

УДК 549.74:551.583

АУТИГЕННЫЕ КАРБОНАТЫ ГОЛОЦЕНОВЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА ИТКУЛЬ (ЮГ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ) — ИНДИКАТОРЫ ИЗМЕНЕНИЙ КЛИМАТА**Э. П. Солотчина^{1,*}, академик РАН М. И. Кузьмин², П. А. Солотчин¹,
А. Е. Мальцев¹, Г. А. Леонова¹, И. В. Даниленко¹**

Поступило 06.02.2019 г.

Представлены результаты исследования карбонатсодержащих донных осадков малого минерального озера Иткуль (Западная Сибирь). Методы исследования — рентгеновская дифрактометрия (XRD), ИК-спектроскопия, лазерная гранулометрия, элементный анализ и др. Моделированием XRD-профилей карбонатов функцией Пирсона VII идентифицированы карбонатные фазы, определены их количественные соотношения. Сопоставлением карбонатной записи с литологическими, геохимическими данными в датированном осадочном разрезе воссоздана эволюция озёрного бассейна в голоцене, обусловленная климатическими изменениями. Зафиксированы минералогические сигналы проявления на территории юга Западной Сибири глобального климатического события, известного как событие Бонда 4.

Ключевые слова: карбонаты, XRD-анализ, ИК-спектроскопия, геохимия, минеральное озеро, донные отложения, голоцен, палеоклимат, Западная Сибирь.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652487154-59>

Несмотря на значительно возросшее в последние годы число публикаций, посвящённых исследованиям климата Сибири в позднечетвертичное время, проблема построения единой палеоклиматической модели для данного региона ещё далека до окончательного разрешения. Во многом это объясняется разнообразием ландшафтов и особенностями локальной атмосферной циркуляции, характерными для внутриконтинентальных областей. В этой связи изучение новых объектов, могущих служить источниками информации об изменениях регионального климата, является актуальной научной задачей. К числу таких объектов относятся донные отложения мелководных озёр различной минерализации [1–6]. Особый интерес представляют осадочные летописи голоцена, поскольку, во-первых, отложения этого возраста не подвергались существенным постседиментационным преобразованиям и, во-вторых, голоценовые обстановки часто рассматриваются как близкие аналоги современности и/или как потенциальные аналоги будущего. Среди озёрных осадочных разрезов голоценового возраста наиболее детального рассмотрения, по нашему мнению,

заслуживают те, в которых широко представлены продукты аутигенного минералообразования.

Ассоциации, состав, кристаллическая структура аутигенных компонентов озёрных осадков несут в себе информацию о химизме вод, температуре, органической продуктивности бассейна и других параметрах, определяемых в конечном счёте климатом региона [7]. В свою очередь, изменения указанных характеристик аутигенных минералов позволяют в датированных разрезах выделить интервалы стабильного состояния окружающей среды, установить границы смены одних природно-климатических обстановок другими и провести корреляцию с уже известными региональными и глобальными палеоклиматическими летописями.

Объектом наших новых исследований послужили отложения озера Иткуль — одного из мелководных озёр юга Западной Сибири. Основным подходом к построению палеоклиматических реконструкций является хорошо себя зарекомендовавшее сочетание минералого-кристаллохимических, геохимических и литологических методов анализа.

Озеро Иткуль расположено на территории Восточно-Барабинской низменной равнины, в пределах лесостепной ландшафтной зоны Новосибирской области. Для данного района характерна развитая речная сеть, наиболее крупный водоток — река Чулым, от которой озеро отстоит на 2,5 км, однако в настоящее время с ней не связано, так как отделено линейной возвышенностью — гривой и имеет более

¹ Институт геологии и минералогии им. Н.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

² Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск

*E-mail: solot@igm.nsc.ru; e_solotchina@mail.ru

высокую гипсометрическую отметку. Одновременно оз. Иткуль находится на восточном краю Причановской равнины — области распространения так называемой гривной толщи, представляющей собой лёссовидные суглинки позднеледникового возраста. Эти отложения обнажаются по берегам озера и являются источником терригенного материала осадков. Бассейн оз. Иткуль состоит из основной котловины и мелководного залива в западной части. Длина озера 5,2 км (с заливом — 8,7 км), наибольшая ширина — 3,7 км, средние глубины составляют ~1,5–1,8 м (максимальная — 3 м), площадь водного зеркала равна 15,1 км², площадь водосбора — 124 км². Водное питание осуществляется за счёт весенних паводков и атмосферных осадков. Воды оз. Иткуль относятся к гидрокарбонатным натриевым и имеют следующий ионный состав (мг/л): HCO₃⁻ (1220,0), Cl⁻ (356,8), SO₄²⁻ (36,0), Na⁺ + K⁺ (350,4), Mg²⁺ (100,1), Ca²⁺ (24,0). Общая минерализация составляет 2098 мг/л (солончатые воды), pH 9,1. Климат территории водосбора континентальный, за год выпадает от 320 до 400 мм осадков, средние январские температуры –19–21 °С, июльские +17–19 °С.

Керн озёрных отложений отобран в центральной части озера, в точке с координатами 55°03'54" с.ш., 81°02'47" в.д. Его длина составляет 180 см, из которых верхние 162 см представляют собой собственно озёрные осадки, а нижние 18 см относятся к подстилающим лёссовидным отложениям гривной толщи (рис. 1). По гранулометрическому составу озёрные осадки довольно однородны и представлены смесью пелитового и алевритового материала с различным соотношением фракций. Псаммитовый материал практически отсутствует; вероятно, песок, присутствующий в размываемой лёссовой толще, осаждался в прибрежной зоне, не достигая центральной части озера. В разрезе можно выделить несколько интервалов, различающихся по цвету осадка: 138–162 см — тёмно-коричневый, преимущественно глинистый прослой с обломками раковин моллюсков; 55–138 см — тёмно-серый алеврито-глинистый прослой, в подошве которого (136–138 см) залегает светло-коричневый слой с включениями остракод; 0–55 см — светло-серый увлажнённый осадок (ил) с редкими растительными остатками.

Литолого-минералогическое изучение образцов проводилось в “ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН” Института геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск) комплексом методов, включающим рентгеновскую дифракто-

метрию (XRD), ИК-спектроскопию, электронную микроскопию, лазерную гранулометрию, рентгенофлуоресцентный анализ и др. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ARL X'TRA (излучение CuK_α). Для моделирования XRD-профилей карбонатной составляющей осадка образцы были отсканированы в интервале от 25 до 32° (2θ) с шагом 0,05°, время сканирования в точке 15 с, для фазового анализа — в интервале от 2° до 65° (2θ) с тем же шагом и временем сканирования 3 с. Метод ИК-спектроскопии применялся для анализа кристаллохимических свойств карбонатов и определения их суммарного содержания в пробах [8]. ИК-спектры были записаны на спектрометре VERTEX 70 FT I. Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr. Гранулометрический анализ терригенного компонента осадков проводился на лазерном микроанализаторе частиц Analysette 22 MicroTес с предварительным растворением карбонатов. Химический состав образцов определялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9900-XP. Изучение микроморфологии и вещественного состава образцов донных отложений проводилось в сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Отложения датированы методом ускорительной масс-спектрометрии (AMS, ¹⁴C) по органическому веществу (TOC) в радиоуглеродной лаборатории ЦКП “Геохронология кайнозоя” СО РАН.

По данным рентгеновского дифракционного анализа основными минералами в озёрных отложениях оз. Иткуль (интервал 0–162 см) являются кварц, карбонаты, плагиоклаз. В подчинённых количествах на протяжении всего разреза присутствуют глинистые минералы (иллит, хлорит, каолинит), калиевый полевой шпат, эпизодически отмечаются пирит, амфибол, следы гипса, в верхних горизонтах следы ильменита. Содержание карбонатов на протяжении большей части разреза (0–120 см) по данным ИК-спектроскопии составляет 20–40% от минеральной части осадка (рис. 1). В низах разреза (интервал 120–145 см) содержание карбонатных минералов существенно выше, в том числе на глубине 136–138 см оно максимально — 80%, в подошве разреза доля карбонатов составляет первые %.

В ансамбле карбонатных минералов донных отложений оз. Иткуль доминируют карбонаты кальцит-доломитового ряда, присутствуют арагонит и родохрозит. Известно, что осаждение карбонатов кальцит-доломитового ряда определяется совокупностью целого ряда факторов: Mg/Ca-отношением в воде, её общей карбонатной щёлочностью, солё-

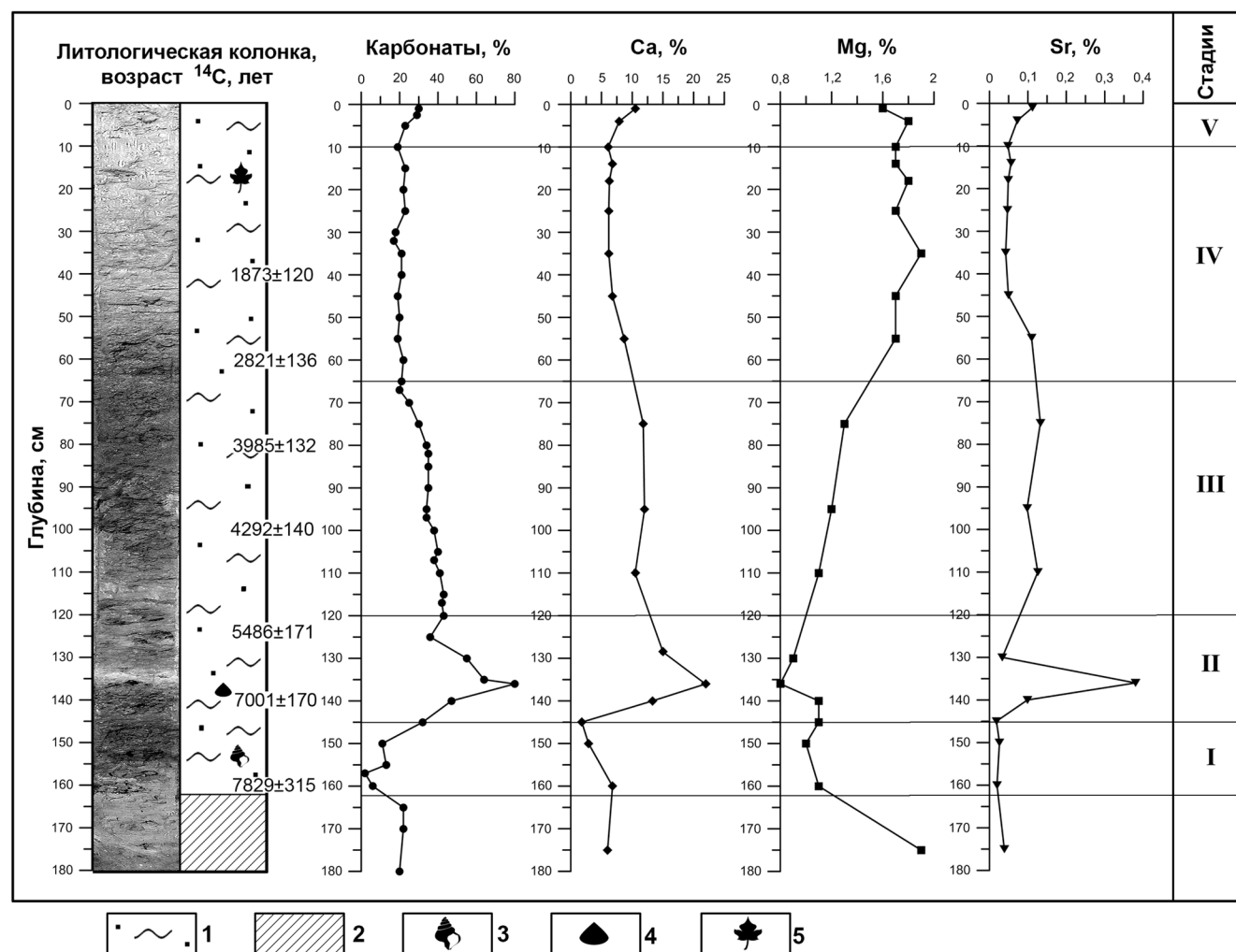


Рис. 1. Литологическая колонка голоценового разреза осадков оз. Иткуль, возрастная модель, распределение карбонатных минералов, геохимических индикаторов палеоклиматических изменений (Ca, Mg, Sr) и выделенные стадии эволюции озера. 1 — алевритово-пелитовый осадок, 2 — лёссовидные отложения, 3 — раковины моллюсков, 4 — остракоды, 5 — растительный детрит.

ностью, величиной pH, температурой и органической продуктивностью водоёма [9, 10]. Все эти параметры контролируются водным балансом, зависящим, в свою очередь, от климатических условий. Тёплый и влажный климат способствует формированию низко-Mg- и промежуточных Mg-кальцитов, его аридизация сопровождается осаждением высоко-Mg-кальцитов и Са-доломитов. Диагностика безводных тригональных карбонатов кальцит-доломитового ряда проводится по наиболее интенсивным отражениям ($hkl = 104$) в области углов $29,0\text{--}31,5^\circ 2\theta \text{ CuK}\alpha$. В низко-Mg-кальцитах ($3,036 \text{ \AA} > d_{104} > 3,02 \text{ \AA}$) содержание MgCO_3 в структуре $<4\text{--}5$ мол.%; в промежуточных ($3,02 \text{ \AA} > d_{104} > 2,98 \text{ \AA}$) $5\text{--}18$ мол.%; в высоко-Mg-кальцитах ($2,98 \text{ \AA} > d_{104} > 2,90 \text{ \AA}$) $18\text{--}43$ мол.%. В Са-избыточных доломитах избыток CaCO_3 может достигать 7 мол.%, величина d_{104} меняется от $2,91 \text{ \AA}$

до $2,887 \text{ \AA}$ [11]. Дифференциальная диагностика карбонатных минералов в осадках озера выполнена с помощью математического моделирования рентгеновских дифракционных (XRD) профилей, записанных с высоким разрешением. Разложением дифракционных максимумов Mg-кальцитов на индивидуальные пики с помощью функции Пирсона VII установлены положение, интегральная интенсивность и их количественные соотношения. Определение содержания MgCO_3 проводилось по калибровочным графикам зависимости величины d_{104} от содержания мол.% MgCO_3 [10, 12]. В осадках оз. Иткуль среди аутигенных карбонатов преобладают промежуточные Mg-кальциты с содержанием в структуре MgCO_3 $6\text{--}8$ мол.% и низко-Mg-кальциты с малым количеством MgCO_3 $2\text{--}3$ мол.%. Эпизодически встречаются высоко-Mg-кальциты (первые %) с $d_{104} = 2,94 \text{ \AA}$, в редких образцах установлены сле-

довые содержания Са-избыточных доломитов. Содержание арагонита в разрезе колеблется от 0 до 35% карбонатной составляющей осадка, родохрозита от 0 до 5%.

На основе минералого-кристаллохимического изучения карбонатов донных осадков озера Иткуль выделено 5 стадий его эволюции (рис. 1). Стадия I (162–145 см) — начальный этап формирования водоёма, характеризуется активным накоплением терригенных минералов — продуктов разрушения четвертичных отложений водосбора: кварца, полевых шпатов, слоистых силикатов (слюды, хлорита, каолинита). Химический состав образцов полностью согласуется с их минеральным составом, определённым по данным XRD-анализа. В эту стадию отмечаются самые высокие в разрезе содержания SiO_2 (57%), Al_2O_3 (14%) и K_2O (3%). Возраст осадков в подошве разреза составляет ~7,8 тыс. лет (^{14}C), что соответствует началу атлантического периода с господством тёплого и влажного климата. В условиях высокого стояния озёрных вод и их малой минерализации наблюдается низкая интенсивность карбонатной седиментации. Карбонаты представлены низко-Mg-кальцитами, их содержание не превышает 10% от минерального состава осадков (рис. 1).

Стадия II охватывает интервал 145–120 см. Минеральный состав осадков резко отличается от нижележащих пород стадии I высоким содержанием карбонатов (рис. 1), что указывает на жёсткие аридные условия. Произошло экстремальное обмеление водоёма и увеличение его минерализации в основном из-за уменьшения разгрузки питающих под-

земных вод вследствие аридизации климата. Это был самый драматический период в жизни озера, возможно, оно было плайевым. Судя по возрасту осадков этого интервала (рис. 1), мы полагаем, что территория Восточно-Барабинской низменности подверглась засухе, имевшей место около 5900 л.н., известной как глобальное событие Бонда 4 [13]. Это событие представляет собой самое интенсивное иссушение климата в эпоху голоцена, завершающее его влажную фазу. Содержание карбонатов достигает 80% от минерального состава осадков. Моделированием XRD-спектров установлено, что в двухсантиметровом прослое на глубине 136–138 см при явном доминировании Mg-кальцитов присутствует значительное количество арагонита до 35% от карбонатной составляющей (рис. 2). В обзорной работе В. Ластва приводится основанная на наблюдениях последовательность осаднения карбонатов в солёных озёрах: низко-Mg-кальцит → высоко-Mg-кальцит → арагонит → доломит → магнезит/хантит [1]. Однако в осадках стадии II мы не обнаружили высоко-Mg-кальцитов, здесь преобладают промежуточные и низко-Mg-кальциты (рис. 1), что обусловлено низким содержанием Mg (рис. 1). Соосаждение арагонита с Mg-кальцитами возможно при повышенной карбонатной щёлочности и увеличении солёности вод, о чём свидетельствует резкое повышение в осадке Sr/Ca-отношения. Методом электронной микроскопии в интервале 136–138 см обнаружено присутствие раковин остракод, энергодисперсионные спектры которых показали, что они сложены низко-Mg-кальцитом (рис. 3, табл. 1).

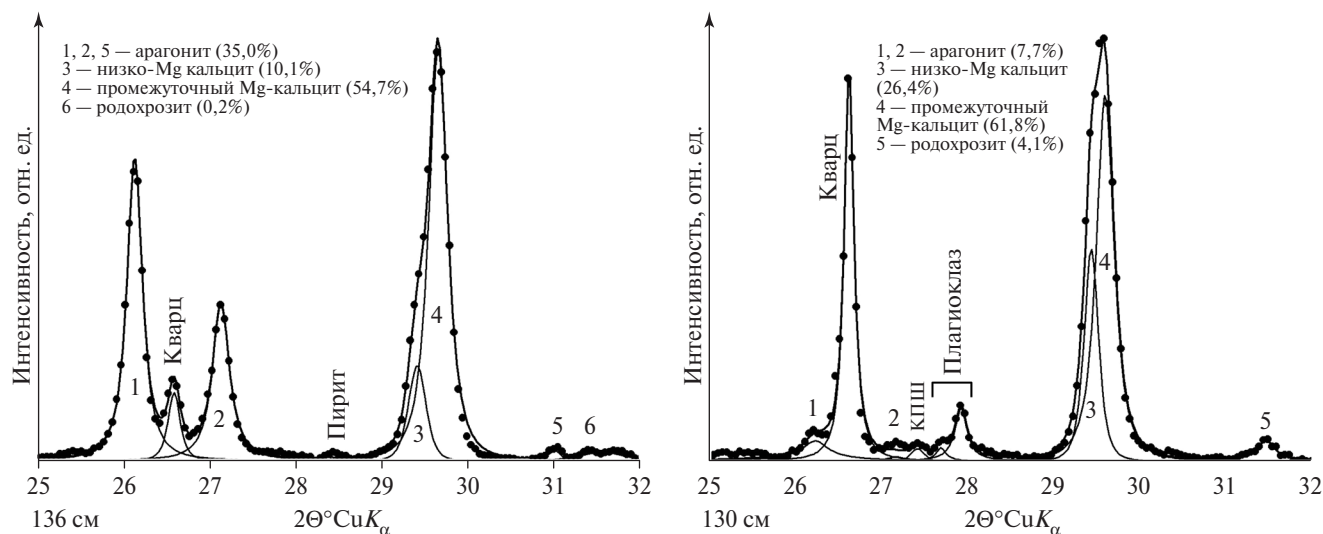


Рис. 2. Результаты моделирования экспериментальных XRD-профилей карбонатов осадков оз. Иткуль. Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (точки). Дифракционные пики индивидуальных фаз описаны функцией Пирсона VII. Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100%.

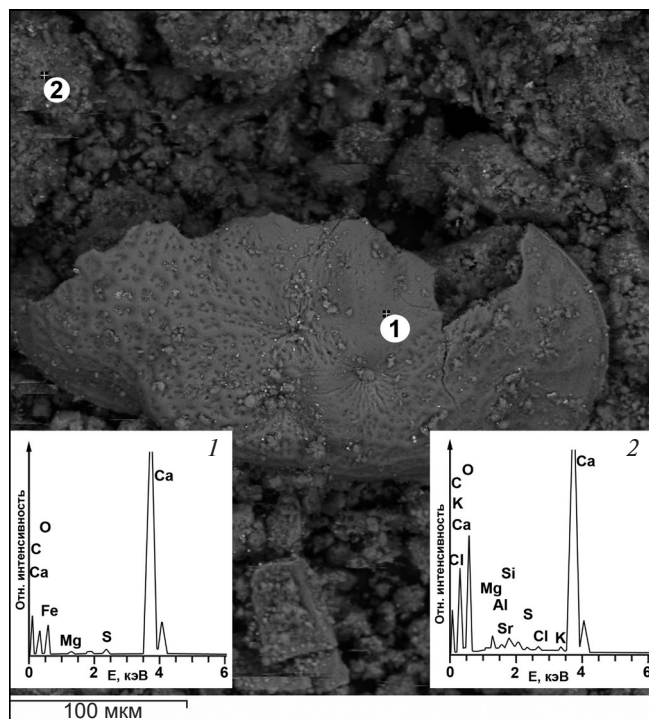


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образца донных осадков оз. Иткуль в интервале 136–138 см (стадия II). На врезках энергодисперсионные спектры: 1 — раковины остракоды, 2 — арагонита хемогенной части осадка. Элементный состав карбонатов представлен в табл. 1.

Арагонит (орторомбическая симметрия) сконцентрирован в хемогенной части осадка (рис. 3). Он характеризуется более высоким межплоскостным расстоянием d_{111} основного аналитического пика по сравнению с эталонным. Это обстоятельство связано, с нашей точки зрения, с вхождением Sr в позиции Ca. Несмотря на различие в ионных радиусах — $1,18 \text{ \AA}$ (Ca^{2+}) и $1,31 \text{ \AA}$ (Sr^{2+}), девятая координация иона Ca^{2+} в ромбической структуре арагонита позволяет такое замещение. Присутствие в арагоните Sr подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 3, табл. 1). В верхней части стадии содержание арагонита понижается и не превышает 10% от карбонатной составляющей осадка, растёт содержание Mg-кальцитов и родохрозита (рис. 2, обр. 130 см).

Стадия III в отличие от предыдущих стадий I и II довольно продолжительная — от ~5,5 до 3,0 тыс. л.н. (^{14}C) (рис. 1). Осадки сформировались в субборе-

альный период, климат которого был холоднее и суше по сравнению с атлантическим периодом, в целом тёплым и влажным, за исключением события Бонда 4. Стадия охватывает интервал 120–65 см и характеризуется повышением уровня озера и его опреснением. В осадках увеличивается количество кварца, плагиоклаза, глинистых минералов, поступающих из обрамления озера. Содержание хемогенных карбонатов довольно постоянно на протяжении всей стадии и составляет около 40% от минерального состава осадков. Они представлены Mg-кальцитами низкой и промежуточной степени магнезиальности, в подчинённом количестве отмечаются стронциевый арагонит, следы родохрозита.

В стадию IV (интервал 65–10 см) происходит дальнейшее понижение содержания карбонатов до 20% от минерального состава осадков, что указывает на увеличение уровня воды в озере и уменьшение её минерализации. В этот период увеличился терригенный снос, что подтверждается ростом в осадке Si, Al, Fe, Na. В осадках нижней половины стадии Mg-кальциты представлены промежуточными и низко-Mg-разностями. Однако выше по разрезу (интервал 20–10 см) содержание карбонатов несколько увеличивается, повышается их магнезиальность (рис. 1). В осадках интервала 18–12 см обнаружена небольшая примесь высоко-Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов.

В стадию V (интервал 10–0 см) на современном этапе развития озера (субатлантика) наблюдается тренд на очередное обмеление водоёма, которое привело к повышению солёности вод и небольшому увеличению содержания карбонатов в осадке (до ~30% от минерального состава), в числе которых в основном промежуточные Mg-кальциты с малой примесью высоко-Mg-кальцитов, Ca-избыточных доломитов и Sr-аррагонита. Подобное поведение карбонатов свидетельствует о потеплении и увеличении сухости климата в районе расположения озера.

Сопоставление детальной карбонатной записи, основанной на результатах XRD-анализа, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии с литологическими данными и распределением ряда химических элементов в осадках, позволило воссоздать сложную историю эволюции оз. Иткуль в голоцене.

Таблица 1. Элементный состав карбонатов образца 136 см по данным электронной микроскопии (рис. 3)

Объект	Содержание элементов, %										
	Карбонат	Ca	Mg	Sr	Fe	S	Si	Al	K	O	Σ
Раковина остракоды (1)	Кальцит	57,48	0,4	0	0,69	0,31	0	0	0	41,12	100
Осадок (2)	Арагонит	34,09	1,11	1,14	0,26	0,51	0,98	0,35	0,16	61,4	100

Полученная в ходе исследований новая информация даёт возможность более полно и с высокой степенью детальности реконструировать летопись природно-климатических событий, имевших место на территории юга Западной Сибири в позднечетвертичное время.

Источники финансирования. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при поддержке РФФИ (гранты № 18–05–00329, № 19–05–00219 и № 17–45–540527 p_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Last W.M. // *Geosciences J.* 2002. V. 6. № 4. P. 347–369.
2. Deocampo D.M. // *Develop. Sedimentol.* 2010. V. 62. P. 1–59.
3. Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Kuzmin M.I., Solotchin P.A., Zhdanova A.N. // *Quatern. Int.* 2009. V. 205. P. 38–52.
4. Солотчина Э.П., Склярёв Е.В., Страховенко В.Д., Солотчин П.А., Склярёва О.А. // *ДАН.* 2015. Т. 461. № 5. С. 579–585.
5. Solotchina E.P., Sklyarov E.V., Strakhovenko V.D., Solotchin P.A., Sklyarova O.A. // *Doklady Earth Sciences.* 2015. V. 461. № 2. P. 394–400.
6. Solotchina E.P., Bezrukova E.V., Solotchin P.A., Shtock O., Zhdanova A.N. // *Rus. Geol. and Geophys.* 2018. V. 59. № 11. P. 1419–1432.
7. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. 212 с.
8. Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск: Гео, 2009. 234 с.
9. Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П. Условия образования морских карбонатов. М.: Наука, 1988. 132 с.
10. Deelman J.C. Low-Temperature Formation of Dolomite and Magnesite. Open-access e-book. 2011. 512 p. <http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/bookprospectus.html>.
11. Solotchina E.P., Solotchin P.A. // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. № 4. P. 779–785.
12. Goldsmith J.R., Graf D.L. // *Amer. Miner.* 1958. V. 43. P. 84–101.
13. Bond G.C., Shower S.W., Cheseby M., et al. // *Science.* 1997. V. 278. P. 1257–1266.

AUTHIGENIC CARBONATES FROM HOLOCENE SEDIMENTS OF LAKE ITKUL (SOUTH OF WEST SIBERIA) AS INDICATORS OF CLIMATE CHANGES

E. P. Solotchina¹, Academician of the RAS M. I. Kuzmin², P. A. Solotchin¹,
A. E. Maltsev¹, G. A. Leonova¹, I. V. Danilenko¹

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

² Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation

Received February 6, 2019

The results of the study of carbonate-containing bottom sediments from the shallow brackish Lake Itkul (Western Siberia) are presented. The research methods include X-ray diffractometry (XRD), IR spectroscopy, laser granulometry, elemental analysis, etc. By the modeling of XRD carbonate profiles with the Pearson VII function, carbonate phases were identified and their quantitative ratios were determined. By the comparing of carbonate record with lithological, geochemical data in a dated sedimentary section, the evolution of the lake basin in the Holocene caused of climatic changes was reconstructed. Mineralogical signals of the global climatic event known as Bond event 4 in the South of West Siberia have been discovered.

Keywords: carbonates, XRD analysis, IR spectroscopy, geochemistry, brackish lake, bottom sediments, Holocene, paleoclimate, West Siberia.