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
98.13	$\text{K}_{0,3}\text{Na}_{0,66}\text{Ca}_{0,11}\text{Fe}_{1,1}\text{Mg}_{0,11}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{1,7}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

сметита будет иметь следующий вид —  $\text{Na}_{0,75}\text{Ca}_{0,35}\text{Fe}_{1,55}\text{Mg}_{0,32}\text{Al}_{0,57}\text{Si}_{3,43}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Результаты расчетов условных формул хлорит-сметита приведены в табл. 11, проведенное сопоставление результатов расчета и аналитических данных — в табл. 12.

Разработанный способ построения условных кристаллохимических формул в сочетании с симплекс-методом позволяет рассчитать минеральный состав байкальских осадков, отлагавшихся в различных условиях климата и окружающей среды. В табл. 5 приведено сравнение результатов расчета минерального состава и аналитических определений. В данном примере разработанный метод использован для определения минерального состава тех горизонтов, где минеральный состав аналитически не определялся, а сопоставление проводится с теми пробами, где неизвестен химический состав. Единственным критерием сходства проб является содержание биогенного кремнезема, что позволяет считать, что эти пробы взяты из горизонтов со сходным химическим составом. Как можно убедиться, полученное решение достаточно точно соответствует данным рентгеновского дифракционного (XDR) анализа. Масштаб отличий определяется главным образом тем, что в кристаллохимических формулах фаз, полученных XRD-методом, не учитываются такие элементы, как сера, марганец, титан, потери при прокаливании

Рассчитываются атомные количества катионов умножением молекулярного количества компонентов на число катионов в его формуле. Рассчитывается количество анионов умножением молекулярного количества на коэффициент аниона. Подсчитывается сумма атомных количеств кислорода.

Определяется делитель (расчетный фактор) как частное от деления суммы всех атомных количеств кислорода на число атомов кислорода в теоретической формуле минерала. Для хлорит-сметитов это число равно 12. Находятся числа каждого из катионов в формуле минерала произведением соответствующего ему атомного количества на расчетный фактор. Число атомов кислорода, согласно основному условию всех расчетов, приравнивается к теоретическому. Сумма кремния и алюминия должна быть равна 4, для этого пересчитываются коэффициенты, умножая их на дополнительный множитель (табл. 10). В расчете данной стехиометрической формулы число кислорода и воды не рассчитывалось, а было взято их классической формулы монтмориллонита. Формула хлорит-

Таблица 10. Данные для расчета условной формулы хлорит-сметита (глубина 17.52 м)

Компонент	Содержание, мас. %	Пересчет на 100 %	Молек. кол-во · 10 <sup>4</sup>	Анионы	Катионы	Коэффициент	Коэффициент пересчета	Итоговая формула	
SiO <sub>2</sub>	48.029	48.03	7993	15986	7993	1.83	3.43	Si	3.43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.383	3.38	664	1991	1327	0.30	0.57	Al	0.57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.45	14.45	1810	5429	3619	0.83	1.55	Fe	1.55
MgO	2.992	2.99	742	742	742	0.17	0.32	Mg	0.32
CaO	4.51	4.51	804	804	804	0.18	0.35	Ca	0.35
K <sub>2</sub> O	0	0.00	0	0	0	0.00	0.00	K	0.00
Na <sub>2</sub> O	2.719	2.72	877	877	1755	0.40	0.75	Na	0.75
H <sub>2</sub> O	23.918	23.92	26552	26552	53103	12.17	22.79	—	—
Сумма	100.001	—	—	52381	—	—	—	—	—
				Делитель	12	Дополнительный множитель			
				Расчетный фактор	4365.07	1.87			

нии и ряд других. Поэтому по минеральному составу, полученному данным методом, невозможно точно определить полный химический состав данной пробы. Тем не менее полученные нами результаты хорошо сопоставимы с данными рентгенофазового анализа. Следовательно, используя данные подходы, мы можем качественно оценить весь объем накопленной химико-аналитической информации по байкальским донным осадкам и выбрать те короткие интервалы керн, исследование которых XRD-методом (или любым другим) даст наиболее ценные сведения о климатических изменениях.

Таким образом, можно считать, что главный источник минерального вещества байкальских отложений — это изверженные метаморфизованные породы гранитного состава. Главные породообразующие минералы — это полевые шпаты, плагиоклаз, олигоклаз андезитового состава и микроклин. В осадках присутствует мусковит — самый стойкий к выветриванию слоистый силикат, слагает от 3 до 23 % компонента байкальских отложений. Поэтому корреляции между содержанием мусковита и климатическими условиями не установлено. Биотит, один из главных компонентов в метаморфических и изверженных породах в водосборе Байкала [Ломоносов и др., 2001], в байкальских отложениях Академического хребта не обнаружен. 10—15 % осадка приходится на долю хлорита и хлорит-сметтита. Хлорит составляет приблизительно 5 % минерального состава. Разброс значений его содержания в керне BDP-96-2 — от 1.5 до 8.5 %. Тонкодисперсный смешанослойный хлорит-сметтит, скорее всего, является продуктом изменения биотита.

Даже в ледниковых толщах тонкодисперсные глинистые минералы слагают около половины терригенной части. На подводных поднятиях озера, таких как Академический хребет (BDP-96-2), где осадок формировался преимущественно осаждением из водной толщи, минеральный состав отложений соответствует продуктам разрушения выветрелых пород, в которых пропорция измененных и устойчивых минеральных компонентов с высокой точностью отражает климатические изменения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что с содержанием биогенного кремнезема (основным палеоклиматическим параметром) строго коррелируют два кристаллохимических параметра: концентрация смектитовых слоев в иллит-сметтите и содержание иллита. Следовательно, количество смектитовых слоев в иллит-сметтите может быть использовано в качестве показателя климатических изменений (табл. 13). В ледниковую стадию МИС 12 (BDP-96-2) их содержание достигает 30 %, это можно принять за «ледниковый индекс» смектитовых слоев. В межледниковья «индекс» возрастает, в позднем голоцене содержание смектитовых слоев в иллит-сметтите достигает максимума (78 %). Таким образом, определение содержания гли-

Таблица 11. Условные стехиометрические формулы хлорит-сметтита

Абсолютная глубина, м	Формула
17.52	$\text{Na}_{0.75}\text{Ca}_{0.35}\text{Fe}_{1.55}\text{Mg}_{0.32}\text{Al}_{0.57}\text{Si}_{3.43}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
32.41	$\text{K}_{0.01}\text{Na}_{0.34}\text{Ca}_{0.26}\text{Fe}_{1.53}\text{Mg}_{0.29}\text{Al}_{0.46}\text{Si}_{3.54}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
67.94	$\text{K}_{0.09}\text{Na}_{0.56}\text{Ca}_{0.31}\text{Fe}_{1.41}\text{Mg}_{0.44}\text{Al}_{1.24}\text{Si}_{2.76}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
98.25	$\text{K}_{0.3}\text{Na}_{0.66}\text{Ca}_{0.11}\text{Fe}_{1.1}\text{Mg}_{0.11}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{1.7}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Таблица 12. Минеральный состав плейстоцен-плиоценовых осадков оз. Байкал, скв. BDP-96, Академический хребет

Абсолютная глубина, м		Терригенный компонент осадка (100 %)							
		Неслоистые минералы		Слоистые силикаты					
		Кварц	Полевой шпат	Иллит-сметтит	Иллит	Мусковит	Хлорит	Хлорит сметтит	Каолинит
18.45	XRD	12.6	12.6	34.0	23.0	6.7	4.0	5.2	1.9
	Расчет	18.2	12.5	33.0	13.4	9.9	1.1	6.2	5.4
32.59	XRD	17.7	16.8	31.8	0	20.8	6.4	4.1	2.6
	Расчет	23.6	11.8	32.8	0	19.6	1.8	4	6.4
67.85	XRD	14.4	15.8	32.9	0	21.9	5.2	7.8	2.1
	Расчет	16.23	14.7	32.3	0	22.7	4.2	6.1	3.7
98.13	XRD	10.5	11.7	38.2	16.2	10.4	2.2	9.6	1.2
	Расчет	22.19	10.9	34.6	25.6	0.6	0	0.5	5.8

Примечание. XRD — рентгенофазовый анализ, расчет — минеральный состав, определенный с помощью симплекс-метода.

Таблица 13. Сравнение расчетного и аналитически определенного минерального состава осадков оз. Байкал, из кернa скв. BDP-96-2 (мас. %)

Минеральный состав	Абсолютная глубина, см			
	430.5	538.0	502.5	446.0
SiO <sub>2</sub> биог.	0.00	0.00	22.05	22.06
Кварц	17.70	19.54	10.67	10.68
КПШ	—	0.56	5.14	5.14
Плагиоклаз	16.80	17.07	9.35	9.35
Иллит-сметит	31.80	29.43	10.21	10.21
Иллит	0.00	0.00	25.01	25.02
Мусковит	20.08	18.87	6.23	6.24
Хлорит	6.40	8.71	3.35	3.35
Хлорит-сметит	4.10	2.30	6.39	6.39
Каолинит	2.60	4.77	1.55	1.56
Итого	99.48	100.00	100.00	100.00

Примечание. 430.5 см — холодный и 502.5 см — теплый эпизоды, по данным [Солотчина, 2009]; 538 см — холодный и 446 см — теплый эпизоды — расчетные данные.

Таблица 14. Содержания минералов, рассчитанные для средних составов осадков плейстоцена, плиоцена, миоцена

Интервал, м	Кварц	Альбит	Анортит	КПШ	Сумма	Мусковит	Хлорит	Каолинит	Аппатит	Иллит	Иллит-сметит	Хлорит-сметит	Сумма
<b>Скв. BDP-98</b>													
0—100 < 17	6.41	13.05	1.98	0.85	22.29	24.83	8.59	7.33	0.46	0	32.77	3.73	36.5
0—100 > 17	5.51	10.44	1.96	0.84	18.75	16.14	0	12.34	0.52	9.25	40.87	2.13	52.25
100—200 < 17	13.95	8.16	1.43	0.29	23.83	18.55	1.79	19.47	0.6	0	27.1	8.65	35.75
100—200 > 17	15.53	5.07	1.42	0.28	22.31	0	1.93	16.74	0.55	24.22	32.08	2.18	58.48
300—450 < 17	11.27	8.39	1.44	0.29	21.39	18.2	2.94	20.82	0.6	0	27.56	8.5	36.06
300—450 > 17	10.3	6.51	1.43	0.29	18.53	0	0.29	15.35	0.42	25.99	34.89	4.54	65.41
450—600 < 13	6.08	9.25	1.41	0.28	17.02	0	0	15.9	0.61	26.76	34.68	4.96	66.4
450—600 > 13	6.08	9.25	1.41	0.28	17.02	0.07	0	15.9	0.61	26.76	34.68	4.96	66.4
<b>Скв. BDP-96</b>													
0—100 < 17	10.01	11.78	1.98	0.85	24.62	23.69	7.24	6.6	0.54	0	33.53	3.78	37.32
0—100 > 17	13.35	8.23	2.0	0.86	24.44	19.22	0	11.51	0.51	0	44.32	0	44.32
100—200 < 17	14.18	7.09	1.99	0.85	24.12	17.79	6.49	19.15	0.58	0	30.77	1.10	31.87
100—200 > 17	16.01	5.03	2.01	0.86	23.91	7.93	0	17.08	0.52	12.08	38.42	0.06	50.56

нистых минералов в донных отложениях является важным инструментом климатических исследований.

Используя средние содержания (см. табл. 1), был рассчитан минеральный состав в донных осадках всего разреза скв. BDP-98. Исследовались теплые и холодные периоды (табл. 14). Установлено, что полевые шпаты слабо реагируют на изменение климата, их содержание в теплые и холодные эпохи практически постоянно (%): 0—100 м (тепло—холод, 18.75—22.29); 100—200 м (22.31—23.83); 300—450 м (21.39—18.53); 450—600 м (17.02—17.02). В то же время содержание глинистых минералов существенно изменяется в теплые и холодные эпизоды (%): 0—100 м (36.50—52.25); 100—200 м (35.75—58.48); 300—450 м (36.60—65.41); 450—600 м (66.40—66.40). Таким образом, наряду с биогенным кремнеземом хорошим индикатором палеоклиматических изменений окружающей среды являются глинистые минералы. Однако для подробного описания отдельных климатических эпизодов необходимо исследовать отдельные, относящиеся к этим эпизодам горизонты осадков.

Разработанный способ построения условных кристаллохимических формул в сочетании с симплекс-методом позволяет установить минеральный состав байкальских осадков, отлагавшихся в различных условиях климата и окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-05-98088), НШ 6153.2012.5.

#### ЛИТЕРАТУРА

**Безрукова Е.В., Богданов Ю.А., Вильямс Д.Ф., Гранина Л.З., Грачев М.А., Игнатова Н.В., Карабанов Е.Б., Купцов В.М., Курьлев А.В., Летунова П.П., Лихошвай Е.П., Черняева Г.П., Шимараева М.К., Якушин А.О.** Глубокие изменения экосистемы Северного Байкала в голоцене // Докл. АН СССР, 1991, т. 321, № 5, с. 1032—1037.

**Булах А.Г.** Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., Недра, 1964, 131 с.

**Гусев В.А., Карпов И.К., Киселев А.И.** Алгоритм построения иерархической дендрограммы кластер-анализом в геолого-геохимических приложениях // Изв. АН СССР, 1974, № 8, с. 61—67.

**Дейк Р., Вебстер Д., Каллендер Э.** Изменение осадков и аутигенная минералогия по колонкам 307Р, 307А-3 на Академическом хребте оз. Байкал // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (10—11), с. 160—173.

**Карабанов Е.Б.** Геологическое строение осадочной толщи озера Байкал и реконструкции изменения климата Центральной Азии в позднем кайнозое: Автореф. дис. ... д.г.-м.н. М., ИЛ РАН, 1999, 72 с.

**Карабанов Е.Б., Кузьмин М.И., Вильямс Д.Ф., Хурсевич Г.К., Безрукова Е.В., Прокопенко А.А., Кербер Е.В., Гвоздков А.Н., Гелетий В.Ф., Вейль Д., Шваб М.** Глобальные похолодания Центральной Азии в позднем кайнозое согласно осадочной записи из озера Байкал // ДАН, 2000, т. 370, № 1, с. 61—66.

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

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

**Кузьмин М.И., Карабанов Е.Б., Каваи Т., Вильямс Д., Бычинский В.А., Кербер Е.В., Кравчинский В.А., Безрукова Е.В., Прокопенко А.А., Гелетий В.Ф., Калмычков Г.В., Горегляд А.В., Антипин В.С., Хомутова М.Ю., Сошина Н.М., Иванов Е.В., Хурсевич Г.К., Ткаченко Л.Л., Солотчина Э.П., Йошида Н., Гвоздков А.Н.** Глубоководное бурение на Байкале — основные результаты // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (1—2), с. 8—34.

**Кузьмин М.И., Карабанов Е.Б., Безрукова Е.В., Бычинский В.А., Прокопенко А.А., Кравчинский В.А., Гелетий В.Ф., Солотчина Э.П., Хурсевич Г.К., Горегляд А.В., Крайнов М.А.** Изменение климата и природной среды Центральной Азии в позднем кайнозое на основе изучения глубоководных скважин из озера Байкал // Глобальные и региональные изменения климата и природной среды позднего кайнозоя в Сибири / Отв. ред. А.П. Деревянко. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, с. 11—105.

**Кузьмин М.И., Хурсевич Г.К., Прокопенко А.А., Феденя С.А., Карабанов Е.Б.** Центрические диатомовые водоросли позднего кайнозоя озера Байкал: морфология, систематика, стратиграфическое распространение, этапность развития (по материалам глубоководного бурения). Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 374 с.

**Литвиновский Б.А., Занвилевич А.Н., Алакшин А.Н., Подладчиков Ю.Ю.** Ангаро-Витимский батолит — крупнейший гранитоидный плутон. Новосибирск, Наука, 1993, 143 с.

**Ломоносов И.С., Антипин В.С., Ломоносова Т.К., Гапон А.Е.** Сопоставление состава и геохимических особенностей коренных пород и твердого стока крупных рек водосборного бассейна озера Байкал // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (1—2), с. 278—297.

**Пампура В.Д., Кузьмин М.И., Гвоздков А.Н., Антипин В.С., Ломоносов И.С., Хаустов А.П.** Геохимия современной седиментации оз. Байкал // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (10—11), с. 52—67.

**Расчет** структурной формулы глинистых минералов. Методические указания / Т.В. Вакалова, И.Б. Ревва. Томск, Ротапринт ТПУ, 2007, 20 с.

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

**Antipin V.S., Tomilov B.V.** Chemical composition and sources of substance involved in formation of sands in different petrographic provinces of pre-Baikal area // The 5th International symposium on terrestrial environmental changes in East Eurasia and adjacent areas, December 5—9, Nagoya, Japan. 2006, p. 65—66.

**Dantzig G.B., De Haven J.C.** On the reduction of certain multiplicative chemical equilibrium systems to mathematically equivalent additive systems // J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 10, p. 2620—2627.

**Koroleva G.P., Antipin V.S., Kosov A.A., Mitichkin M.A., Sandimirova G.P.** The contribution of eolian material in the composition of suspended matter in the snow cover of ice from the Buguldeika saddle and Academician Ridge in Lake Baikal // Long Continental Records from Lake Baikal, 2003, p. 349—369.

**Moore T.G., Klitgord K.D., Golmstok A.Ya., Weber E.** The Central and North Basins of Lake Baikal: the early phase of basin formation // Geol. Soc. Amer. Bull., 1997, v. 9, № 6, p. 746—766.

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

*Рекомендована к печати 21 февраля 2013 г.  
Г.Н. Аношиным*

*Поступила в редакцию  
12 декабря 2012 г.*