

ПАЛЕОКЛИМАТ

УДК 549.742.1:548.3:551.312:551.583

РЕКОНСТРУКЦИЯ КЛИМАТА ГОЛОЦЕНА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНОЙ ОСАДОЧНОЙ
ЛЕТОПИСИ МАЛОГО СОЛЕННОГО ОЗЕРА ВЕРХНЕЕ БЕЛОЕ (Западное Забайкалье)

Э.П. Солотчина, Е.В. Скляров*, П.А. Солотчин, Е.Г. Вологина*,
В.Н. Столповская, О.А. Склярова**, Н.Н. Ухова*

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

* Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

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

Приводятся результаты минералого-кристаллохимических исследований карбонатов голоценовых осадков одного из малых соленых озер, расположенных в сухостепном Боргойском районе Западного Забайкалья. В ансамбле хемогенных карбонатных минералов озерных осадков, представленных преимущественно Mg-кальцитами разной степени магнезиальности, с помощью метода математического моделирования XRD спектров идентифицированы Ca-избыточные доломиты, присутствие которых является показателем мелководного, плайевого характера озера. Установлено, что Mg-кальциты в осадках озера не образуют непрерывный ряд от низко- до высокомагнезиальных разновидностей, обсуждается причина обнаруженного пробела. Рассматриваются существующие в настоящее время взгляды на структуру низкотемпературных Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов и условия, при которых происходит их формирование в озерных осадках. Сопоставление карбонатной записи с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) и распределением некоторых геохимических индикаторов климатических изменений, позволило воссоздать сложную историю эволюции оз. Верхнее Белое, определяемую климатом региона от послеледниковой эпохи до современности.

Карбонаты, XRD анализ, ИК-спектроскопия, моделирование, стабильные изотопы, геохимия, соленое озеро, голоцен, палеоклимат, Западное Забайкалье.

RECONSTRUCTION OF THE HOLOCENE CLIMATE BASED ON A CARBONATE SEDIMENTARY
RECORD FOR SALINE LAKE VERKHNEE BELOE (western Transbaikalia)

E.P. Solotchina, E.V. Sklyarov, P.A. Solotchin, E.G. Vologina,
V.N. Stolpovskaya, O.A. Sklyarova, and N.N. Ukhova

We present results of mineralogical and crystallochemical studies of the Holocene carbonate sediments of a small saline lake localized in the Borgoi dry-steppe region, western Transbaikalia. Mg-calcites with a varying Mg content are predominant in the assemblage of endogenic carbonate minerals from bottom sediments. Mathematical modeling of the XRD spectra of carbonates permitted us to identify excess-Ca dolomites, which are an indicator of a shallow (playa) lake. The studies showed that the lacustrine Mg-calcites do not form a continuous series from low- to high-Mg varieties. We discuss the cause of this phenomenon and also consider the existing viewpoints of the structure of low-temperature Mg-calcites and excess-Ca dolomites and their formation conditions in lacustrine sediments. Juxtaposing the carbonate record with the data of lithological analysis, determined stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$), and distribution of some geochemical indicators of climatic changes, we reconstructed the intricate evolution of Lake Verkhnee Beloe, which was controlled by the regional climate since the postglacial period till the present day.

Carbonates, XRD analysis, IR spectroscopy, modeling, stable isotopes, geochemistry, saline lake, paleoclimate, Holocene, western Transbaikalia

ВВЕДЕНИЕ

В условиях резкого изменения климата на планете неопределенность его прогноза даже на ближайшее будущее скорее возросла, нежели уменьшилась за последние годы. До сих пор не установлен вклад естественных и антропогенных процессов в современное потепление, неясна причина внезапных кратковременных климатических сдвигов и их периодичность, слабо изучена взаимосвязь температурного режима и атмосферных осадков, особенно для внутриконтинентальных областей. Несмотря на значительный рост палеоклиматических исследований, продолжает остро ощущаться недостаток эмпирических данных для модельных расчетов, и в первую очередь потому, что во внутренних частях всех континентов продолжают существовать гигантские «белые пятна», где палеоклиматическая информация скудна или вообще отсутствует. Об этом свидетельствует анализ распределения исследованных объектов в мировых и европейских базах данных, служащих основой численного моделирования. Одним из таких «белых пятен» является огромная территория Сибири.

Основное внимание в мировой практике уделяется летописям климата голоцена, поскольку они исключительно важны как близкие аналоги современности и/или как потенциальные аналоги климата будущего. Наиболее информативными считаются отложения небольших соленых озер аридных и семиаридных зон, которые в силу своих малых размеров обладают исключительной чувствительностью к климатическим изменениям [Hammer, 1986; Smoot, Lowenstein, 1991; Last, 2002; Cohen, 2003; Last, Ginn, 2005]. К настоящему времени большая часть летописей высокого разрешения получена из голоценовых разрезов малых озер аридных зон Северной Америки, Африки, Австралии и Европы [Last, De Deckker, 1990; Laird et al., 1996, 2001; Valero-Garcés et al., 1997; Schwalb, Dean, 1998; Dean, Schwalb, 2000; Chu et al., 2007; Ellis et al., 2004; Kiage et al., 2006; Morellon et al., 2008; De Deckker et al., 2011; Sclerda et al., 2011]. На азиатском континенте преобладают озерные записи, полученные на территории Китая [Rhodes et al., 1996; Li X. et al., 2004; Mischke et al., 2005; Wunnemann et al., 2006; Li M. et al., 2008; Zhang et al., 2008; Hartmann, Wunnemann, 2009; Huang et al., 2009; Zhang, Mischke, 2009]. Исследования осадков малых озер Сибири с целью проведения палеоклиматических реконструкций немногочисленны и основываются главным образом на данных палинологического, диатомового анализов и распределении макро- и микроэлементов [Виппер, 1968; Blyakharchuk, 2003; Andreev et al., 2002, 2004a,b; Безрукова и др., 2008; Shichi et al., 2009; Tarasov et al., 2009; Птицын и др., 2010; Базарова, 2011].

Предлагаемая статья продолжает начатую нами серию публикаций [Солотчина и др., 2008б, 2011; Скляров и др., 2010а,б], нацеленных на получение высокоразрешающих летописей климата голоцена Восточной Сибири, в частности Байкальского региона, из эвапоритовых разрезов малых соленых озер с интенсивным карбонатакоплением. Побудительным толчком для развития этого направления послужили работы В. Ласта с соавторами [Last, 1982, 1990, 2002; Last, Slezak, 1988; Last, De Deckker, 1990], в которых обсуждается зависимость минерального состава аутигенных карбонатов в осадочных разрезах соленых озер от химического состава воды в контексте палеолимнологических построений. Результаты экспериментальных работ по осаждению карбонатных минералов отечественных авторов [Нечипоренко, Бондаренко, 1988] позволили нам существенно продвинуться в понимании процессов карбонатообразования в условиях, близких к природным обстановкам. В своих исследованиях мы опираемся на авторский подход к палеоклиматическим реконструкциям, в основе которого лежат детальные минерало-кристаллохимические исследования карбонатов озерных осадков.

Первые обнадеживающие результаты были получены нами при изучении карбонатов в кернах глубоководного бурения оз. Хубсугул (Монголия), второго по величине в Байкальской рифтовой зоне [Солотчина и др., 2003; Коллектив...2007; Solotchina et al., 2009; HDP Members, 2009]. Следующими объектами исследований послужили преимущественно карбонатные осадки малых соленых бессточных озер голоценового возраста, расположенных в Западном Прибайкалье (Приольхонье, Тажеранские степи). Впервые мы получили детальные записи изменений климата голоцена на основе выявления природных ассоциаций низкотемпературных хемогенных карбонатов (Mg-кальцитов, арагонита и моногидрокарбоната), их стратиграфического распределения в осадочных разрезах, кристаллохимических и структурных особенностей индивидуальных карбонатных фаз [Солотчина и др., 2008а,б; 2011; Скляров и др., 2010а,б]. Было показано, что Mg-кальциты являются основным источником палеоклиматической информации и представляют собой ряд от низко- до высокомагнезиальных разновидностей вплоть до Са-доломитов, в которых количество и соотношение фаз различной степени магнезиальности определяются величиной Mg/Са-отношения, соленостью и общей щелочностью вод озера в прошлом, меняющихся в соответствии с климатическими циклами и колебаниями уровня озера. Новыми объектами исследования нами выбраны озера аридных зон Западного Забайкалья, одним из которых является оз. Верхнее Белое. Стратиграфические изменения в карбонатной составляющей озерных осадков сопоставляются с данными лазерной гранулометрии, поведением стабильных изотопов ^{18}O и ^{13}C и распределением в разрезе ряда геохимических показателей среды минералообразования.

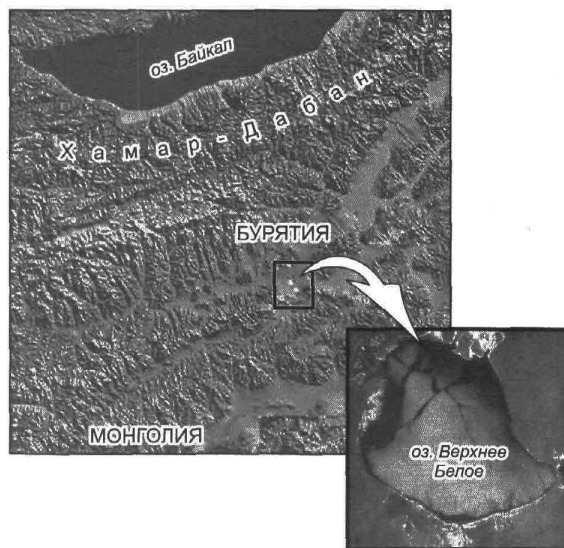


Рис. 1. Местоположение оз. Верхнее Белое, Западное Забайкалье (космоснимок Google Earth).

Координаты озера: N 50°37.986', E 105°44.544', Высота над уровнем моря 606 м.

ОКРУЖАЮЩАЯ ОБСТАНОВКА

Озеро Верхнее Белое (рис. 1) расположено в южной части Боргойского сухостепного района (Джидинская котловина, Западное Забайкалье). Территория Боргойской степи характеризуется аридным и семиаридным климатом. В холодные периоды года здесь устанавливается область высокого атмосферного давления (сибирский антициклон), поэтому зима отличается низкими температурами, большой сухостью воздуха и небольшим количеством осадков. Маломощный снежный покров отчасти сдувается весенними сильными ветрами, отчасти испаряется вследствие большой сухости воздуха

задолго до оттаивания почвы. Особенностью летнего сезона является засушливость начала лета и выпадение осадков во второй его половине, когда большую роль начинает играть циклоническая деятельность. В это время выпадает до 60—70 % годового количества осадков, которое в целом составляет 250—330 мм. К сильному иссушению поверхностных горизонтов почвы приводит установление ветреной погоды. В основном в регионе господствуют ветры с северо-запада, в большинстве случаев холодные [Хубракова, 2006].

Озеро имеет также несколько других, менее распространенных, названий: Северное Белое, Хойту-Нор, Хойту-Саган-Нур. Оно, как и все озера в Боргойской степи, представляет собой остаток обширного древнего водоема [Минеральные воды..., 1961]. Координаты озера — N 50°37.986', E 105°44.544', высота над уровнем моря 606 м. Площадь водного зеркала составляет по разным оценкам от 3 до 4,5 км², средняя глубина 0,85 м, максимальная — 2,7 м. Озерный бассейн не имеет стока и характеризуется смешанным типом водно-минерального питания, которое происходит как за счет атмосферных осадков, вымывающих соли из почв и горных пород водосбора, так и за счет родников и ручья Холлой, впадающего в него с севера. Воды озера относятся к соленым, их минерализация, по нашим данным, варьирует от 16 г/л летом до 22 г/л зимой, значения pH изменяются от 9,6 до 9,8 соответственно. Современный ионно-солевой состав представлен в табл. 1. В районе водосбора распространены юрские песчаники, залегающие на размытой поверхности кристаллического фундамента, сложенного преимущественно базальтами и гранитами, впадины заполнены глинами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор керна, полученного бурением со льда, его первичная обработка, документация, литологическое описание были проведены в Институте земной коры СО РАН, г. Иркутск. Исследования вещественного состава осадков комплексом методов, включающим рентгеновскую дифрактометрию (XRD), ИК-спектроскопию, лазерную гранулометрию и анализ стабильных изотопов кислорода и углерода ¹⁸O и ¹³C, были выполнены в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск). Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA (излучение CuK_α). Для моделирования XRD профилей карбонатной составляющей осадка образцы были отсканированы в интервале от 28 до 33° (2θ) с шагом 0,05°, время сканирования в точке 15 с, для фазового анализа — в

Таблица 1. Современный ионно-солевой состав вод оз. Верхнее Белое

Время года	pH	CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TDS
		мг/л									г/л
Лето	9.65	6222	3355	1201	29.25	11.60	5087	9.91	32.10	4.00	15.95
Зима	9.84	10626	3100	1826	12.24	21.20	6580	12.13	43.17	31.80	22.25

Примечание. TDS — минерализация.

интервале от 2° до 65° (2 θ) с тем же шагом, но время сканирования 3 с, частота опробования керна 1 см.

Методом ИК-спектроскопии проведены анализ кристаллохимических свойств карбонатов и определение их суммарного содержания в пробах с использованием калибровочных графиков [Столповская и др., 2006; Солотчина, 2009]. ИК-спектры были записаны на спектрометре Specord 75IR. Образцы готовились методом прессования таблеток с КВг. Гранулометрический анализ терригенного компонента осадков проводился на лазерном микроанализаторе частиц Analysette 22 MicroTec с предварительным растворением карбонатов. Анализ стабильных изотопов ^{18}O и ^{13}C в карбонатах был выполнен на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 с использованием метода Continuous Flow и применением устройства пробоподготовки GasBench II (стандарты NBS-18 и NBS-19). Погрешность анализа для $\delta^{18}\text{O} = 0.02\text{‰}$, для $\delta^{13}\text{C} = 0.01\text{‰}$ ($N_{\text{std}} = 10$). Радиоуглеродное датирование керна было выполнено по карбонатному материалу методом AMS в Центре коллективного пользования «Геохронология кайнозоя» СО РАН, Новосибирск. Элементный анализ состава осадков проводился методом РФА СИ в Сибирском центре синхротронного излучения (Институт ядерной физики СО РАН, г. Новосибирск) и методом атомной абсорбции на спектрофотометрах SOLAAR-M6 и AAS (Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск).

Описание полученных результатов уместно предварить имеющимися на настоящий момент сведениями об особенностях структуры и кристаллохимии карбонатных минералов, присутствующих в осадках оз. Верхнее Белое.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ ОЗЕРНЫХ КАРБОНАТОВ

Mg-кальциты. Магнезиальные кальциты принято считать твердыми растворами MgCO_3 в CaCO_3 [Chave, 1952; Mackenzie et al., 1983]. По химическому составу, положению основных аналитических пиков на рентгенограммах и ряда полос поглощения в ИК-спектрах Mg-кальциты располагаются между кальцитом и доломитом. В кальцитовой структуре (тригональная сингония) заселенные кальцием слои переслаиваются вдоль оси c с карбонатными слоями, в которых плоские CO_3 группы имеют одинаковую ориентацию, прямо противоположную в двух смежных слоях. В структуре доломита ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$) катионы Mg замещают катионы Ca строго в каждом втором слое [Lippmann, 1973; Reeder, 1983]. Предположение о существовании серии различных структурных состояний Mg-кальцитов в зависимости от степени их магнезиальности было высказано в 1969 г. Дж. Шрёдером с соавторами [Schroeder et al., 1969]. Несмотря на широкое распространение в природе эти метастабильные, обладающие необычными свойствами образования еще далеко не изучены. Природные низкотемпературные Mg-кальциты плохо окристаллизованы и имеют малые размеры кристаллитов (< 10 мкм). Из-за отсутствия монокристаллов необходимого качества и размера детальные исследования их структуры затруднены, по крайней мере, на данном этапе. Нам известны лишь две работы, в которых представлены результаты структурных исследований Mg-кальцитов, выполненных на единичных монокристаллах биогенного происхождения. Образцы содержали в одном случае 10 мол. % MgCO_3 [Althoff, 1977], в другом — 6.4 и 12.9 мол. % MgCO_3 [Paquette, Reeder, 1990]. Авторы обеих работ пришли к заключению, что в структуре исследованных ими Mg-кальцитов ионы Ca и Mg беспорядочно распределены по катионным позициям, без существенного искажения CO_3 анионных групп, т. е. представляют собой истинные твердые растворы.

Известно, что изоморфные замещения возможны между ионами с близким характером химической связи и близкими ионными радиусами [Урусов, 1977]. Из значительного различия ионных радиусов Mg^{2+} (0.72 Å) и Ca^{2+} (1.00 Å) в шестерной координации [Shannon, Prewitt, 1969; Mackenzie et al., 1983] следует, что твердые растворы системы CaCO_3 — MgCO_3 должны существовать лишь в ограниченном интервале содержания в них магния. В иных случаях будет возникать деформационное давление, препятствующее устойчивости решетки. Это означает, что Mg-кальциты, содержащие в структуре более чем несколько мол. % MgCO_3 , метастабильны (или нестабильны). Тем не менее эти метастабильные образования часто встречаются в условиях земной поверхности в диапазоне составов до 32 мол. % MgCO_3 [Chave, 1952, 1954; Weber, 1969; Mackenzie et al., 1983]. Имеются также сообщения о том, что в биогенных Mg-кальцитах содержание MgCO_3 может достигать 43 мол. %, вплоть до состава Ca-избыточного доломита [Schroeder et al., 1969; Lippmann, 1973; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Deelman, 2011]. Высокие содержания MgCO_3 обнаружены нами также и в хемогенных Mg-кальцитах эвапоритовых осадков малых озер [Солотчина и др., 20086, 2011; Склиаров и др., 2010а,б].

В настоящее время Mg-кальциты рассматриваются как смешанные кристаллы, структура которых меняется в ряду кальцит—доломит от истинных твердых растворов до смешанослойных структур, определяя их устойчивость. Эти структуры представляют собой последовательности кальцитовых и магнезитовых слоев, чередующихся с разной степенью порядка, образуя домены нанометрической размерности [Deelman, 2011]. Подобные взгляды на структуру Mg-кальцитов высказывали многие зарубежные

исследователи [Towe, 1967; Moberly, 1968, 1970; Blake et al., 1982, 1984; Bischoff et al., 1983; Given, Wilkinson, 1985; Navrotsky, Capobianco, 1987; Humphrey, Radjef, 1991; Tsipursky, Buseck, 1993].

Количество магния в структуре природных низкотемпературных Mg-кальцитов является важнейшим индикатором физических и химических условий среды их образования [Mackenzie et al., 1983]. Определение Mg в Mg-кальцитах может быть выполнено различными методами. С середины прошлого века, начиная с классической работы К. Чейва [Chave, 1952], для этой цели использовался XRD анализ, позволявший определять содержание мол. % MgCO_3 в структуре минерала. В последнее время появились новые аналитические методы, такие как ICP-MS [Rosenthal et al., 1999; Lear et al., 2002] иногда в комбинации с лазерной абляцией [Eggins и др., 2003], ICP- AAS [Harstad, Stipp, 2007], микронзондовый анализ [Nürnberg, 1995], обеспечивающие высокую точность определения Mg в образце. Но, к сожалению, эти химические методы не дают сведений о самом объекте анализа, в то время как рентгеновская дифрактометрия позволяет идентифицировать карбонатные фазы, определять степень их кристалличности, количество различных фаз Mg-кальцитов, присутствующих в одном образце, и некоторые другие характеристики.

Известно, что между составом истинных твердых растворов и периодом кристаллической решетки существует линейная зависимость (закон Вегарда). Имеется большое число публикаций, в которых приводятся калибровочные кривые, устанавливающие связь величины межплоскостного расстояния d_{104} , параметров элементарной ячейки a , b , c , V с содержанием MgCO_3 (мол. %) в структуре Mg-кальцитов [Chave, 1952; Goldsmith et al., 1955, 1961; Goldsmith, Graf, 1958; Althoff, 1977; Bischoff et al., 1983; Mackenzie et al., 1983; Paquette, Reeder, 1990; Viani et al., 2001; Titschack et al., 2011]. Однако в силу того, что истинные твердые растворы Mg-кальцитов возможны в ограниченном интервале составов содержания Mg в их структуре, линейные соотношения выдерживаются лишь в пределах 16—18 мол. % MgCO_3 , на что впервые обратил внимание К. Чейв [Chave, 1952]. Повышение концентрации Mg вызывает усложнение характера указанной зависимости, но тем не менее она достаточно близка к линейной, что позволяет применять XRD анализ для определения степени магнезиальности кальцитов при решении ряда задач, не требующих высокой степени точности, к числу которых относится изучение карбонатной составляющей в разрезах озерных осадков.

Са-избыточные доломиты. В отличие от кальцита и магнезита, в которых все катионные позиции структурно эквивалентны, в структуре стехиометрического доломита имеются две неэквивалентные катионные позиции А и В, занятые кальцием и магнием послойно. Доломит имеет пространственную группу R3, в то время как кальцит и магнезит — R3C. В природе доломит редко имеет идеальный состав. Как правило, он является избыточным по кальцию и в разной степени разупорядоченным [Lumsden, 1979; Lumsden, Chimahusky, 1980; Land, 1980; Last, 1990]. В большинстве известных химических анализов содержание CaCO_3 в доломитах редко превышает 57 мол. % [Reeder, 1983]. Было замечено, что неидеальность состава сопровождается дефектами кристаллической структуры (наличием микроструктуры), индикатором избытка Са в доломите могут служить структурные модуляции, обнаруженные в нестехиометрических доломитах [Wenk et al., 1983]. Электронно-микроскопическими исследованиями Са-избыточных доломитов [Reeder, 1992] было показано, что на уровне нанометрической размерности эти минералы обладают негомогенностью, подобной той, которая отмечается в Mg-кальцитах. В то же время стехиометрические доломиты, в которых отношение Mg- и Са-слоев равно 1:1, гомогенны.

В последнее десятилетие появились работы, в которых на основании детальных исследований различными физическими и химическими методами были получены новые данные о структуре Са-избыточных доломитов. Сложная структура этих минералов описывается как смешанослойная, в которой слои нестехиометрического доломита с различным содержанием избыточного Са чередуются со слоями стехиометрического доломита и кальцитоподобными слоями в различных пропорциях и с разной степенью порядка [Jones et al., 2001; Drits et al., 2005; McCarty et al., 2006]. При значительном избытке кальция образец нестехиометрического доломита состоит из двух или даже трех фаз, отличающихся по количеству избыточного Са и степени структурного порядка. При этом избыточный Са размещается только в В-позициях и зависимость параметров решетки от его содержания носит линейный характер [Drits et al., 2005; McCarty et al., 2006].

Исходя из того, что смешанослойная структура Са-избыточного доломита более близка структуре высоко-Mg кальцита, нежели стехиометрического доломита *sensu stricto* [Goodell, Garman, 1969; Sibley, 1990; Deelman, 2011], можно сделать заключение, что этот смешанный кристалл является крайним членом ряда Са-Mg безводных карбонатов, включающего низко-Mg кальцит, промежуточный Mg кальцит, высоко-Mg кальцит и Са-избыточный доломит. Как следует из обзора Дж. Дилмана [Deelman, 2011], проанализировавшего и обобщившего работы по изучению кристаллохимических свойств Mg-кальцитов и Са-доломитов, по сути, нет причины рассматривать Са-избыточный доломит отдельно от Mg-кальцитов, однако его название не имеет смысла менять в силу уже сложившейся традиции. Распространенная ранее точка зрения, что Са-избыточный доломит представляет собой так называемый «протодоломит» —

переходную метастабильную фазу, возникающую на ранних стадиях доломитообразования, не находит кристаллохимического подтверждения, по крайней мере для нормальных P - T условий. Более того, истинный доломит и нестехиометрический доломит, судя по всему, имеют различный генезис. Стехиометрический доломит вообще достаточно редко встречается в голоценовых и современных осадках континентальных водоемов, даже в тех случаях, когда воды пересыщены по $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [Last, 1990].

Арагонит. Арагонит (орторомбическая симметрия) — иная полиморфная модификация CaCO_3 . Сведения о кристаллической структуре и химии арагонита приведены Дж. Спиром [Speer, 1983]. Арагонит формируется в более узком диапазоне физико-химических условий, чем кальцит, и более метастабильен по сравнению с ним. Формирование в осадках арагонита, а не стабильного кальцита, обусловлено высокой концентрацией магния в водной толще [Лидер, 1986]. Ионы Mg^{2+} окружены плотной гидратной оболочкой $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Сорбируясь на поверхности зародышей кальцита, они блокируют его рост. В то же время адсорбция гидратированных ионов магния на поверхности арагонита в силу особенностей его структуры проявляется значительно слабее и мало влияет на скорость его кристаллизации [Berner, 1975; Лидер, 1986; Нечипоренко, Бондаренко, 1988]. Взаимоотношения арагонита и Mg -кальцитов в осадках оз. Верхнее Белое будут обсуждаться ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ

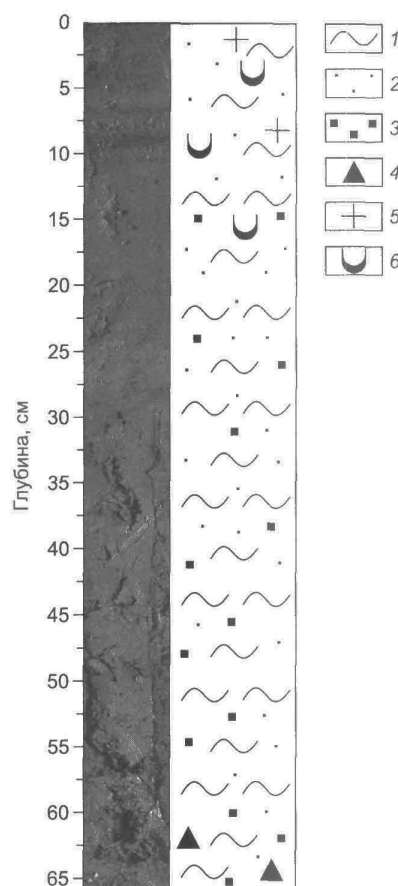
Литология и минеральный состав осадков оз. Верхнее Белое. Осадочный разрез был вскрыт на глубину 66 см (рис. 2). По ряду литологических признаков, таких как цвет осадков, плотность, водонасыщенность, присутствие детрита, в керне можно выделить две зоны, граница между которыми приурочена к глубине около 22 см. Нижняя зона (22—66 см) сложена плотными буроватыми алевритистыми глинами, постепенно вверх по разрезу переходящими в серый алевропелит и глинистый алеврит. Осадки содержат небольшую примесь крупнозернистого песчаного материала, а в основании разреза — отдельные обломки гравийной размерности. Верхняя зона (0—22 см) представлена преимущественно сероцветными глинисто-алевритовыми отложениями, в верхних 10 см — водонасыщенными. В осадках присутствуют створки раковин моллюсков и диатомей. Гранулометрический лазерный анализ терригенной составляющей отложений подтвердил глинисто-алевритовый состав осадочной толщи (рис. 3). Некоторое увеличение размерности частиц в кровле разреза (верхние 10 см) косвенным образом свидетельствует об усилении энергии потока и, соответственно, о большей обводненности водотока, приносящего в озеро обломочный материал.

Результаты химического анализа образцов не показали значительного контраста между двумя выделенными зонами (табл. 2). Можно отметить повышенное содержание SiO_2 и Al_2O_3 в нижней части разреза, что вполне согласуется с литологическим описанием. Вместе с тем наблюдаются изменения в химическом составе осадков внутри выделенных зон. Прежде всего, это относится к пониженному содержанию MgO , CaO и CO_2 в кровле и подошве разреза, что предполагает изменения в карбонатной составляющей осадка.

Рентгенофазовый анализ показал, что на протяжении всего разреза в осадках доминируют терригенные минералы, среди которых преобладают кварц, плагиоклаз и калиевый полевой шпат, в подчиненных количествах присутствуют слоистые силикаты, в числе которых смектит, иллит, иллит-смектит, мусковит, каолинит, хлорит, эпизодически встречаются гематит, сидерит, изредка амфибол (рис. 4). Аутигенные минералы представлены карбонатами, и основное отличие рентгеновских дифракционных спектров образцов верхней и нижней частей разреза сводится к изменениям в ансамбле карбонатов.

Рис. 2. Литологическая колонка голоценового разреза осадков оз. Верхнее Белое.

1 — пелит, 2 — алеврит, 3 — песок, 4 — гравий, 5 — диатомеи, 6 — раковины моллюсков.



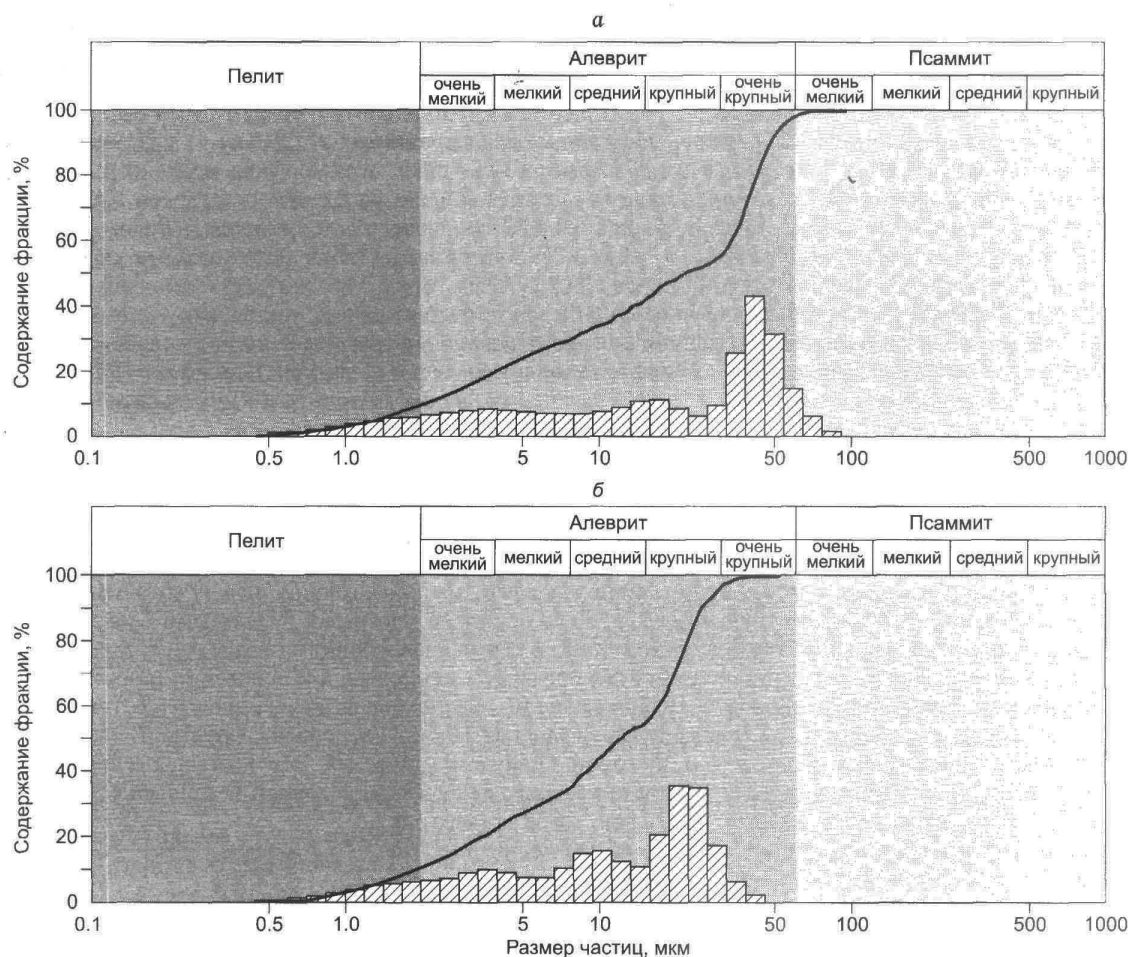


Рис. 3. Результаты гранулометрического анализа образцов осадочного разреза оз. Верхнее Белое:

а — стадия IV (обр. 4—5 см, верх разреза, теплый гумидный климат, период обводненности озерной котловины); *б* — стадия II (обр. 37—38 см, середина разреза, аридный климат, мелководное озеро). Карбонаты были предварительно растворены. Гистограмма является статистическим распределением частиц, линия — кумулятивная кривая гранулометрического состава. На горизонтальной оси указан диаметр частиц в логарифмическом масштабе.

XRD-анализ карбонатов оз. Верхнее Белое. На XRD спектрах озерных осадков магниезиальные кальциты диагностируются по двум наиболее интенсивным аналитическим линиям $hkl = 104$ безводных тригональных карбонатов в области углов $28.5—32.5^\circ 2\theta \text{ CuK}\alpha$ (см. рис. 4). Значения межплоскостных расстояний d_{104} Mg-кальцитов располагаются в интервале от $3.036 \text{ \AA}$ (кальцит) до $2.887 \text{ \AA}$ (стехиометрический доломит) и служат мерой магниезиальности этих карбонатов. Для детального описания Mg-кальцитов мы подобно Я. Фейцер [Veizer, 1983] делим их на три группы по величине d_{104} : 1) низкомagneзиальные кальциты (LMC) с содержанием MgCO_3 в структуре $< 4—5 \text{ мол. \%}$ ($3.036 \text{ \AA} > d_{104} > 3.02 \text{ \AA}$); 2) промежуточные магниезиальные кальциты (IMC) с $5—18 \text{ мол. \%}$ MgCO_3 в структуре ($3.02 \text{ \AA} > d_{104} > 2.98 \text{ \AA}$); 3) высокомагнезиальные кальциты (HMC) с содержанием $18—43 \text{ мол. \%}$ MgCO_3 ($2.98 \text{ \AA} > d_{104} > 2.90 \text{ \AA}$). В свою очередь Ca-избыточные доломиты, в структуре которых избыток CaCO_3 может достигать $7 \text{ мол. \%}$ по отношению к доломиту *sensu stricto*, характеризуются значениями d_{104} от $2.90 \text{ \AA}$ до $2.887 \text{ \AA}$. На рентгенограммах изученных образцов, записанных с высоким разрешением, 104 пики карбонатных минералов формируются в виде двух максимумов переменной интенсивности: 1) низкомagneзиальных и промежуточных кальцитов и 2) высокомагнезиальных кальцитов и Ca-избыточных доломитов (рис. 5). Условная граница между ними располагается на $30^\circ 2\theta \text{ CuK}\alpha$ ($d_{104} = 2.98 \text{ \AA}$). Эти расширенные дифракционные максимумы имеют сложную конфигурацию, и каждый из них представляет собой суперпозицию нескольких пиков от карбонатных фаз с различным содержанием Mg в структуре.

Таблица 2.

Химический состав (мас. %) донных осадков оз. Верхнее Белое

Компонент	Глубина, см						
	Верхняя зона			Нижняя зона			
	0—3	10—13	20—23	30—33	40—43	50—53	60—63
SiO ₂	39.90	39.66	39.56	40.76	39.66	44.77	50.29
TiO ₂	1.01	1.01	1.05	0.93	0.95	0.96	0.94
Al ₂ O ₃	13.53	13.77	13.31	13.35	13.23	14.27	14.77
Fe ₂ O ₃	5.63	5.73	6.19	5.91	6.25	5.98	5.53
FeO	1.57	1.70	1.44	1.32	1.41	1.18	0.97
MnO	0.15	0.16	0.17	0.16	0.17	0.14	0.11
MgO	4.82	6.18	6.06	6.34	6.59	4.29	2.61
CaO	6.75	7.57	8.45	7.63	7.63	7.16	6.18
Na ₂ O	4.30	2.98	3.07	3.30	3.35	3.65	3.82
K ₂ O	2.14	2.21	2.14	2.42	2.33	2.76	3.12
P ₂ O ₅	0.55	0.48	0.53	0.46	0.47	0.44	0.53
H ₂ O	3.09	2.88	2.62	2.35	2.62	2.11	1.77
CO ₂	6.76	8.19	8.85	11.16	11.16	6.98	5.00
П.п.п.	9.91	7.07	6.08	3.45	3.87	5.24	4.05
Сумма	100.12	99.59	99.52	99.53	99.69	99.93	99.68
S	0.37	0.13	0.15	0.11	0.19	0.13	0.08

Таблица 3.

Параметры модельных XRD профилей карбонатов (см. рис. 5)
ряда образцов осадков оз. Верхнее Белое

Глубина, см	Карбонаты	№ линии	2θ°CuK _α	d, Å	Содержание	
					фазы, %	MgCO ₃ , мол. %
1—2	Низко-Mg кальциты	1	29.461	3.033	22.7	0.75
		2	29.587	3.021	16.4	4.5
	Промежуточный Mg кальцит	3	29.817	2.998	9.6	12.5
	Высоко-Mg кальциты	4	30.542	2.928	14.3	31.2
		5	30.776	2.914	20.4	41.5
16—17	Низко-Mg кальцит	1	29.471	3.032	20.3	1.0
		2	29.564	3.023	12.6	4.0
	Промежуточный Mg кальцит	3	29.768	3.003	8.4	9.9
	Высоко-Mg кальциты	4	30.498	2.932	11.0	31.0
		5	30.742	2.910	27.6	37.5
50—51	Низко-Mg кальцит	1	29.515	3.028	9.6	2.5
		2	29.580	3.020	13.3	5.0
	Промежуточный Mg кальцит	3	29.919	2.988	6.0	17.0
	Высоко-Mg кальцит	4	30.608	2.922	15.9	31.2
		5	30.820	2.903	22.8	40.0
65—66	Низко-Mg кальцит	1	29.462	3.033	47.1	0.75
		2	29.792	3.000	7.6	12.0
	Промежуточный Mg кальцит	3	30.495	2.933	16.2	33.0
	Высоко-Mg кальциты	4	30.735	2.910	15.7	41.5
		5	30.860	2.899	13.4	43.5

Примечание. Сумма карбонатных минералов в образце принята за 100 %. При съемке XRD спектров в качестве внутреннего стандарта использовался Si металлический ($d_{100} = 3.135$ Å). Условная граница между низкомагнезиальными + промежуточными кальцитами и высокомагнезиальными располагается на $30^\circ 2\theta$ CuK_α ($d_{104} = 2.98$ Å).

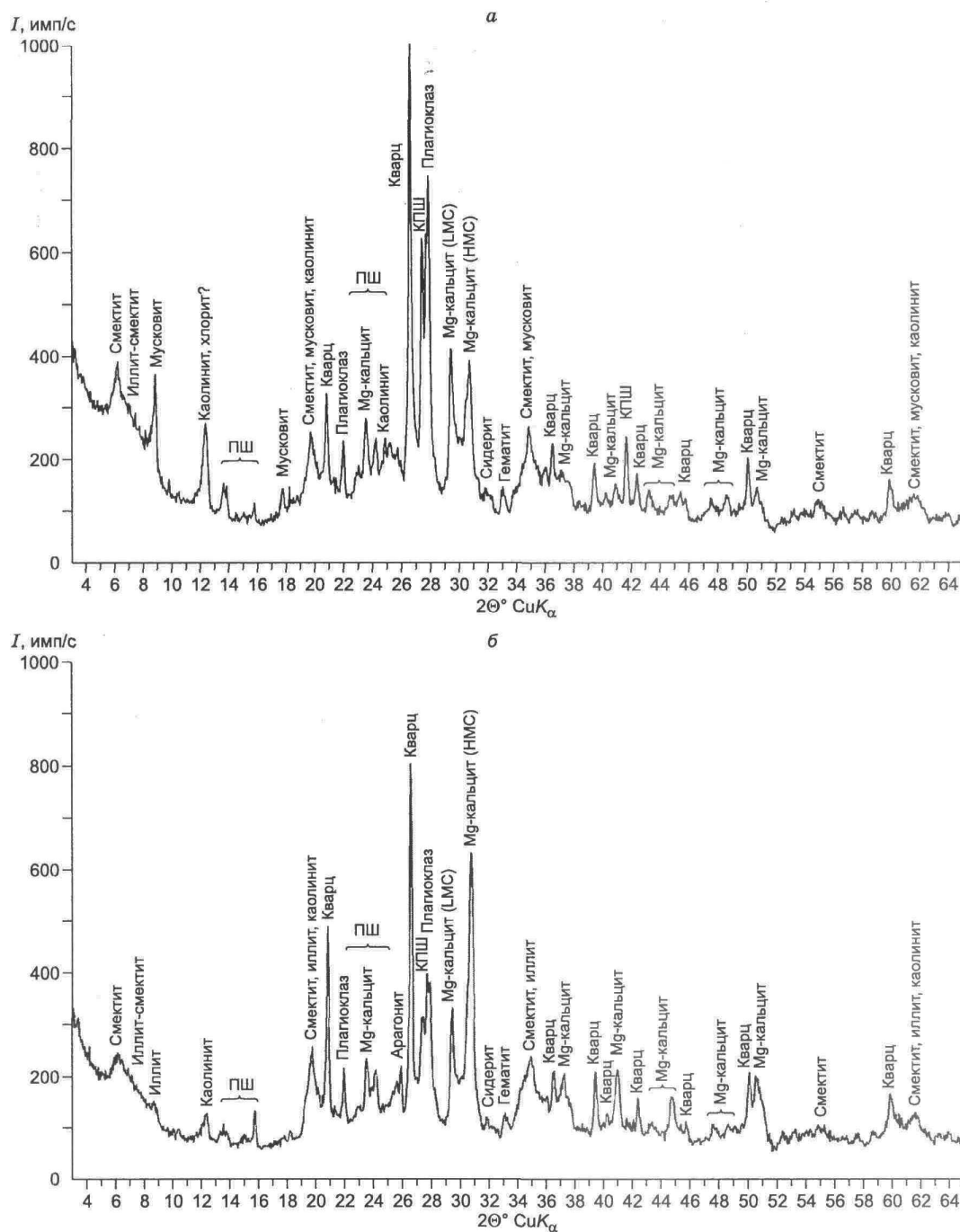


Рис. 4. XRD спектры образцов осадочного разреза оз. Верхнее Белое:

a — верхняя часть разреза (обр. 1—2 см); *б* — нижняя часть разреза (обр. 50—51 см). Отчетливо наблюдаются различия в карбонатной составляющей осадка.

Для выявления всего спектра присутствующих в образцах карбонатных минералов нами использовалось разложение их сложных XRD-профилей на индивидуальные пики функцией Пирсона VII [Солотчина и др., 2008а,б, 2011; Скляров и др., 2010а,б]. Эта функция универсальна, она применяется в рентгеноструктурном анализе для адекватного описания порошковых дифракционных линий. Модельный подход позволил установить положение максимума, интегральную интенсивность аналитического

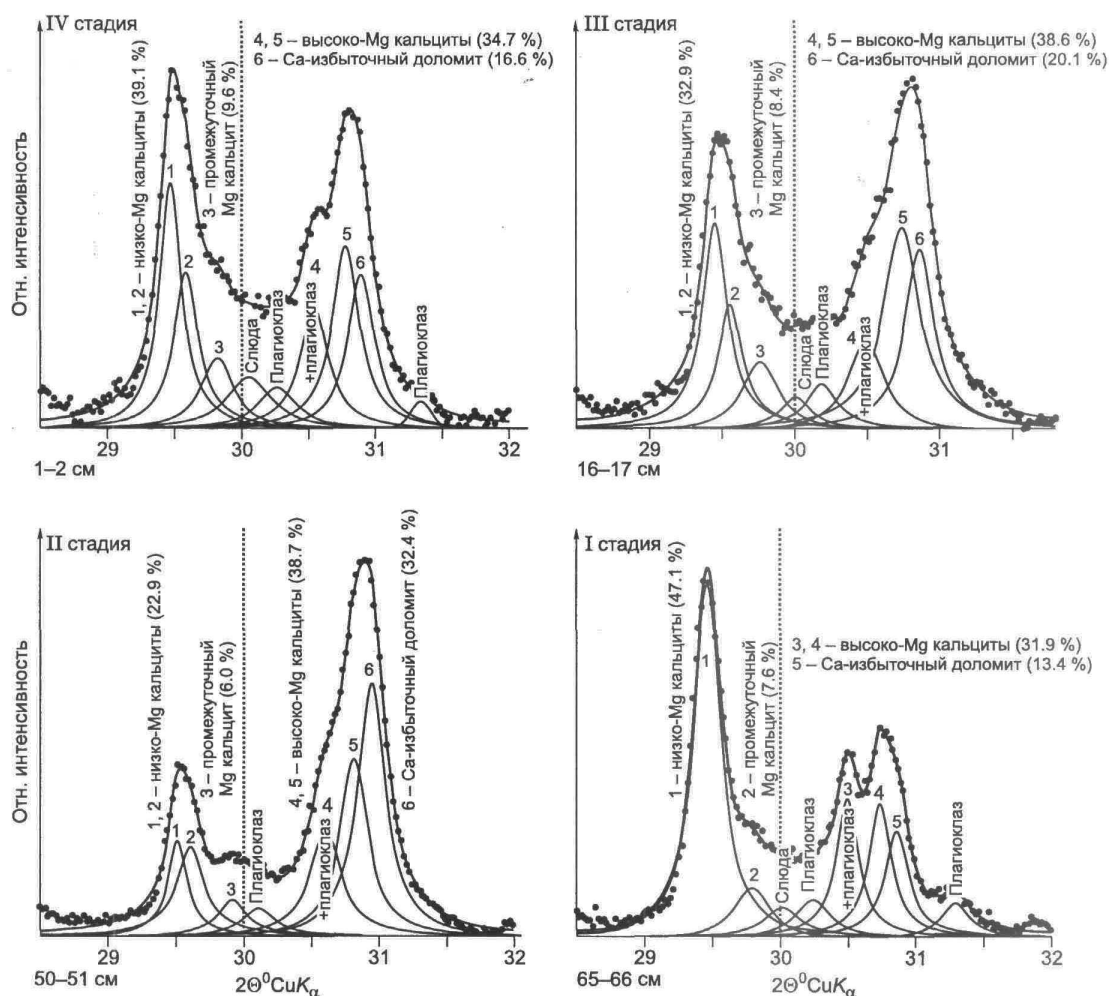


Рис. 5. Результаты моделирования экспериментальных XRD профилей карбонатов в области проявления d_{104} пиков.

Очевидно хорошее соответствие суммарных модельных профилей (сплошная линия) с экспериментальными (пунктирная линия). Дифракционные пики индивидуальных фаз описаны функцией Пирсона VII. Модельный подход обеспечивает надежную дифференциальную диагностику всего набора присутствующих карбонатных минералов с определением их количественных соотношений. Общее содержание карбонатов в образце принимается за 100 %. Интенсивность пика высоко-Mg кальцита, расположенного в районе $\sim 30.5^\circ$ (2θ CuK α), несколько завышена за счет наложения на него слабого пика плаггиоклаза, присутствующего во всех образцах.

104 пика каждой карбонатной фазы и получить их количественные соотношения (табл. 3). Разложение XRD профилей карбонатов показало, что в образцах присутствуют 5—6 карбонатных фаз, количественные соотношения которых меняются вдоль разреза (см. рис. 5). Определение содержания MgCO $_3$ в каждой из фаз проводилось по калибровочным графикам зависимости величины d_{104} от содержания мол. % MgCO $_3$ [Goldsmith, Graf, 1958]. Нам удалось установить, что во всех образцах озерных осадков помимо Mg-кальцитов присутствует в существенном количестве Са-избыточный доломит. Результаты моделирования XRD-спектров образцов приведены в табл. 3. Распределение карбонатов в разрезе, полученное в результате модельных расчетов, представлено на рис. 6. Арагонит установлен в осадках средней части разреза в очень малых (следовых) количествах, его слабая основная диагностическая линия ($hkl = 111$) присутствует на дифрактограммах ряда образцов в интервале от 22 до 55 см (см. рис. 4, б).

ИК-спектроскопия карбонатов. По данным ИК-спектроскопии доля карбонатов в большинстве образцов осадочной толщи оз. Верхнее Белое составляет около 20 % от минерального состава осадка, с максимальным содержанием (~ 25 %) в средней части разреза и минимальным (~ 15 %) в его подошве и

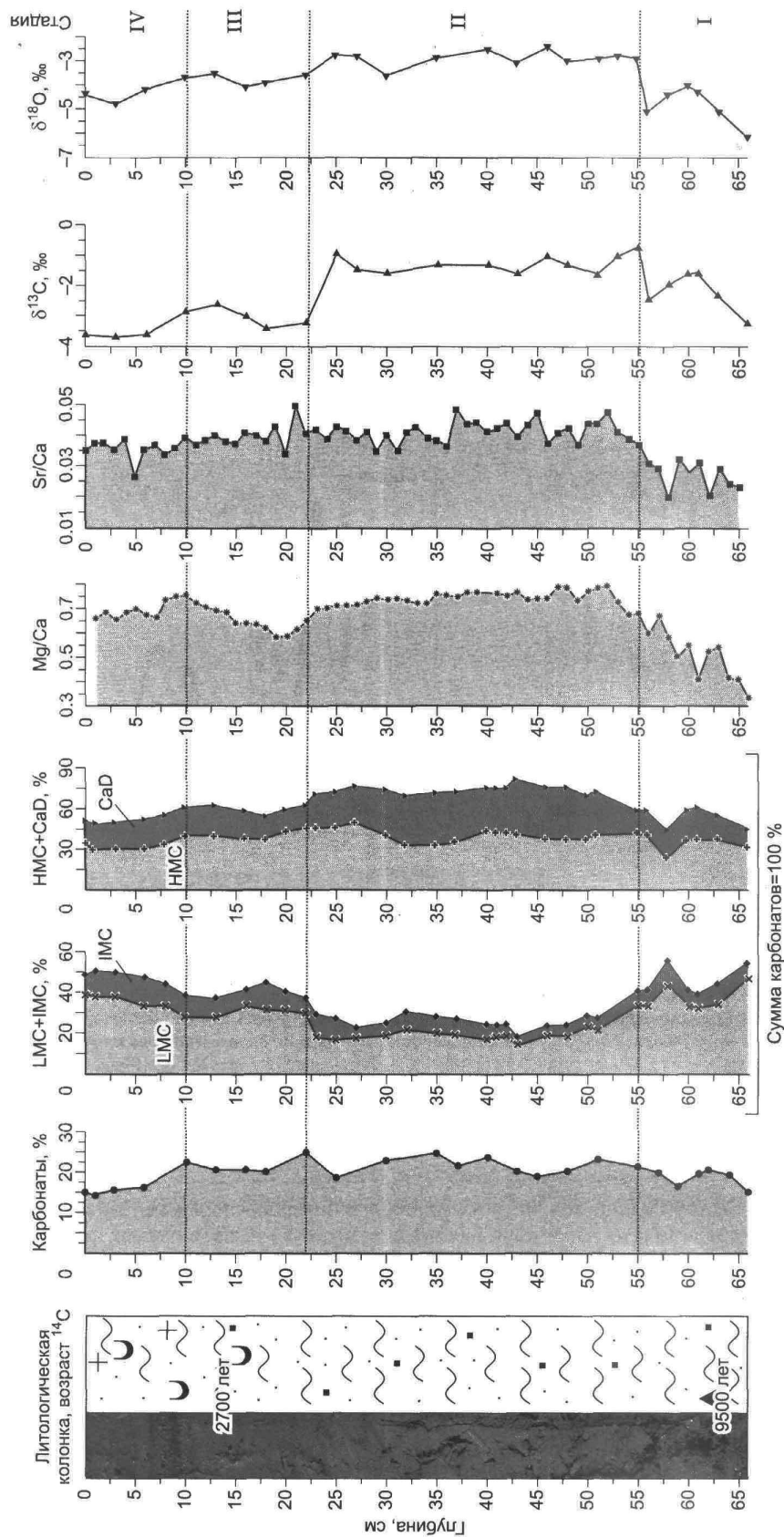


Рис. 6. Распределение в осадочном разрезе оз. Верхнее Белое карбонатных минералов, геохимических индикаторов палеоклиматических изменений (Mg/Ca и Sr/Ca) и стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$).
Усл. обозн. к литологической колонке см. на рис. 2. LMC — низко-Mg кальцит, IMC — промежуточный Mg кальцит, HMC — высоко-Mg кальцит, CaD — Ca-избыточный доломит.

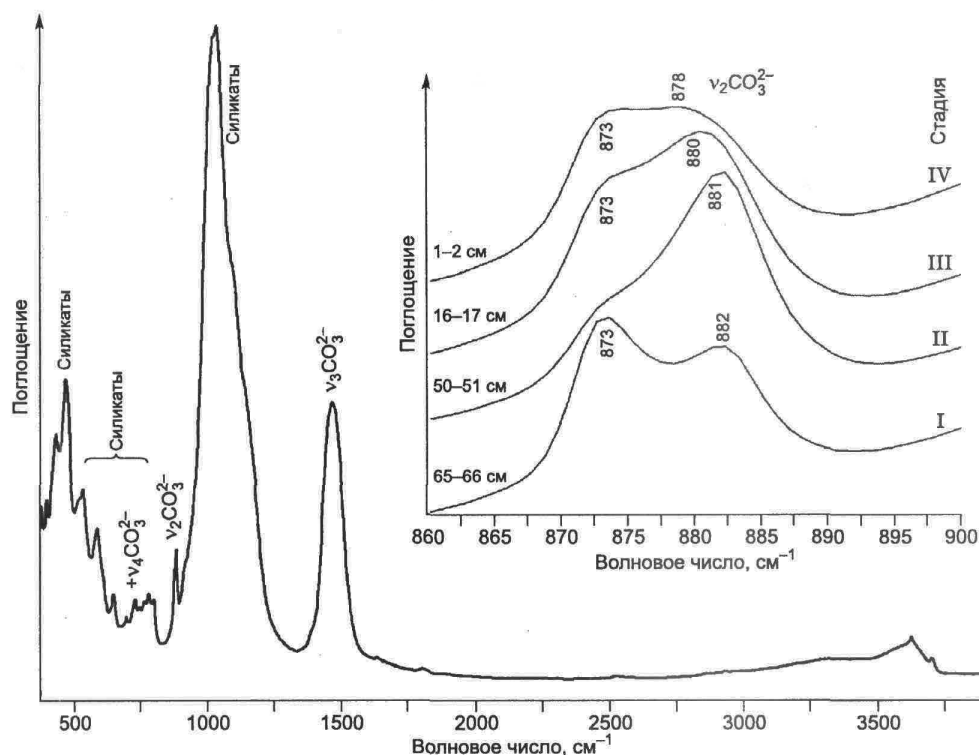


Рис. 7. Обзорный ИК спектр образца донных осадков оз. Верхнее Белое (интервал 50—51 см).

Отмечены полосы поглощения ν_4 , ν_2 и ν_3 карбонат-ионов. На врезке показана конфигурация полосы поглощения ν_2 CO_3^{2-} -ионов карбонатных минералов (Mg-кальцитов разной степени магнезиальности и Са-избыточных доломитов) в образцах из четырех выделенных стадий эволюции озера.

кровле (см. рис. 2). Как известно из литературных источников [Gadsden, 1975; Dauphin, 1997, 1999] и неоднократно отмечалось нами [Солотчина и др., 2008а,б, 2011; Складов и др., 2010а,б], карбонаты ряда кальцит—доломит характеризуются в средней области ИК спектра тремя основными полосами поглощения CO_3^{2-} иона — ν_3 , ν_2 и ν_4 . Для конечных членов — кальцита и доломита — максимумы этих полос находятся вблизи частот 1430, 873 и 713 cm^{-1} и 1440, 882 и 729 cm^{-1} соответственно. Наиболее чувствительна к замещению Са↔Mg относительно узкая полоса ν_4 , отстоящая на значительном расстоянии в спектрах крайних членов ряда. В спектрах Mg-кальцитов она заметно сдвигается в сторону высоких частот с ростом содержания магния в структуре [Bischoff et al., 1985; Dauphin, 1999], что позволило нам ранее успешно использовать эту полосу при анализе осадков соленых озер Приольхонья [Солотчина и др., 2008б, 2011; Складов и др., 2010а,б]. Однако в данном случае мы не можем воспользоваться полосой ν_4 для диагностики карбонатов кальцит-доломитового ряда из-за наложения на нее полос поглощения плагиоклаза, присутствующего в осадках оз. Верхнее Белое в довольно значительном количестве (рис. 7).

Полосы ν_2 и ν_3 не столь чувствительны к замещению Са↔Mg, тем не менее нами было замечено, что полоса ν_2 чутко реагирует на изменения в составе карбонатов. Если в спектрах осадков озер Приольхонья она не была расщеплена и имела один общий максимум, то в осадках оз. Верхнее Белое ν_2 -полоса расщепляется на отдельные компоненты с максимумами в интервале от 873 до 882 cm^{-1} (см. рис. 7, врезка). Соотношение интенсивностей компонентов полосы ν_2 служит мерой относительного содержания в образце той или иной карбонатной фазы. Нам удалось обнаружить лишь одну публикацию с приведенными ИК спектрами Са-избыточных доломитов [Oza et al., 1986], из которой следует, что они не отличаются от спектра стехиометрического доломита в области полос ν_2 и ν_4 . Нам представляется также маловероятным, что существуют четкие различия ИК спектров Са-избыточных доломитов и высоко-Mg-кальцитов близкого к ним состава. В этой связи однозначная интерпретация принадлежности высокочастотного компонента ν_2 -полосы (880—882 cm^{-1}) едва ли возможна без данных моделирования XRD спектров, особенно если существует вероятность одновременного присутствия в осадках перечисленных карбонатов.

Стабильные изотопы ^{18}O и ^{13}C . Исторически так сложилось, что наиболее привлекательными объектами для изотопного анализа долгое время оставались карбонаты пресноводных озер: неорганические (преимущественно кальцит) и биологические (раковины остракод). Лишь в последние десятилетия в связи с бурным ростом исследований соленых озер ситуация начала меняться [Talbot, 1990; Dean, Stuiver, 1993; Valero-Garcés et al., 1997; Schwalb, Dean, 1998; Dean, Schwalb, 2000; Last, 2002; Ellis et al., 2004; Last, Ginn, 2005]. Тем не менее подобных работ по изучению стабильных изотопов ^{18}O и ^{13}C в донных осадках соленых водоемов явно недостаточно, что обусловлено не только спецификой этих водоемов, часто существенно различающихся в пределах даже одного бассейна, но и сложной минералогией карбонатов в них. Наши предыдущие исследования поведения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных разрезах малых соленых озер Западного Прибайкалья оказались весьма полезными, так как поспособствовали пониманию процессов аутигенного минералообразования в этих водоемах и позволили получить новые сведения о палеогидрологических и палеоклиматических обстановках в регионе [Солотчина и др., 2008б, 2011; Скляров и др., 2010а,б].

В карбонатах донных осадков оз. Верхнее Белое $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ принимают только отрицательные значения (см. рис. 6). Нижняя часть разреза (гл. 56—66 см) характеризуется самыми низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ (–6.2 ‰ и –5.1 ‰), максимальные значения (вплоть до –2.4 ‰) $\delta^{18}\text{O}$ принимает в интервале глубин 22—55 см. В верхних горизонтах разреза наблюдается отрицательное смещение величины $\delta^{18}\text{O}$ до –4.8 ‰, но это значение несколько выше, чем в подошве разреза. Самые высокие значения (от –0.7 до –1.6 ‰) $\delta^{13}\text{C}$, как и $\delta^{18}\text{O}$, принимает в интервале 22—55 см (см. рис. 6). Вверх по разрезу, начиная с глубины 22 см, наблюдается отрицательное смещение $\delta^{13}\text{C}$ и в верхнем 10-сантиметровом слое осадка величина $\delta^{13}\text{C}$ уменьшается до –3.8 ‰. Низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ характеризуется также подошва разреза (–3.2 ‰). Как следует из рис. 6, наблюдается ковариантность трендов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в осадочном разрезе озера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из краткого обзора современных представлений о структуре Mg-кальцитов следует, что при концентрации MgCO_3 более 16—18 мол. % они становятся негомогенными. В осадках оз. Верхнее Белое наблюдается разрыв (рис. 5) между группой низкомагнезиальных и промежуточных Mg-кальцитов с максимальным содержанием ~ 18 мол. % MgCO_3 и высоко-Mg-кальцитами с минимальным содержанием ~ 30 мол. % MgCO_3 в структуре. Ранее при изучении эвапоритовых осадков ряда малых озер Приольхонья (Западное Прибайкалье) мы обращали внимание на отсутствие Mg-кальцитов с содержанием ~ 20—30 мол. % MgCO_3 в структуре, о чем свидетельствовал пробел на XRD спектрах в области $2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 30^\circ$ [Солотчина и др., 2008б, 2011; Скляров и др., 2010а,б]. Лишь в нескольких образцах (оз. Цаган-Тырма) из сотен исследованных нами, были обнаружены Mg-кальциты с содержанием около 20—25 мол. % MgCO_3 . Вместе с тем в экспериментальных работах был синтезирован непрерывный ряд Mg-кальцитов [Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Deelman, 2011]. Судя по имеющимся у нас данным, полученным благодаря применению метода математического моделирования сложных XRD профилей карбонатов, в природе при температурах, близких к поверхностным, весьма редко создаются условия для осаждения Mg-кальцитов с содержанием MgCO_3 около 20—30 мол. %. По-видимому, переход от структур, представляющих собой истинные твердые растворы (содержание $\text{MgCO}_3 < 18$ мол. %), к структурам «доменных» кристаллов в природных условиях представляет собой сложный и пока не в полной мере изученный процесс.

Осаждение карбонатов кальцит-доломитового ряда определяется совокупностью целого ряда факторов: Mg/Ca отношением в воде, ее общей карбонатной щелочностью, соленостью, величиной pH, температурой и органической продуктивностью водоема [Mackenzie et al., 1983; Лидер, 1986; Нечипоренко, Бондаренко, 1988; Last, 1990, 2002]. Эти факторы контролируются водным балансом озера, зависящим главным образом от климатических условий в регионе. На основе минералого-кристаллохимического изучения карбонатов донных осадков оз. Верхнее Белое нами выделены четыре стадии его эволюции (см. рис. 6). Стадия I (65—66 см) характеризуется преобладанием в карбонатной составляющей осадка низко-Mg кальцита, доля которого, по данным моделирования XRD спектров (см. рис. 5, обр. 65—66 см), достигает 47 % от суммы карбонатов. В его структуре содержится очень малое количество MgCO_3 — 0.75 мол. %, в промежуточном Mg-кальците — 12 мол. % MgCO_3 (см. табл. 3). Их содержание в стадии I колеблется от 40 до 55 % карбонатной части осадка (см. рис. 6). Высоко-Mg кальциты (около 30 % от суммы карбонатов) представлены двумя фазами (см. рис. 5), содержание MgCO_3 в каждой из них приведено в табл. 3 (обр. 65—66 см). Количество Са-доломита, избыток CaCO_3 в котором составляет 6.5 мол. %, меняется в пределах 13—23 % от общего содержания карбонатов (см. рис. 6). Известно, что осаждение низко-Mg кальцитов происходит в условиях умеренной насыщенности вод по карбонатам и умеренной солености [Нечипоренко, Бондаренко, 1988]. Об умеренной солености водоема свидетельс-

тует величина Sr/Ca-отношения, которая составляет ~ 0.02 (см. рис. 6). Доминирование в стадию I низко-Mg кальцита, сопровождающееся самыми низкими в разрезе значениями Mg/Ca и Sr/Ca отношений, указывает на высокий уровень стояния воды в озере.

По данным радиоуглеродного датирования карбонатного вещества осадки нижней части разреза (обр. 63—64 см) имеют возраст 9500 лет (^{14}C). Эта дата соответствует послеледниковому времени, переход к которому в Забайкалье, как и в других областях Северной Евразии, произошел около 10300 л.н. [Кинд, 1969]. По данным ряда авторов [Виппер, 1968; Виппер, Голубева, 1975; Хотинский, 1977; Базарова и др., 2011], климат первой половины бореального периода в Забайкалье был теплый и сравнительно влажный, наблюдался расцвет темнохвойных еловых лесов. В это время в отложениях оз. Котокель, расположенного в средней части восточного побережья оз. Байкал, в палинозоне Ktk-3 с возрастным интервалом 10700—6000 л.н. (^{14}C), отмечается рост пылевого материала и особенно пылцы деревьев [Безрукова и др., 2008]. В том числе наблюдается максимум обилия пылцы пихты, которая отличается высокими требованиями к температурному режиму, влагообеспеченности и плодородию почв, что указывает на благоприятные климатические условия, наступившие после похолодания позднего дриаса. Господство на территории Забайкалья теплого и влажного климата в бореальный период подтверждается изотопным составом кислорода и углерода в карбонатах оз. Верхнее Белое (см. рис. 6). Низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ (особенно в начале стадии) свидетельствуют в пользу положительного гидрологического баланса озера — увеличения притока свежих метеорных вод вследствие таяния ледников, обогащенных легкими изотопами кислорода и углерода. Нужно отметить, что на кривых распределения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ в середине стадии I (гл. 60—62 см) наблюдается максимум, совпадающий с некоторым уменьшением доли низко-Mg кальцита, что указывает на нестабильные условия в водоеме.

Самой продолжительной из выделенных нами стадий является стадия II (интервал 22—55 см). Судя по возрасту залегающих выше осадков, который на глубине 13—14 см составляет 2700 лет (^{14}C), скорость осадконакопления очень низкая ~ 0.07 мм/год. В стадию II происходит резкое увеличение содержания высоко-Mg кальцитов и Са-доломита, в общей сложности на их долю приходится ~ 70 —75 % от суммы карбонатов (см. рис. 6). Количество Са-доломита составляет более 30 % в ансамбле карбонатных минералов. Модельный спектр карбонатов одного из образцов этой стадии (гл. 50—51 см) представлен на рис. 5, параметры модельных профилей приведены в табл. 3.

В образцах стадии II присутствует небольшое количество арагонита (см. рис. 4, б). Арагонит характеризуется более высоким межплоскостным расстоянием основного аналитического пика $d_{111} = 3.44$ Å по сравнению с эталонным $d_{111} = 3.397$ Å (база данных PDF, card № 411475). Это обстоятельство, по нашему мнению, связано с вхождением Sr в позиции Ca, содержание которого в образцах с арагонитом увеличивается в 1.5—2 раза. Несмотря на различие в ионных радиусах — 1.18 Å (Ca^{2+}) и 1.31 Å (Sr^{2+}), девятая координация иона Ca^{2+} в ромбической структуре арагонита позволяет образование подобных твердых растворов [Speer, 1983]. Основанная на наблюдениях [Last, 2002] последовательность осаждения карбонатов в соленых озерах, отражающая увеличение Mg/Ca-отношения в воде и ее солёности, выглядит следующим образом: низко-Mg кальцит — высоко-Mg кальцит — арагонит — доломит — магнезит/хантит. В оз. Верхнее Белое наблюдается соосаждение небольшого количества арагонита с Mg-кальцитами и Са-доломитом, что указывает не только на повышенные концентрации в воде ионов Mg^{2+} и ее солёность, но и на избыток карбонатных ионов, препятствующих активному формированию арагонита (см. табл. 1). Совместное осаждение значительного количества Sr-арагонита (до 20 % от общего состава карбонатов) и Mg-кальцитов было обнаружено нами в оз. Холбо-Нур (Западное Прибайкалье), воды которого имеют низкую карбонатную щёлочность — 453 мг/л [Скляр и др., 2010а].

В обзорной работе В. Ластва [Last, 1990], посвященной формированию доломитов в озерных обстановках на территории Северной Америки и Австралии, отмечается, что озера, в которых был найден Са-избыточный доломит, являются или были во время его осаждения мелководными или плайевыми. В соответствии с полученной нами карбонатной записью, показывающей постоянное присутствие в осадках Са-избыточного доломита, озеро на протяжении всего голоцена было как минимум мелководным. Более того, малое количество накопившихся осадков свидетельствует о длительных перерывах в осадконакоплении, во время которых из-за сильной ветровой деятельности, присущей данному региону, по видимому, происходил активный вынос осадков с поверхности суходольной впадины.

Большинство современных доломитообразующих озерных сред и поровых вод относятся к Na-Cl типу, характеризуются высоким Mg/Ca отношением, повышенной солёностью и высокой карбонатной щёлочностью. В противоположность экспериментальным данным, согласно которым процессу доломитообразования благоприятствуют низкие уровни растворенных сульфатов, почти все находки озерного доломита связаны с высокими концентрациями SO_4^{2-} иона [Last, 1990]. Как следует из данных табл. 1, современный ионно-солевой состав вод оз. Верхнее Белое полностью соответствует описанным геохимическим характеристикам обстановок осаждения нестехиометрического Са-доломита в условиях, близких к поверхностным.

Понижение температуры и резкое уменьшение атмосферного увлажнения в степной зоне Юго-Восточного Забайкалья в конце среднего бореала отмечались также по данным палинологического и диатомового анализов осадков оз. Зун-Соктуй [Базарова и др., 2011]. О значительной аридизации климата и обмелении оз. Верхнее Белое в этот период времени свидетельствуют высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (процесс испарения превалирует над притоком) и $\delta^{13}\text{C}$ (поглощение ^{12}C при фотосинтезе за счет увеличения первичной органической продуктивности в мелководном озере и уменьшение притока свежих метеорных вод, обогащенных легким изотопом углерода).

В начале стадии III (гл. 10—22 см) озерная котловина постепенно начинает обводняться, о чем можно судить по увеличению содержания в осадках низкомagneзиальных и промежуточных разностей Mg-кальцитов, легкого изотопа кислорода ^{16}O и уменьшению Mg/Ca отношения (см. табл. 5, рис. 5, 6). Значительное отрицательное смещение $\delta^{13}\text{C}$ (см. рис. 6), по-видимому, связано с повышением температуры и последующей деградацией образовавшейся ранее в мелководном озере органической материи ($\text{C}_{\text{орг.}}$), в результате чего происходило обогащение поверхностных вод легким углеродом ^{12}C . В конце стадии III, в соответствии с данными карбонатной записи, уровень воды в озере вновь падает. Сохраняется высокая вероятность перерывов в осадконакоплении, судя по малому количеству накопившегося осадка. Во второй половине последней IV стадии доля низкомagneзиального и промежуточного кальцитов увеличивается, приближаясь к 50 % от общего количества карбонатов (табл. 5, рис. 5 и 6). Отмечается синхронное уменьшение содержания тяжелых изотопов кислорода и углерода. Полученные данные свидетельствуют о некотором улучшении климатических условий в регионе во второй половине стадии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии проведены минералого-кристаллохимические исследования карбонатов голоценовых осадков малого соленого оз. Верхнее Белое, расположенного в степной зоне Западного Забайкалья, характеризующейся аридным климатом с сильными холодными ветрами. Впервые на территории Сибири в ансамбле хемогенных карбонатных минералов озерных осадков, представленных преимущественно Mg-кальцитами разной степени магнезиальности, идентифицировано значительное количество Ca-избыточных доломитов. Разложением сложных XRD профилей карбонатов на индивидуальные пики функцией Пирсона VII установлено, что Ca-избыточные доломиты являются постоянным компонентом осадков на протяжении всего разреза. Показано, что в озерных отложениях Mg-кальциты не образуют непрерывный ряд от низко- до высокомagneзиальных разностей: обнаружен разрыв между Mg-кальцитами, содержащими в структуре менее 18 мол. % MgCO_3 и более 30 мол. % MgCO_3 (пробел на XRD спектрах в области $2\theta \text{ CuK}_\alpha = 30^\circ$).

Рассмотрены существующие в настоящее время взгляды на структуру Mg-кальцитов и Ca-избыточных доломитов и условия, при которых происходит их формирование в озерных осадках. Анализ имеющихся в литературе сведений позволяет сделать следующие выводы: а) разрыв в ряду Mg-кальцитов обусловлен, вероятно, переходом от структур, представляющих собой истинные твердые растворы (содержание $\text{MgCO}_3 < 18$ мол. %), к структурам слоистых «доменных» кристаллов, являющихся в своем предельном проявлении регулярными; б) смешанослойная структура Ca-избыточного доломита, в которой слои нестехиометрического доломита с различным содержанием избыточного Ca чередуются со слоями стехиометрического доломита и кальцитоподобными слоями в различных пропорциях и с разной степенью порядка, более близка структуре высоко-Mg кальцита, нежели стехиометрического доломита *sensu stricto*; в) в соответствии со структурой и условиями образования нестехиометрический Ca-избыточный доломит следует считать крайним членом ряда высокомagneзиальных кальцитов.

В результате проведенных исследований получена карбонатная запись, содержащая сведения о стратиграфическом распределении Mg-кальцитов и Ca-доломитов, в которой количество и соотношение карбонатных фаз определяются величиной Mg/Ca отношения, соленостью и общей щелочностью вод озера в прошлом, меняющихся в соответствии с климатическими циклами и колебаниями уровня озера. Сопоставление карбонатной записи с данными литологического анализа, результатами определения стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) и распределением некоторых геохимических индикаторов климатических изменений, позволило воссоздать сложную историю эволюции оз. Верхнее Белое, определяемую климатом региона от послеледникового периода до современности. Установлено, что озеро на протяжении всего голоцена было мелководным, имели место продолжительные перерывы в осадконакоплении, наличие которых не позволяет получить детальную летопись климата голоцена Западного Забайкалья, аналогичную полученным нами ранее из эвапоритовых разрезов ряда малых соленых озер Приольхонья.

Тем не менее удалось выделить четыре стадии в жизни озера. Положительным водным балансом, свидетельствующим о благоприятном влажном климате, характеризуется стадия I, отвечающая первой половине бореального времени, в которую происходило активное таяние ледников. Наиболее жесткие аридные условия сложились в стадию II. Это был самый драматический период в жизни озера, скорее

всего, оно было плайевым. В стадию III условия в водоеме начинают улучшаться, аридность климата несколько смягчается. В последний период существования озера (стадия IV) вплоть до его современного состояния наблюдается дальнейшее постепенное снижение аридности климата в регионе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-05-00816-а.

ЛИТЕРАТУРА

Базарова В.Б., Гребенникова Т.А., Мохова Л.М., Орлова Л.А. Особенности озерного осадконакопления в степной зоне Юго-Восточного Забайкалья в голоцене (на примере отложений оз. Зун-Соктуй) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (3), с. 426—438.

Безрукова Е.В., Кривоногов С.К., Такахара Х., Летунова П.П., Шичи К., Абзаева А.А., Кулагина Н.В., Забелина Ю.С. Озеро Котокель — опорный разрез позднеледниковья и голоцена юга Восточной Сибири // Докл. РАН, 2008, т. 420, № 2, с. 248—253.

Виппер П.Б. О взаимоотношении леса и степи в горных условиях Юго-Восточного Забайкалья // Ботан. журн., 1968, т. 53, № 4, с. 491—504.

Виппер П.Б., Голубева Л.В. К истории растительности Юго-Западного Забайкалья в голоцене // Бюл. Комиссии по изучению четвертичного периода, 1976, № 45, с. 45—55.

Кинд Н.В. Поздне- и послеледниковье Сибири (новые материалы по абсолютной хронологии) // Голоцен. М., Наука, 1969, с. 195—201.

Коллектив участников проекта «Хубсугул-бурение». Строение донных осадков озера Хубсугул: его связь с геологическими и климатическими факторами // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (11), с. 1117—1143.

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

Минеральные воды южной части Восточной Сибири / Под ред. В.Г. Ткачука, Н.И. Толстихина. М., Л., Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, разд. 4, с. 189—245.

Нечипоренко Г.О., Бондаренко Г.П. Условия образования морских карбонатов. М., Наука, 1988, 133 с.

Птицын А.Б., Решетова С.А., Бабич В.В., Дарьин А.В., Калугин И.А., Овчинников Д.В., Панин В., Мыглан В.С. Хронология палеоклимата и тенденции аридизации в Забайкалье за последние 1900 лет // География и природные ресурсы, 2010, № 2, с. 85—89.

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

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

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

Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н., Карабанов Е.Б., Прокопенко А.А., Ткаченко Л.Л. Минералогические и кристаллохимические индикаторы изменений окружающей среды и климата в голоцен-плейстоценовых осадках озера Хубсугул (Монголия) // Докл. РАН, 2003, т. 391, № 4, с. 527—531.

Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Столповская В.Н., Прокопенко А.А., Солотчин П.А. Минералогия карбонатов в осадках озера Хубсугул: водный баланс и палеоклиматические обстановки // Докл. РАН, 2008а, т. 419, № 3, с. 387—392.

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

Солотчина Э.П., Скляров Е.В., Вологина Е.Г., Солотчин П.А., Столповская В.Н., Склярова О.А., Изох О.П., Ухова Н.Н. Климатические сигналы в карбонатной осадочной летописи голоцена озера Намши-Нур, Западное Прибайкалье // Докл. РАН, 2011, т. 436, № 6, с. 814—819.

Столповская В.Н., Солотчина Э.П., Жданова А.Н. Количественный анализ неглинистых минералов донных осадков озер Байкал и Хубсугул методом ИК-спектроскопии (в связи с палеоклиматическими реконструкциями) // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (6), с. 778—788.

Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М., Наука, 1977, 251 с.

- Хотинский Н.А.** Голоцен Северной Евразии. М., Наука, 1977, 192 с.
- Хубракова Б.Ц.** Географические закономерности структуры почвенного покрова Джидинской котловины и ее обрамляющих хребтов: Автореф. дис. ... к.б.н. Улан-Удэ, 2006, 25 с.
- Althoff P.L.** Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment // *Amer. Miner.*, 1977, v. 62, p. 772—783.
- Andreev A.A., Siegert C., Klimanov V.A., Dereviagin A.Yu., Shilova G.N., Melles M.** Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate changes in the Taymyr lowland, Northern Siberia, reconstructed from pollen records // *Quatern. Res.*, 2002, v. 57, p. 138—150.
- Andreev A.A., Tarasov P.E., Klimanov V.A., Melles M., Lisitsyna O.M., Hubberten H.-W.** Vegetation and climate changes around the Lama Lake, Taymyr Peninsula, Russia, during the Late Pleistocene and Holocene // *Quatern. Intern.*, 2004a, v. 122, № 1, p. 69—84.
- Andreev A., Tarasov P., Schwamborn G., Ilyashuk B., Ilyashuk E., Bobrov A., Klimanov V., Rachold V., Hubberten H.-W.** Holocene paleoenvironmental records from Nicolay Lake, Lena River Delta, Arctic Russia // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2004b, № 209, p. 197—217.
- Berner R.A.** The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, p. 489—504.
- Bischoff W.D., Bishop F.C., Mackenzie F.T.** Biogenically produced magnesium calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties; comparison with synthetic phases // *Amer. Miner.*, 1983, v. 68, p. 1183—1188.
- Bischoff W.D., Sharma S.K., Mackenzie F.T.** Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: a Raman spectral study // *Amer. Miner.*, 1985, v. 70, p. 581—589.
- Blake D.F., Peacor D.R., Wilkinson B.H.** The sequence and mechanism of low temperature dolomite formation: calcian dolomites in a Pennsylvanian echinoderm // *J. Sediment. Petrol.*, 1982, v. 52, p. 59—70.
- Blake D.F., Peacor D.R., Allard L.F.** Ultrastructural and micro-analytical results from echinoderm calcite: implications for biomineralization and diagenesis of skeletal material // *Micron Microsc. Acta*, 1984, v. 15, p. 85—90.
- Blyakharchuk T.A.** Four new pollen section tracing the Holocene vegetational development of the southern part of the West Siberian Lowland // *Holocene*, 2003, v. 13 (5), p. 715—731.
- Chave K.E.** A solid solution between calcite and dolomite // *J. Geol.*, 1952, v. 60, p. 190—192.
- Chave K.E.** Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms // *J. Geol.*, 1954, v. 62, p. 266—283.
- Chu G., Liu J., Sun Q., Lu H., Gu Z., Wang W., Liu T.** The Medieval Warm Period drought recorded in Lake Huguangyan, tropical South China // *Holocene*, 2002, v. 12 (5), p. 511—516.
- Cohen A.S.** *Paleolimnology: the history and evolution of lake systems.* Oxford University Press, New York, 2003, 500 p.
- Dauphin Y.** Infrared spectra and elemental composition in recent carbonate skeletons: relationships between the ν_2 band wavenumber and Sr and Mg concentrations // *Appl. Spectrosc.*, 1997, v. 51, is. 2, p. 253—258.
- Dauphin Y.** Infrared spectra and elemental composition in recent biogenic calcites: relationships between the ν_4 band wavelength and Sr and Mg concentrations // *Appl. Spectrosc.*, 1999, v. 53, № 2, p. 184—190.
- Dean W.E., Stuiver M.** Stable carbon and oxygen isotope studies of the sediments of Elk Lake, Minnesota / Eds. J.P. Bradbury, W.F. Dean // *Elk Lake, Minnesota: evidence for rapid climate change in the North-Central United States.* Boulder, Colorado, United States Geological Survey Special Paper, 1993, v. 276, p. 163—180.
- Dean W.E., Schwalb A.** Holocene environmental and climatic change in the Northern Great Plains as recorded in the geochemistry of sediments in Pickerel Lake, South Dakota // *Quatern. Intern.*, 2000, v. 67, p. 5—20.
- De Deckker P., Magee J.W., Shelley J.M.G.** Late Quaternary palaeohydrological changes in the large playa Lake Frome in central Australia, recorded from the Mg/Ca and Sr/Ca in ostracod valves and biotic remains // *J. Arid Envir.*, 2011, v. 75, p. 38—50.
- 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>.
- Drits V.A., McCarty D.K., Sakharov B., Milliken K.L.** New insight into structural and compositional variability in some ancient excess-Ca dolomite // *Canad. Miner.*, 2005, v. 43, p. 1255—1290.
- Eggins S., De Deckker P., Marshall J.** Mg/Ca variation in planktonic foraminifera tests: implications for reconstructing palaeo-seawater temperature and habitat migration // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 212, p. 291—306.

- Ellis K.G., Mullins H.T., Patterson W.P.** Deglacial to middle Holocene (16,600 to 6000 calendar years BP) climate change in the northeastern United States inferred from multi-proxy stable isotope data, Seneca Lake, New York // *J. Paleolimnol.*, 2004, v. 31, p. 343—361.
- Gadsden J.A.** Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. Butterworths, London, 1975, 277 p.
- Given R.K., Wilkinson B.H.** Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates // *J. Sedim. Petrol.*, 1985, v. 55, p. 109—119.
- Goldsmith J.R., Graf D.L.** Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates // *Amer. Miner.*, 1958, v. 43, p. 84—101.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., Joensuu O.I.** The occurrence of magnesian calcites in nature // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1955, v. 7, p. 212—230.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., Heard H.C.** Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates // *Amer. Miner.*, 1961, v. 46, p. 453—457.
- Goodell H.G., Garman R.K.** Carbonate geochemistry of Superior Deep Test Well, Andros Island, Bahamas // *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1969, v. 53, p. 513—536.
- Hammer U.T.** Saline lake ecosystems of the world. Dr W. Junk Publ., Dordrecht. The Netherlands, 1986, 616 p.
- Harstad A.O., Stipp S.L.S.** Calcite dissolution: effects of trace cations naturally present in Iceland spar calcites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 56—70.
- Hartmann K., Wunnemann B.** Hydrological changes and Holocene climate variations in NW China, inferred from lake sediments of Juyan Lake by factor analyses // *Quatern. Intern.*, 2009, v. 194, p. 28—44.
- HDP Members.** Sedimentary record from Lake Hovsgol, NW Mongolia: results from the HDP-04 and HDP-06 drill cores // *Quatern. Intern.*, 2009, v. 205, p. 21—37.
- Huang X.Z., Chen F.H., Fan Y.X., Yang M.L.** Dry late-glacial and early Holocene climate in arid central Asia indicated by lithological and palynological evidence from Bosten Lake, China // *Quatern. Intern.*, 2009, v. 194, p. 19—27.
- Humphrey J.D., Radjef E.M.** Dolomite stoichiometric variability resulting from changing aquifer conditions, Barbados, West Indies // *Sedim. Geol.*, 1991, v. 71, p. 129—136.
- Jones B., Luth R.W., MacNeill A.J.** Powder X-ray analysis of homogeneous and heterogeneous dolostones // *J. Sedim. Res.*, 2001, v. 71, p. 791—800.
- Kiage L.M., Liu K.-B.** Late Quaternary paleoenvironmental changes in East Africa: a review of multi-proxy evidence from palynology, lake sediments, and associated records // *Prog. Phys. Geography*, 2006, v. 30, p. 633—658.
- Laird K.R., Fritz S.C., Grimm E.C., Mueller P.G.** Century-scale paleoclimatic reconstruction from Moon Lake, a closed-basin lake in the northern Great Plains // *Limnol. Oceanogr.*, 1996, v. 41, p. 890—902.
- Laird K.R., Cumming B.F., Nordin R.** A regional paleolimnological assessment of the impact of clear cutting from the west coast of Vancouver Island, British Columbia // *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.* 2001, v. 58, p. 479—491.
- Land L.S.** The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art // *Concepts and models of dolomitization* / Eds. D.H. Zenger, J.B. Dunham, R.L. Ethington. SEPM, Spec. Publ., 1980, v. 28, p. 87—110.
- Last W.M.** Holocene carbonate sedimentation in Lake Manitoba, Canada // *Sedimentology*, 1982, v. 29, p. 691—704.
- Last W.M.** Lacustrine dolomite — an overview of modern, Holocene, and Pleistocene occurrences // *Earth Sci. Rev.*, 1990, v. 27, p. 221—263.
- Last W.M.** Geolimnology of salt lakes // *Geosciences J.*, 2002, v. 6, № 4, p. 347—369.
- Last W.M., Slezak L.A.** The salt lakes of western Canada: a paleolimnological overview // *Hydrobiologia*, 1988, v. 158, p. 301—316.
- Last W.M., De Deckker P.** Modern and Holocene carbonate sedimentology of two saline volcanic maar lakes, southern Australia // *Sedimentology*, 1990, v. 37, p. 967—981.
- Last W.M., Ginn F.M.** Saline systems of the Great Plains of western Canada: an overview of the limnology and paleolimnology // *Saline Systems*, 2005, 1:10, DOI: 10.1186/1746-1448-1-10.
- Lear C.H., Rosenthal Y., Slowey N.** Benthic foraminiferal Mg/Ca-paleothermometry: a revised core-top calibration // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 3375—3387.
- Li M., Kang S., Zhu L., You Q., Zhang Q., Wang J.** Mineralogy and geochemistry of lacustrine sediments in Nam Co, Tibet // *Quatern. Intern.*, 2008, v. 187, p. 105—116.

Li X., Zhou J., Shen J., Weng C., Zhao H., Sun Q. Vegetation history and climatic variations during the last 14 ka BP inferred from a pollen record at Daihai Lake, North-Central China // *Rev. Palaeobot. Palynol.*, 2004, v. 132, p. 195—205.

Lippmann F. Sedimentary carbonate minerals. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-New York, 1973, 228 p.

Lumsden D.N. Discrepancy between thin-section and X-ray estimates of dolomite in limestone // *J. Sediment. Petrol.*, 1979, v. 49, p. 429—436.

Lumsden D.N., Chimahusky J.S. Relationship between dolomite nonstoichiometry and carbonate facies parameters // *Concepts and models of dolomitization* / Eds. D.H. Zenger, J.B. Dunham, R.L. Ethington. SEPM, Special Publication, 1980, v. 28, p. 123—137.

Mackenzie F.T., Bischoff W.D., Bishop F.C., Loijens M., Schoonmaker J., Wollast R. Magnesian calcites: low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior / Ed. R.J. Reeder. *Carbonates: mineralogy and chemistry* // *Rev. Miner. Mineralogical Society of America*, Chantilly, Virginia, U.S.A., 1983, v. 11, p. 97—144.

McCarty D.K., Drits V.A., Sakharov B. Relationship between composition and lattice parameters of some sedimentary dolomite varieties // *Eur. J. Miner.*, 2006, v. 18, p. 611—627.

Mischke S., Herzsuh U., Zhang C., Bloemendal J., Riedel F. A late Quaternary lake record from the Qilian Mountains (NW China): lake level and salinity changes inferred from sediment properties and ostracod assemblages // *Global Planet. Change*, 2005, v. 46, p. 337—359.

Moberly R. Composition of magnesian calcites of algae and pelecypods by electron microprobe analysis // *Sedimentology*, 1968, v. 11, p. 61—82.

Moberly R. Microprobe study of diagenesis in calcareous algae // *Sedimentology*, 1970, v. 14, p. 113—123.

Morellon M., Valero-Garcés B., Moreno A., Gonzalez-Samperiz P., Mata P., Romero O., Maestro M., Navas A. Holocene palaeohydrology and climate variability in northeastern Spain: the sedimentary record of Lake Estanya (Pre-Pyrenean range) // *Quatern. Intern.*, 2008, v. 181, p. 15—31.

Navrotsky A., Capobianco C. Enthalpies of formation of dolomite and of magnesian calcites // *Amer. Miner.*, 1987, v. 72 (7—8), p. 782—787.

Nürnberg D. Magnesium in tests of *Neoglobobadrina pachyderma* sinistral from high northern and southern latitudes // *J. Foraminifer. Res.*, 1995, v. 25, p. 350—368.

Ozao R., Arai J., Otsuka R. Some properties of the dolomite enriched with calcium // *Gypsum and Lime*, 1986, № 201, p. 79—88.

Paquette J., Reeder R.J. Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1151—1158.

Reeder R.J. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates / Ed. R.J. Reeder. *Carbonates: mineralogy and chemistry* // *Rev. Miner. Mineralogical Society of America*, Washington, 1983, v. 11, p. 1—47.

Reeder R.J. Carbonates: growth and alteration microstructures. Minerals and reactions at the atomic scale. High resolution transmission electron microscopy / Ed. P.R. Buseck // *Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America*, Washington, 1992, v. 27, p. 380—424.

Rhodes T.E., Gasse F., Lin R., Fonters J.-C., Wei K., Bertrand P., Gibert E., Melieres F., Tucholka P., Wang Z., Cheng Z. A late Pleistocene—Holocene lacustrine records from Lake Manas, Zunggar (northern Xinjiang, western China) // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 1996, v. 120, p. 105—121.

Rosenthal Y., Field M.P., Sherrell R.M. Precise determination of element/calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.*, 1999, v. 71, p. 3248—3253.

Schroeder J.H., Dwornik E.J., Papike J.J. Primary protodolomite in echinoid skeletons // *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1969, v. 80, p. 1613—1616.

Schwalb A., Dean W.E. Stable isotopes and sediments from Pickerel Lake, South Dakota, USA: a 12 kyr record of environmental changes // *J. Paleolimnol.*, 1998, v. 20, p. 15—30.

Sereda J., Bogard M., Hudson J., Helps D., Dessouki T. Climate warming and the onset of salinization: rapid changes in the limnology of two northern plain lakes // *Limnologia*, 2011, v. 41, p. 1—9.

Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallogr.*, 1969, v. 25, p. 925—946.

Shichi K., Takahara H., Krivonogov S.K., Bezrukova E.V., Kashiwaya K., Takehara A., Nakamura T. Late Pleistocene and Holocene vegetation and climate records from Lake Kotokel, central Baikal region // *Quatern. Intern.*, 2009, v. 205, p. 98—110.

Sibley D.F. Unstable to stable transformations during dolomitization // J. Geol., 1990, v. 98, p. 739—748.

Smoot J.P., Lowenstein T.K. Depositional environments of non-marine evaporates // *Evaporites, Petroleum and Mineral Resources* / Ed. J.L. Melvin. New York, Elsevier, 1991, p. 189—348.

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. Intern.*, 2009, v. 205, p. 38—52.

Speer J.A. Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates / Ed. R.J. Reeder. *Carbonates: mineralogy and chemistry* // *Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America*, Washington, 1983, v. 11, p. 145—190.

Talbot M.R. A review of palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates // *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 1990, v. 80, p. 261—279.

Tarasov P.E., Bezrukova E.V., Krivonogov S.K. Late Glacial and Holocene changes in vegetation cover and climate in southern Siberia derived from a 15 kyr long pollen record from Lake Kotokel // *Clim. Past*, 2009, v. 5, p. 285—295.

Titschack J., Goetz-Neunhoffer F., Neubauer J. Magnesium quantification in calcites [(Ca,Mg)CO₃] by Rietveld-based XRD analysis: revisiting a well-established method // *Amer. Miner.*, 2011, v. 96, p. 1028—1038. DOI: 10.2138/am.2011.3665 1028.

Towe K.M. Echinoderm calcite: single crystal or polycrystalline aggregates // *Science*, 1967, v. 157, p. 1048—1050.

Tsipursky S.J., Buseck P.R. Structure of magnesian calcite from sea urchins // *Amer. Miner.*, 1993, v. 78, p. 775—781.

Valero-Garces B.L., Laird K.R., Fritz S.C., Kelts K., Ito E., Grimm E. Holocene climate in the Northern Great Plains inferred from sediment stratigraphy, stable isotopes, carbonate geochemistry, diatoms, and pollen at Moon Lake, North Dakota // *Quatern. Res.*, 1997, v. 48, p. 359—369.

Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates / Ed. R.J. Reeder. *Carbonates: mineralogy and chemistry* // *Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America*, Washington, 1983, v. 11, p. 265—299.

Viani A., Gualtieri A.F., Gorgoni C., Pallante P., Cruciani G. Characterization of Mg-calcites from marbles of the Mediterranean area // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 2001, v. 7, p. 311—325.

Weber J.N. The incorporation of magnesium into the skeletal calcites of echinoderms // *Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, p. 537—566.

Wenk H.R., Barber D.J., Reeder R.J. Microstructures in carbonates / Ed. R.J. Reeder. *Carbonates: mineralogy and chemistry* // *Rev. Miner. Geochem. Miner. Soc. America*, Washington, 1983, v. 11, p. 301—367.

Wunnemann B., Mischke S., Chen F. A Holocene sedimentary record from Bosten Lake, China // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 2006, v. 234, p. 223—238.

Zhang J., Holmes J.A., Chen F., Qiang M., Zhou A., Chen S. An 850-year ostracod-shell trace-element record from Sugan Lake, northern Tibetan Plateau, China: implications for interpreting the shell chemistry in high-Mg/Ca waters // *Quatern. Intern.*, 2008, v. 194, p. 119—133.

Zhang C., Mischke S. A late glacial and Holocene lake record from the Nianbaoyeze Mountains and inferences of lake, glacier and climate evolution on the eastern Tibetan Plateau // *Quatern. Sci. Rev.*, 2009, v. 28, p. 1970—1983.

Рекомендована к печати 23 марта 2012 г.
М.И. Кузьминым

Поступила в редакцию
24 ноября 2011 г.