УДК 550.41, 550.42, 550.461

ОЗЕРО ЭБЕЙТЫ, РОССИЯ: ХИМИКО-ОРГАНИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Колпакова Марина Николаевна[1,2],
marina.kolpakova@gmail.com

Гаськова Ольга Лукинична[1,3],
gaskova@igm.nsc.ru

Наймушина Ольга Сергеевна[1],
olgnaim@mail.ru

Кривоногов Сергей Константинович[1],
s_krivonogov@mail.ru

[1] Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, 3.

[2] Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

[3] Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью изучения и мониторинга эколого-геохимического состояния озера Эбейты, являющегося комплексным месторождением минеральных солей. Общие промышленные запасы сульфата натрия (мирабилита) в рапе озера составляют 36,89 млн т. Кроме того, это озеро представляет интерес как месторождение лечебных грязей, а также является местом обитания большой популяции рачков Artemia salina L. и их цист, используемых в медицинских, косметических и сельскохозяйственных целях.

Цель работы: *изучить особенности макро-, микрокомпонентного, органического и минерального состава оз. Эбейты, а также гидрогеохимические процессы, влияющие на распределение органоминеральных комплексов металлов.*

Методы исследования. *Полевое опробование воды и донных отложений озера проводилось в летний период 2015 г. В ходе лабораторных исследований химический состав поверхностных и поровых вод, а также донных осадков определяли с использованием масс-спектральных методов, методов атомной абсорбции, пламенной-эмиссии, потенциометрии, титрования и т. д. Изучение минеральных фаз проводилось с использованием рентгенофазового анализа на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 (излучение CuK_{α}, графитовый монохроматор). Дифракционные картины были отсканированы в интервале 2θ от 3° до 65° с шагом 0,05°, время сканирования в точке – 4 с, щель 0,5 мм.*

Результаты *исследований показали, что озеро Эбейты относится к SO_4-Cl-Na составу, pH озера в период опробования составлял 5,7, для озера характерна восстановительная обстановка. Поровые воды донных отложений не отличаются по макрокомпонентному составу от озерных вод, однако концентрации микроэлементов в 2–8 раз превышают значения для поверхностных вод. Основной фазой илистых донных осадков является кварц, обнаружены примеси NaCl, малые примеси кпш, плагиоклаза и кальцита. Солевые выцветы вдоль озера представлены тенардитом, небольшим/средним количеством галита и следами астраханита. Моделирование процессов комплексообразования элементов в озерной воде показало, что большая часть железа, меди, урана и тория связана с высокомолекулярным органическим веществом, что позволяет говорить о невозможности образования таких минералов, как гетит, хлорит и Cu (мет), полученных в ходе проведения термодинамических расчетов без учета влияния гумусовых кислот. Полученные в ходе моделирования результаты позволили выстроить последовательность формирования эвапоритовых минералов в озере: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2Ca(SO_4)_2 \rightarrow Na_2SO_4 + Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O \rightarrow NaCl + Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.*

Ключевые слова:
Соленые озера, Эбейты, химический состав, донные отложения, гумусовые кислоты, термодинамическое моделирование, HCh; MINTEQ.

Введение

Озеро Эбейты (54°40'N 71°45'E), расположенное в лесостепной части юга Западной Сибири, на территории Омской области, является слабо изученным замкнутым водоемом: на данный момент существуют лишь данные 50–60-х гг. [1, 2], а также несколько публикаций, описывающих в основном пространственно-временные изменения уровня воды озера [3–5]. Известно, что глубина илово-солевых отложений в озере достигает 6 м [4] и что оно является сульфатным, но детального изучения химического состава, а также оценки эколого-геохимического состояния озера, являющегося комплексным месторождением минеральных солей, не проводились. Общие промышленные запасы сульфата натрия (мирабилита) в рапе озера составляют 36,89 млн т. Кроме того, это озеро представляет интерес как месторождение лечебных грязей, а также является местом обитания большой популяции рачков *Artemia Salina* L. и их цист, используемых в медицинских, косметических и сельскохозяйственных целях.

В связи с этим целью статьи явилось изучение особенностей макро-, микрокомпонентного, органического и минерального состава оз. Эбейты, а также гидрогеохимических процессов, влияющих на распределение органоминеральных комплексов металлов.

Объект изучения

Озеро Эбейты находится в зоне недостаточного увлажнения и избыточной теплообеспеченности [6]. Длина озера варьирует от 12 до 13,5 км, ширина – от 7 до 11,5 км, длина береговой линии составляет в среднем 34 км (рис. 1). Глубина озера также подвержена значительным колебаниям от 0,6 до 3 м. Площадь водосбора озера 2010 км^2 [7]. Водосборная территория озера находится в лесостепном ландшафте с максимально возможным суммарным испарением 600–700 мм/год. Годовая сумма осадков колеблется от 265 до 300 мм, годовой сток – 15 мм/год. Количество дней ледостава оз. Эбейты составляет в среднем 115 дней, толщина льда достигает 1 см (в третьей декаде марта). В мягкие зимы продолжительность ледостава на оз. Эбейты составляет 16 дней. Приходная часть водного баланса озера складывается в основном из талых снеговых вод (60–80 %), а также из дождевых (13–28 %) и грунтовых вод (3–6 %).

Озеро является бессточным, а его котловина представляет собой плоское понижение рельефа. Для таких неглубоких озер колебания уровня и объема водной массы обнаруживаются в очень короткие сроки, т. е. изменения площади водной поверхности и глубины выражены намного более четко, чем на крупных, глубоких водоемах. В зависимости от водообильности года площадь озера часто варьирует и в настоящее время изменяется от 90 до 113 км^2. В 1998–2000 гг. Омской геологоразведочной экспедицией были проведены ревизионные работы в акватории оз. Эбейты, в ходе которых было установлено, что гидрохимическая обстановка озера значительно изменилась за последние 50 лет. Озеро обмелело, минерализация возросла в 2–2,5 раза [7].

Методы

Отбор проб воды и методы анализов

Отбор проб воды озера проводился в теплый период года в дневное время суток. Воды для общего химического анализа отбирались в чистые полиэтиленовые емкости объемом 1,5 л без попадания воздуха на глубине 30–40 см от поверхности воды. Для ИСП-МС пробы отбирались в 15 мл емкости и подкислялись HNO_3 марки ОСЧ (перегнанная) до pH 2 в полевых условиях на месте опробования. Все пробы отбирались в двух экземплярах и фильтровались через фильтры «синяя лента» (размером пор 2–3 мкм), а также через стерильные мембранные фильтры (0,45 мкм) шприцевым методом. Для определения содержания гумусовых кислот (ФК и ГК) пробы отбирались также в 1,5 л емкости

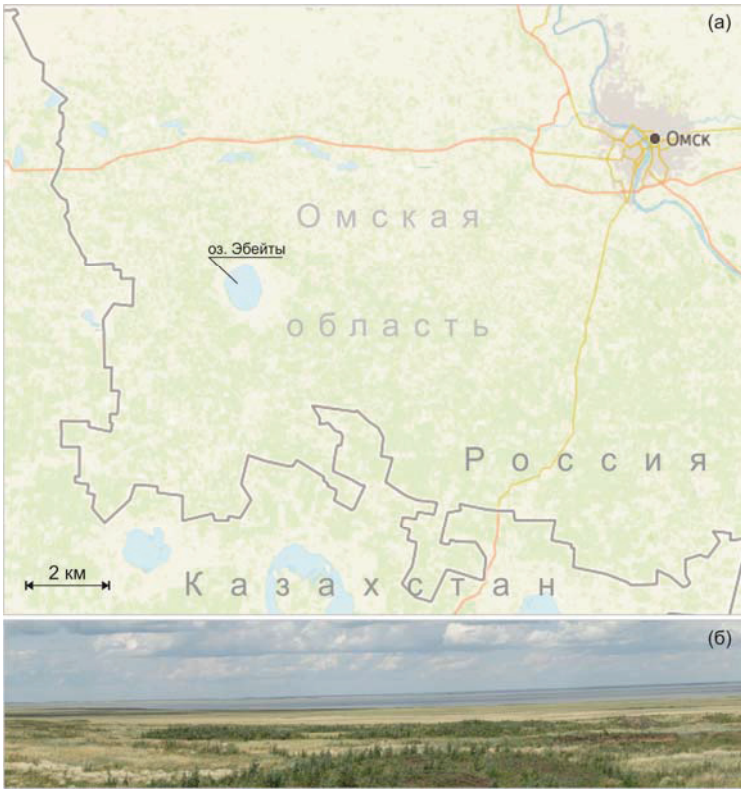


Рис. 1. *Схема расположения озера Эбейты (а), фото долины озера Эбейты (б)*

Fig. 1. *Scheme of location of Ebeity Lake (a), photo of the valley of Ebeity Lake (б)*

без подкисления. Для определения $C_{орг}$ пробы отбирались в стеклянные емкости объемом 100 мл и подкислялись азотной кислотой марки (осч). Все пробы хранились в холоде до доставки в химическую лабораторию.

Отбор керна донных отложений для седиментологического и рентгеноструктурного анализа проводился с использованием пластиковых труб диаметром 5 см. Донные отложения, необходимые для получения поровых вод, собирались в герметично упакованные емкости объемом 5 л и находились в неподвижном состоянии в течение нескольких часов для удаления свободной воды. После вскрытия емкостей верхний окислившийся слой удалялся, а лишняя вода сливалась. Отжатие поровых вод проводилось при давлении 100 бар; полученная жидкость собиралась в стерильные емкости и немедленно отправлялась в химическую лабораторию для последующего анализа.

Химико-аналитические измерения водных проб проводились по общепринятым методикам [8, 9] с использованием масс-спектральных методов, а также методов атомной абсорбции, пламенной-эмиссии, потенциометрии и титрования.

Минеральный состав образцов донных отложений определялся методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 (излучение Cu$К_{\alpha}$). В ходе исследования также изучался химический состав твердых проб методом рентгено-флюоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si (Li)-детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН, ошибка определения которого для отдельных элементов находится в пределах 5–15 %. С использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN проводилось детальное изучение отдельных образцов солевых отложений.

Программы и базы данных

В работе [10] были оцифрованы и повторно проанализированы с использованием модели NICA-Donnan данные из 171 реферативного источника, имеющие отношение к связыванию ионов металлов с фульво- и гуминовыми кислотами. Были получены общие значения параметров для моделирования при отсутствии экспериментальных измерений специфического связывания ионов с ФК и ГК. В программе MINTEQ [11] используются именно эти данные, поскольку они *согласованы* для 21 ионов металлов: Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr (III), Cu, Dy, Eu, Fe (II), Fe (III), Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Th, UO_2, V (III), and Zn. Модель NICA-Donnan представляет собой комбинацию описания **и**зотермы **н**еидеальной **к**онкурентной **а**дсорбции (Non-Ideal Competitive Adsorption – NICA) связывания с гетерогенным материалом в сочетании с доннановской электростатической подмоделью, описывающей электростатические взаимодействия между ионами и гуминовыми веществами.

Окончательное выражение согласованной модели NICA для количества связанного вещества Q компонента i при концентрации раствора C_i выглядит следующим образом:

$$Q_1 = \frac{n_{i1}}{n_{H1}} Q_{\max 1,H} \frac{(K_{i1}c_i)^{n_{i1}}[\sum_i (K_{i1}c_i)^{n_{i2}}]^{p_1}}{\sum_i (K_{i1}c_i)^{n_{i1}} + [\sum_i (K_{i1}c_i)^{n_{i2}}]^{p_1}} +$$

$$+ \frac{n_{i2}}{n_{H2}} Q_{\max 2,H} \frac{(K_{i2}c_i)^{n_{i2}}[\sum_i (K_{i2}c_i)^{n_{i2}}]^{p_1}}{\sum_i (K_{i2}c_i)^{n_{i1}} + [\sum_i (K_{i2}c_i)^{n_{i2}}]^{p_1}}. \quad (1)$$

Подробная расшифровка смысла всех параметров приведена в процитированной работе [10]. Скажем только, что четыре параметра характеризуют гумусовое вещество (ГВ) – $Q_{max1,H}$ и $Q_{max2,H}$, описывая максимальную плотность позиций связывания ГВ (моль/кг$^{-1}$); где p_1 и p_2 представляют интервал распределения и включают внутреннюю неоднородность ГВ. В то же время еще четыре ион-специфических параметра K_{i1}, K_{i2}, n_{i1}, и n_{i2} используются для того, чтобы описать усредненное сродство и неидеальность связывания катионов в каждом распределении. Ниже приводится рисунок из [10], позволяющий предвидеть результаты модельных расчетов форм нахождения элементов в озере Эбейты при pH 5,7–6,2. В частности, очевидно, что уран, медь, окисное железо и торий будут вероятнее всего максимально связаны с фракцией ГВ.

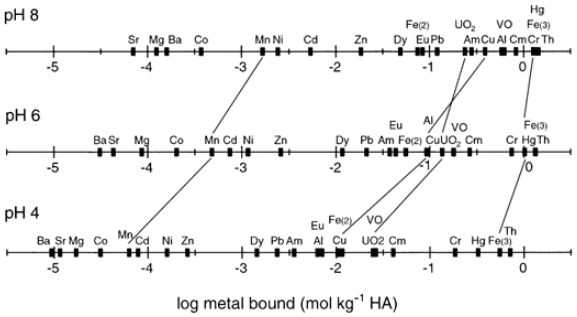


Рис. 2. *Рассчитанное изменение связи широкого спектра ионов металлов с ГК (НА) при pH 4, 6 и 8. Расчет проведен при концентрации металла 10^{-9} М в присутствии 10^{-3} М Ca^{2+}. Диагональные линии для Mn, Cu, Fe (III), UO_2^{2+} позволяют судить о силе связи и ее зависимости от pH. Источник [10] с небольшими изменениями*

Fig. 2. *Calculated variation in metal-ion binding by generic HA for a wide range of metal ions and at pH 4, 6, and 8. Binding of each metal ion was calculated for 1 nM free metal ion with 1 mM free Ca^{2+}. The diagonal lines for Mn, Cu, Fe (III), UO_2^{2+} give an indication of the pH dependence of metal ion binding and implicitly of the molar H+/metal ion exchange ratio [10]*

Расчеты равновесий в гетерофазной 20-компонентной системе H-O-C-S-Cl-Ca-Mg-Na-K-Fe-Mn-Al-Si-Sr-U-Cu-Br-Li-FA-HA проводились при 25 ˚C, общем давлении 1 атм с помощью пакета программ «HCh» (HydroChemistry), основанного на принципе минимизации термодинамического потенциала системы (энергии Гиббса), с использованием банка термодинамической информации

UNITHERM этого ПК [12]. Банк исходной информации был дополнен согласованными значениями свободных энергий образования минералов эвапоритов. Индексы насыщения рассолов по отношению к минералам (lgИН) рассчитывались как отношения произведений активности ионов к произведению растворимости минерала. Условие равновесия – это равенство lgИН ±0,3 ед. Коэффициенты активности рассчитывались для высокоминерализованных растворов по уравнению [13]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i^{\circ} \sqrt{I}} - \lg(1 + 0{,}018 m^*) + \\ + [\omega_i b_{\mathrm{NaCl}} + b_{\mathrm{Na^+Cl^-}} - 0{,}19(|z_i| - 1)] \cdot I, \quad (2)$$

где γ_i – моляльный коэффициент активности; m^* – сумма моляльных концентраций Σm_i; ω_i – параметр Борна; b_{NaCl} – параметр сольватации, для NaCl равный 0,064. Первый терм уравнения (2) включает параметры Дебая–Хюккеля A, B, $\mathring{a}$, заряд частицы z, ионную силу I.

Граничным условием модели является существование соленых вод, находящихся в квазиравновесном состоянии (характеризуется бесконечно медленным переходом системы из одного состояния в другое) с донными отложениями двух озер. Их состав определен химическими анализами (табл. 1, 2). Далее рассматриваются некоторые возможные промежуточные термодинамические состояния, основным механизмом развития (смены) которых является процесс испарения воды, концентрирование химических элементов, осаждение вторичных минералов. Моделирование процесса испарения проводилось последовательным уменьшением объема H_2O в пробе в определенной последовательности: 1–0,5–0,1–0,05 кг.

Таблица 1. *Рекомендованные для использования в программах минимизации свободной энергии Гиббса (типа HCh, СЕЛЕКТОР) константы реакций устойчивости катионов с ГК и ФК и сопутствующие параметры*

Table 1. *Stability constants of cations with HA and FK and accompanying parameters recommended for use in Gibbs free energy minimization software (such as HCh, SELECTOR)*

Реакция/Formula	lg K	Реакция/Formula	lg K
$FA1^- + H^+ = FA1H^0$	2,34	$HA1^- + H^+ = HA1H^0$	2,93
$FA2^- + H^+ = FA2H^0$	8,60	$HA2^- + H^+ = HA2H^0$	8,00
$FA1^- + Cu^{2+} = FA1Cu^+$	0,26	$HA1^- + Cu^{2+} = HA1Cu^+$	2,23
$FA1^- + UO_2^{2+} = FA1UO_2^+$	0,78	$HA1^- + UO_2^{2+} = HA1\ UO_2^+$	2,45
$FA1^- + Fe^{3+} = FA1Fe^{2+}$	6,00	$HA1^- + Fe^{3+} = HA1Fe^{2+}$	3,50
$FA1^- + Ca^{2+} = FA1Ca^+$	−2,13	$HA1^- + Ca^{2+} = HA1Ca^+$	−1,37
$FA2^- + Cu^{2+} = FA2Cu^+$	8,26	$HA2^- + Cu^{2+} = HA2Cu^+$	6,85
$FA2^- + UO_2^{2+} = FA2UO_2^+$	9,06	$HA2^- + UO_2^{2+} = HA2\ UO_2^+$	4,81
$FA2^- + Fe^{3+} = FA2Fe^{2+}$	36,0	$HA2^- + Fe^{3+} = HA2Fe^{2+}$	17,5
$FA2^- + Ca^{2+} = FA2Ca^+$	−3,0	$HA1^- + Cu^{2+} = HA1Cu^+$	−0,43
Параметр Q_{max}, моль/кг		Параметр Q_{max}. моль/кг	
$Q_{max}1$	5,88	$Q_{max}1$	3,15
$Q_{max}2$	1,86	$Q_{max}2$	2,55

Для того чтобы встроить в БД UNITHERM набор данных для расчета сорбции катионов с ФК и ГК, были использованы также исходные данные из [10]. Сначала рассчитывались константы устойчивости, затем при допущении $\Delta G^0_{298,\,FA}$ и $\Delta G^0_{298,\,HA}$=0 рассчитывались свободные энергии закомплексованных с ФК и ГК ионов (Cu^{2+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}). Сравнение результатов расчетов с таковыми, полученными по специально предназначенной программе MinteQ, при удовлетворительном совпадении позволяет рекомендовать значения констант для использования в дальнейшем (табл. 1). Как указано выше, в число независимых компонентов системы включены квази-элементы ФК и ГК, моделирующие конденсированное ядро соответствующих кислот и периферийные кислотные группы различных типов, главным образом карбоксильные и фенольные. Именно эти элементы структуры определяют общую кислотность и обеспечивают образование комплексных соединений ФК и ГК с основными ионами природных вод, тяжелыми металлами и актинидами. В [10] они обозначены как FA1 и FA2 и соответственно HA1 и HA2 (табл. 5–7).

Далее в «HCh» для расчета равновесий необходимо задать количество взаимодействующих ФК и ГК в моль/л или г/л, взаимопересчет единиц обеспечен имеющимися в базе данных атомными массами химических элементов. Однако, когда мы имеем дело с гуминовыми веществами, понятие молекулы исчезает и можно говорить только о молекулярном ансамбле [14]. Таким образом, если в воде озера Эбейты присутствует 11,45 мг/л ФК, то они обладают 0,067 моль/л позиций, способных связывать любые катионы, включая протон (5,88 моль/кг·11,45·10^{-3} кг/л).

Результаты и обсуждение

Химический состав воды озера

Макрокомпонентный состав вод

Гидрохимические характеристики оз. Эбейты представлены в табл. 2. По данным 1960-х гг. (когда наблюдался маловодный период), минерализация воды озера составляла 245,6 г/л, а ионный состав определялся Cl-Na [15]. В настоящее время, наоборот, идет многоводный период (Отчет..., 2007) и, как результат, минерализация озерной воды достигает 200 г/л, что значительно меньше полученных ранее данных. Значение pH озера в момент опробования составляло 5,7 и оставалось постоянным на всех глубинах озера (до 1 м). Для воды озера характерна восстановительная обстановка, значение Eh составляло −0,2 В. Состав воды SO_4~Cl-Na, с низкими концентрациями кальция, карбонат- и гидрокарбонат-ионов, не превышающими 0,5 экв. % (табл. 2). Содержание $C_{орг}$ озерной воды составляет около 110 мг/л, что значительно выше средних значений для озерных вод, представленных в [16]. Концентрации ФК и ГК достигли 11 и 2 мг/л, соответственно, что составляет лишь 12 % от $C_{орг}$.

Таблица 2. *Химический состав озерных (до и после фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм) и поровых вод (фильтрованных через 0,45 мкм), mg/L*

Table 2. *Chemical composition of lake water (before and passed through a 0,45-μm pore size filter) and pore water (passed through a 0,45 μm filter), mg/L*

Компонент Component	Озерная вода Lake water		Поровые воды Pore water	Компонент Component	Озерная вода Lake water		Поровые воды Pore water
	До Before	После After			До Before	После After	
	фильтрации filtration				фильтрации filtration		
pH	5,7	–	6,2	Al	0,106	0,029	0,041
Eh, mV	–194	–	–305	As	0,095	0,102	0,046
TDS, g/L	206	196	261	Ag	0,007	0,002	$5{\cdot}10^{-5}$
CO_2	4	10	37	Ba	0,07	0,07	0,04
CO_3^{2-}	18,3	3	3	Co	0,002	0,002	0,0003
HCO_3^-	421	427	778	Cr	0,025	0,022	0,005
SO_4^{2-}	77814	68608	80118	Cs	0,00009	0,0001	0,01
Cl^-	56850	59500	89770	Cu	0,004	0,002	н.д.
Ca^{2+}	275	316	384	Fe	0,197	0,115	0,162
Mg^{2+}	3736	3978	7043	Li	0,388	0,443	0,736
Na^+	66850	63640	83044	Mo	0,024	0,023	0,117
K^+	141	142	253	Mn	0,053	0,050	0,097
Si	2,84	1,95	3,26	Ni	0,018	0,014	0,003
B	8,9	9.9	13,3	P	1,277	1,219	2,173
Br	131	127	193	Rb	0,017	0,017	0,033
TOC	113,8	н.д.	н.д.	Sc	0,0001	$6{\cdot}10^{-6}$	0,0001
FA	11,45	н.д.	н.д.	Th	0,00004	0,00001	$3{\cdot}10^{-5}$
HA	2,2	н.д.	н.д.	U	0,004	0,003	0,021

Примечание/Note: н.д. – нет данных/not available.

Поскольку озеро подвержено интенсивному испарению и рассолы его находятся в равновесном состоянии с сульфатными минералами (барит, тенардит и др.), превалирующим ионом в водах должен быть хлор-ион (равновесие относительно галита наступает лишь на более поздних стадиях испарения), однако молярное отношение Cl/SO_4 для озера составляет 1, что говорит о наличии дополнительных источников поступления сульфатов, которыми могут выступать талые снеговые воды HCO_3-SO_4-Cl Mg-Na-Ca состава [7], а также грунтовые воды SO_4~Cl Na состава (табл. 3).

Помимо изучения состава озерной воды нами были исследованы поровые воды донных отложений оз. Эбейты (табл. 2). Заметим, что отличие макрокомпонентного состава поровой воды от озерной заключается лишь в более высоких концентрациях хлорид-ионов, магния (разница может достигать 5 экв. %) и, как следствие, суммы общей минерализации. Ионный состав поровых вод Cl-Na; pH вод несколько выше озерных и достигает 6,2. Окислительно-восстановительная обстановка поровых вод также смещается в сторону восстановительной (Eh –0,3 В). Во время отбора проб от донных отложений интенсивно исходил запах сероводорода, а вдоль береговой линии были обнаружены хорошо сформированные органические маты.

Таблица 3. *Химический состав грунтовых вод, питающих оз. Эбейты (пос. Красногорка), и атмосферных осадков [7], мг/л*

Table 3. *Chemical composition of supplying Ebeity Lake groundwater (Krasnogorka village) and precipitation [7], mg/L*

Компонент Component	pH	Eh	CO_3	HCO_3	SO_4	Cl	Ca	Mg	Na	K	TDS
Грунтовые воды Groundwater (2017)	8,9	89	14	629	778	550	30	49	838	2,3	2894
Снеговые воды Snow water (2006)	6,1	н.д.	н.д.	5,6	2,5	1,1	2	0,5	1,4	0,6	14

Примечание/Note: н.д. – нет данных/not available.

Микрокомпонентный состав вод

Для оз. Эбейты характерно накопление элементов, характеризующихся высокой миграционной способностью [17] и при этом длительное время сохраняющихся в растворе при интенсивном его испарении, не связываясь вторичными минералами (Li 400 мкг/л, Rb 17 мкг/л, B 9 мг/л). Детальный микрокомпонентный состав озерных и поровых вод представлен в табл. 2.

Сопоставление микрокомпонентного состава озерных вод до и после проведения фильтрации показывает уменьшение содержаний Al, Fe и Si. Это объясняется тем, что в процессе выветривания эти элементы образуют коллоиды, способные переноситься водой и, более того, удерживать в своем составе Cu, Cr, Ni, Th (табл. 2). Наоборот, более высокие концентрации после фильтрации обнаружены для As, B, Li. Для остальных микрокомпонентов значительных изменений не обнаружено.

В отличие от озерной воды, содержание большинства микрокомпонентов в поровых водах значительно выше. Так, например, содержание Li, Si, P, Mn, Rb и Th в поровых водах в 2 раза больше, U – в 6,5, Sc – в 20 и Cs – в 80 раз больше. Однако содержания Al, As, Ba, Co, Cr и Ni в поровых водах, наоборот, ниже значений, зафиксированных в поверхностной воде. Вполне возможно предположить пересыщение поровых вод по отношению к их собственным минералам или влияние изменившихся pH-Eh параметров среды на формы элементов нахождения в системе вода/порода.

Состав органических соединений в озерной воде и органических матах

В экстрактах, полученных из озерных вод и органических матов, идентифицированы ациклические и циклические углеводороды (УВ) и кислородсодержащие органические соединения (КОС), трифенилфосфаты и ароматические УВ, включающие полициклические (ПАУ) и линейные алкилбензолы (АБ). Содержание отдельных групп соединений приведено в табл. 4.

Таблица 4. *Содержание органических соединений в озерной воде и органических матах оз. Эбейты, ppm*

Table 4. *Content of organic compounds in lake water and microbial mats of Ebeity Lake, ppm*

Органические соединения Organic compounds	Вода Water	Маты Microbial mats	Органические соединения Organic compounds	Вода Water	Маты Microbial mats
Общая сумма углеводородов (УВ) и КОС* Total amount of hydrocarbons (HC) and OCOC*	84,6	2,7	**Ациклические КОС/Acyclic OCOC***	14,5	0,23
Ациклические УВ/Acyclic hydrocarbons	58,4	2,3	Метиловые эфиры/Methyl ethers	0,3	0,07
Алканы/Alkans	13,8	2,26	Цетиловые эфиры/Cetyl esters	0,4	0,11
Алкены/Alkenes	44,5	н.д.	Изопропиловые эфиры Isopropyl ethers	0,07	0,03
Сквален/Squalene	0,19	0	Изопреноидный кетон Isoprenoid ketone	5,4	0,01
Нафтеновые УВ/Naphthenic hydrocarbons	следы	0,02	н-Алкан-2-оны/n-Alkan-2	0,37	0,01
Стераны/Sterna	следы	0,02	Фитолы/Phytols	7,91	н.д.
Ароматические УВ/Aromatic hydrocarbons	0,1	0,19	**Циклические КОС/Cyclic OCOC**	7,15	0,02
Линейные алкилбензолы (АБ) Linear alkylbenzenes	0	0,05	Токоферолы/Tocopherols	3,92	0,013
Полициклические алкилбензолы ПАУ Polycyclic alkylbenzenes	0,1	0,14	Дибензофураны/Dibenzofurans	0,01	0,002
Нафталины/Naphthalenes	0,08	0,05	Дитерпеноиды/Diterpenoids	0,002	0
Фенантрены/Phenanthrenes	0,02	0,07	Тритерпеноиды/Triterpenoids	0,05	0,002
Бифенилы/Biphenyls	0	0,02	Стероиды/Steroids	3,18	0,001
Трифенилфосфаты/Triphenyl phosphates	0,122	0	**Тиофены/Thiophenes**	4,232	н.д.

Примечание: н.д. – нет данных; жирным выделены основные компоненты органических соединений; КОС – кислородсодержащие органические соединения.

Note: н.д. – not available; main components of organic compound are marked in bold; OCOC – oxygen containing organic compounds.

Соотношение нефтяных изопреноидов к биологическим в оз. Эбейты составляет около 1,5, этому значению соответствует и сглаженный характер молекулярно-массового распределения н-алканов. Наряду с нефтяными компонентами в озерных водах присутствуют также ПАВ. Среди стероидов в озерной воде преобладают станоны – насыщенные структуры с кетонной группой, отсутствуют сквален и дитерпеноиды, токоферолы представлены только α-формой. Трифенилфосфатов озерные воды не содержат, а ПАУ, присутствующие в невысокой концентрации, представлены в основном нафталинами, фенантренами и бифенилами. Кроме того, в озере понижено содержание цетиловых эфиров. Вода озера загрязнена ПАВ и нефтепродуктами.

В исследованных органических матах, расположенных вдоль береговой линии озера, среди органических соединений доминируют ациклические УВ, повышено содержание фитола, стероидов. Содержание стероидов существенно превышает содержание тритерпеноидов. В индивидуальном составе стероидов доминируют ненасыщенные соединения преимущественно со спиртовыми группами, а среди них – холестерол. Среди токоферолов преобладает α-токоферол. Стероиды органических матов на 95,5 % представлены производными холестана. ПАУ органических матов представлены фенантренами и нафталинами с преобладанием последних. В составе ациклических кетонов доминирует изопреноидный кетон. В составе н-алкан-2-онов в максимальной концентрации содержится гомолог C_{27}. Среди ациклических УВ резко преобладают алкены, представленные мононенасыщенным C_{17} алкеном.

Table 5. *Массовое распределение органических и неорганических форм миграции компонентов раствора оз. Эбейты (по К.В. Девис [19])*

Table 5. *Mass distribution of dissolved inorganic and organic phases of components (using K.W. Davis approach [19])*

Компонент Component	Растворенная неорганическая форма Dissolved inorganic		Связано с растворенным органическим веществом Bound to dissolved organic matter		Общее количество элемента в растворенном состоянии Total dissolved
	mol/L	%	mol/L	%	mol/L
Ca^{+2}	$1{,}37{\cdot}10^{-03}$	100	$1{,}45{\cdot}10^{-07}$	0,01	$1{,}37{\cdot}10^{-03}$
Cu^{+2}	$5{,}15{\cdot}10^{-09}$	10	$4{,}67{\cdot}10^{-08}$	90,0	$5{,}18{\cdot}10^{-08}$
Fe^{+3}	$1{,}78{\cdot}10^{-17}$	0	$2{,}21{\cdot}10^{-06}$	100	$2{,}21{\cdot}10^{-06}$
K^{+1}	$1{,}48{\cdot}10^{-03}$	100	$5{,}85{\cdot}10^{-08}$	0,004	$1{,}48{\cdot}10^{-03}$
Li^{+1}	$2{,}48{\cdot}10^{-05}$	100	$1{,}21{\cdot}10^{-09}$	0,005	$2{,}48{\cdot}10^{-05}$
Mg^{+2}	$3{,}08{\cdot}10^{-02}$	100	$4{,}20{\cdot}10^{-06}$	0,01	$3{,}08{\cdot}10^{-02}$
Mn^{+2}	$1{,}88{\cdot}10^{-07}$	99	$1{,}68{\cdot}10^{-09}$	0,89	$1{,}89{\cdot}10^{-07}$
Na^{+}	1,24	100	$5{,}64{\cdot}10^{-05}$	0,005	1,24
NH_4^{+}	$4{,}52{\cdot}10^{-06}$	100	$1{,}49{\cdot}10^{-10}$	0,003	$4{,}52{\cdot}10^{-06}$
Ni^{+2}	$5{,}77{\cdot}10^{-08}$	98	$1{,}23{\cdot}10^{-09}$	2,0	$5{,}90{\cdot}10^{-08}$
Th^{+4}	0	0	$4{,}79{\cdot}10^{-11}$	100	$4{,}79{\cdot}10^{-11}$
UO_2^{+2}	$2{,}24{\cdot}10^{-10}$	1,2	$1{,}88{\cdot}10^{-08}$	98,8	$1{,}90{\cdot}10^{-08}$

Физико-химическое моделирование процессов комплексообразования в присутствии высокомолекулярных органических соединений и взаимодействия в системе «вода–порода»

С использованием указанного ПК Visual MINTEQ 3.1 для водного раствора оз. Эбейты были рассчитаны миграционные формы элементов. По расчетным данным, Na, K, Li, Mn в озерных водах мигрируют преимущественно в ионной форме. Для Ca и Mg ха-

рактерно также частичное связывание их в комплексы с карбонат-, сульфат- и хлорид-ионами в прямой зависимости от роста минерализации вод [18].

Формы миграции Fe, Cu, Ni, Mn, Th и U определяются в первую очередь содержанием органического вещества (табл. 2); большую роль на миграционные способности этих элементов оказывают фульвовые и гуминовые кислоты (табл. 3). Так, торий и железо полностью связаны с органическим веществом (до 100 %), около 90–99 % меди и урана также связано с растворенной органикой, и, наконец, небольшая доля марганца и никеля (1–2 %).

Таблица 6. *Процентное распределение растворенных органических и неорганических форм миграции некоторых элементов**

Table 6. *Percentage distribution among dissolved inorganic and organic species of some elements**

Форма миграции компонента Species name of component	% от общей концентрации элемента % of total concentration	Форма миграции компонента Species name of component	% от общей концентрации элемента % of total concentration
Cu^{+2}	0,03	Ni^{+2}	0,33
$CuCl^{+}$	0,39	$NiCl^{+}$	0,86
$CuCl_2$ (aq)	0,09	$NiCl_2$ (aq)	0,02
$CuSO_4$ (aq)	9,43	$NiSO_4$ (aq)	96,49
FA1-Cu (aq)	50,06	$Ni(SO_4)_2^{-2}$	0,20
FA2-Cu (aq)	11,45	$NiHCO_3^{-}$	0,02
HA1-Cu (aq)	13,94	HA2-Ni (aq)	0,04
HA2-Cu (aq)	14,60	FA1-Ni (aq)	1,30
Mn^{+2}	0,35	FA2-Ni (aq)	0,04
$MnCl_3^{-}$	1,39	HA1-Ni (aq)	0,71
$MnCl_2$ (aq)	3,50	HA2-UO_2 (aq)	1,52
$MnCl^{+}$	2,45	UO_2SO_4 (aq)	0,70
$MnSO_4$ (aq)	91,42	$UO_2(SO_4)_2^{-2}$	0,43
HA2-Mn (aq)	0,03	UO_2HPO_4 (aq)	0,01
FA1-Mn (aq)	0,69	UO_2CO_3 (aq)	0,02
HA1-Mn (aq)	0,16	FA1-UO_2 (aq)	74,78
FA1-Fe(III) (aq)	1,46	FA2-UO_2 (aq)	9,67
FA2-Fe(III) (aq)	98,41	HA1-UO_2 (aq)	12,86
HA2-Fe(III) (aq)	0,13	HA2-Th (aq)	0,64
		FA1-Th (aq)	0,08
		FA2-Th (aq)	99,27

* *FA1-Me (aq), FA2-Me (aq) – формы миграции металлов, органически связанные с фульвовыми кислотами. Символы 1 и 2 соответствуют карбоксильным COOH (как с фенольным (циклическим), так и с алифатическим (ациклическим) типами соединения) и фенольным OH функциональным группам.*

* *FA1-Me (aq), FA2-Me (aq) are the organically complexed Me^{n+} to dissolved fulvic acid. Sites 1 and 2 refer to carboxylic COOH (both of phenolic (C-ring) and aliphatic (C-chain) characters) and phenolic (OH) functional groups.*

Детальное изучение распределения форм миграции элементов с высокомолекулярным органическим веществом (табл. 6) показало, что большая часть меди связана в хелаты с карбоксильными функциональными группами фульвовых кислот (50 %) и лишь небольшая доля с фенольными (около 10 %). Кроме того, согласно расчетам физико-химического моделирования, около 30 % меди связывается в комплексы с гуминовыми кислотами. Более 90 % железа и тория мигрируют в составе хелатов с фенольными группами, и около 70 % урана – с карбоксильными группами фульвовых кислот.

Таблица 7. *Процентное распределение форм миграции металлов с ФК и ГК при pH 5,7, содержания металлов и кислот из табл. 2*

Table 7. *Percentage distribution of metal species with HA and FA at pH=5,7, the content of metals and acids is from Table 2*

Компонент Component	% от общей концентрации % of total concentration	Форма миграции Species name	Компонент Component	% от общей концентрации % of total concentration	Форма миграции Species name
FA1-(aq)	81,22	HFA1- (aq)	HA1-(aq)	73,24	HFA1- (aq)
	15,01	FA1-H (aq)		11,44	HA1-H (aq)
	0,14	FA1-Ca (aq)		0,28	HA1-Ca (aq)
	0,04	FA1-Cu (aq)		0,11	HA1-Cu (aq)
	0,04	FA1-Fe(III) (aq)		14,86	HA1-Mg (aq)
	3,51	FA1-Mg (aq)		0,04	HA1-UO_2 (aq)
	0,02	FA1-UO_2 (aq)	HA2-(aq)	11,85	HFA2- (aq)
FA2-(aq)	41,98	HFA2- (aq)		87,60	HA2-H (aq)
	49,38	FA2-H (aq)		0,35	HA2-Mg (aq)
	0,02	FA2-Cu (aq)		0,13	HA2-Cu (aq)
	8,60	FA2-Fe(III) (aq)		0,05	HA2-Fe(III) (aq)

Как видно из табл. 7, фульвовые и гуминовые кислоты могут находиться в ассоциированном (FA-H или HA-H) или диссоциированном виде (HFA1- или HFA2-) состоянии, при этом соотношение этих форм связано с кислотно-щелочными условиями среды через константы (табл. 1). В модели принято, что процессы комплексообразования с металлами происходят при участии диссоциированной формы гуминовых кислот. Поэтому важно показать, что при pH 5,7 на диссоциированные (активные) формы приходится 73–81 % карбоксилиных групп ФК и ГК и всего лишь 12–42 % фенольных групп ФК и ГК соответственно. Можно сделать вывод, что в комплексообразовании принимают участие в основном карбоксильные группы ФК (HFA1-). Однако больше всего, например, Fe (III) связано с фенольными группами, потому что константы комплексообразования с ними сильнее на 6 порядков (табл. 2). Из этого примера становится ясным роль моделирования (уравнение 1), позволяющего учесть многие нюансы. Другой пример связан с Mg, который, имея константы ассоциации меньше, чем кальций, занимает от 3,5 до 15 % сорбционных позиций ФК. Это уже связано с тем, что его концентрация в растворе 3736 мг/л, а кальция – 275 мг/л.

Термодинамические расчеты равновесия вода/порода (табл. 8) показали, что воды озера Эбейты при pH ~6 и Eh ~0 мВ (с поправкой на стандарт-

ный потенциал водородного электрода) минимально пересыщены по отношению к кварцу, Cr_2O_3, гетиту, хлориту, апатиту, присутствует $Cu_{(мет)}$. Логарифмы Индексов Насыщения (lgИН) минералов солей $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит) и $Na_2Ca(SO_4)_2$ (глауберит) равны соответственно −0,365 и −0,037. Можно сказать, что вода уже находится с этими минералами в равновесии.

Тот факт, что в расчетных твердых фазах получается почти 84 % апатита, демонстрирует еще раз аномально высокое присутствие биогенного фосфора в свободной и поровой воде озера Эбейты (1,277 и 2,173 мг/л соответственно при ПДК для рыбохозяйственных водоемов 0,2 мг/л). Известно, что апатит по сравнению с алюмосиликатными минералами более устойчив, особенно в присутствии углекислоты. Однако при наличии гуминовых кислот он легко растворяется. Возможно это является причиной, препятствующей осаждению апатита. В условиях равнинной территории, где расположено озеро Эбейты, зависимость состояния водоемов от последствий хозяйственного освоения водосборов проявляется особенно четко, и, по мнению [5], антропогенное влияние на озеро вызвано в первую очередь строительством дамб на балках, созданием копаней для животных и образованием траншеи после изъятия труб водопровода без проведения рекультивационных работ. Сейчас идет антропогенная эвтрофикация – ускоренный процесс старения озера из-за попадания в водоем стоков, содержащих биогенные элементы (фосфор, азот).

Поверхностные воды недосыщены по отношению к полевым шпатам, плагиоклазу и кальциту, зафиксированным РСА. Поскольку pH вод в летний период (период опробования озера) составлял 5,7, можно предположить, что в описываемый «момент времени» происходит растворение терригенного обломочного материала.

При моделировании процесса испарения соленых вод оказалось, что при уменьшении количества воды в два раза (0,5 кг) главной фазой ассоциации является мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ с микропримесью глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$ (0,35 %). Заметим, что корневой пласт солей в центральной части озера является мирабилитовым [3]. На этом шаге, как и на всех последующих, вода находится в равновесии с таким минералом, как югстерит $Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$, а lgИН Na_2SO_4 равен −0,293. При дальнейшем испарении появляется все больше тенардита (до 53,69 %), галита (до 42,39 %), присутствуют следы высокомагнезиального кальцита, мирабилита, вода близкоравновесна с астраханитом $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (lg ИН −0,399). В то же время в работе [3] при исследовании процессов образования и накопления минеральных солей озера Эбейты был проведен анализ образцов на порошковом дифрактометре D2 Phazer (Bruk 10r, ФРГ). Он показал содержание мирабилита 57,83 % и тенардита 42,17 %, а накопление NaCl и Br^- происходит преимущественно в растворе. Но и при моделировании, вплоть до некоторого шага (испарении

Таблица 8. *Результаты моделирования испарения рассолов озера Эбейты (% минеральной фазы). Отрицательные величины – это lgИН минералов в близком равновесии с водой озера*

Table 8. *Results of evaporation modeling of the brines of Lake Ebeity. Negative values are the lg min of minerals in close equilibrium with lake water*

Минерал/Mineral	Моль/Mol	%	Моль/Mol	%	Моль/Mol	%	Моль/Mol	%
Количество воды, кг Water amount, kg	1		0,5		0,1		0,05	
$Cu_{(мет)}/Cu_{(met)}$	$6{,}2 \cdot 10^{-08}$	0,05	$6{,}3 \cdot 10^{-08}$	–	$6{,}4 \cdot 10^{-08}$	–	$6{,}4 \cdot 10^{-08}$	–
Кварц/Quartz	$5{,}4 \cdot 10^{-06}$	3,92	$6{,}3 \cdot 10^{-05}$		$9{,}4 \cdot 10^{-05}$		$9{,}4 \cdot 10^{-05}$	
Гетит/Goethite FeOOH	$2{,}6 \cdot 10^{-06}$	2,82	$2{,}8 \cdot 10^{-06}$		$2{,}7 \cdot 10^{-06}$		$2{,}7 \cdot 10^{-06}$	
Апатит-OH/Apatite-OH	$1{,}4 \cdot 10^{-05}$	83,86	$1{,}4 \cdot 10^{-05}$		$1{,}4 \cdot 10^{-05}$		$1{,}4 \cdot 10^{-05}$	
Хлорит/Chlorite	$1{,}3 \cdot 10^{-06}$	8,9	$1{,}3 \cdot 10^{-06}$		$1{,}3 \cdot 10^{-06}$		$1{,}3 \cdot 10^{-06}$	
Cr_2O_3	$2{,}4 \cdot 10^{-07}$	0,45	$2{,}4 \cdot 10^{-07}$		$2{,}4 \cdot 10^{-07}$		$2{,}4 \cdot 10^{-07}$	
Глауберит/Glauberite $Na_2Ca(SO_4)_2$	−0,37	–	$2{,}2 \cdot 10^{-03}$	0,4	$6{,}4 \cdot 10^{-03}$	0,8	$6{,}4 \cdot 10^{-03}$	1,0
Мирабилит/Mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	−0,04		$5{,}4 \cdot 10^{-01}$	99,6	$2{,}9 \cdot 10^{-01}$	41,0	$1{,}6 \cdot 10^{-02}$	2,9
Тенардит/Thenardite Na_2SO_4	−0,61		−0,29	–	$4{,}1 \cdot 10^{-01}$	25,0	$6{,}8 \cdot 10^{-01}$	53,7
Mg-кальцит/Mg-calcite $Ca_{.52}Mg_{.48}CO_3$	−0,97				$4{,}3 \cdot 10^{-04}$	0,0	$4{,}3 \cdot 10^{-04}$	–
Галит/Halite NaCl	−1,22	−0,46	−0,50	1,3	33,2	1,3	42,4	
Сульфат натрия и кальция/Eugsterite $Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	−0,91	−0,28		–	–	–	–	
Астраханит/Bloedite $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	−2,06		−1,63		−0,4		−0,4	
Гипс/Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	−0,47		−0,48		−0,8		−0,8	

0,9 кг воды) накопление этих элементов происходило в растворе, а потом выпадал NaCl (осаждение NaBr или KBr не достигалось в силу технической невозможности расчетов при таких высоких ионных силах). Если мольные отношения Na/Ca/Mg в исходном растворе были 2,9/0,007/0,154, то в конечном 0,184/0,0002/0,154 соответственно.

Таким образом, при испарении рассолов озера Эбейты выделение солей из растворов начинается не с карбонатов Ca, Mg или сульфатов кальция, как диктует обычный порядок, а непосредственно с сульфатов Na с возможной примесью сульфатов Na и Ca, которые по мере развития процесса сопровождает галит NaCl. Если в целом проследить постепенное, по мере пересыхания растворов, добавление минералов эвапоритов, то оно будет таким (включая те, которые близки к насыщению, при этом подчеркнуты преобладающие в конце процесса):

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2Ca(SO_4)_2 \rightarrow \underline{Na_2SO_4} +$$
$$+ Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O \rightarrow \underline{NaCl} + Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O.$$

Методом рентгеноструктурного анализа в составе твердых фаз донного осадка обнаружен кварц как основная фаза, примесь NaCl, малые примеси кпш, плагиоклаза и кальцита. Солевые выцветы вдоль озера и на глубине представлены тенардитом, небольшим-средним количеством галита и следами астраханита.

Если обратиться к данным седиментологического анализа (рис. 3), то становится очевидным, что вплоть до глубины 21 см преобладает песок, что говорит о высокой степени сноса терригенного материала с берегов (засушливые условия). Ниже в двух слоях (27 и 32,5 см) вообще отсутствует песчаная фракция, что свидетельствует о преимущественно водном режиме накопления осадков. Эти илисто-глинистые с карбонатами и органикой осадки содержат более 30 % солей, предохраняя их от растворения. К таким илам, насыщенным солью, применяется термин сазыз [3]. Ниже опять чередуются песчаный (37,5 см) и глинисто-солевой горизонты. В целом настораживает слишком мощный верхний слой с песчаным материалом, предполагающий либо техногенное перемещение земель на изучаемой территории, либо значительный период засушливости. По данным [5], действительно, за последнее десятилетие наблюдается значительное снижение уровня озера и роль подземного стока в это время более значима, чем в многоводные сезоны. Данные, полученные методом ААС, свидетельствуют, что в осадках в десятых долях % обнаружены Mn, Ba, Sr, но в целом рассеянные элементы находятся на уровне регионального фона (табл. 9).

Табл. 9. *Содержания компонентов в донных осадках озера Эбейты (ААС)*

Table 9. *Content of components in the bottom sediments of Ebeity Lake (AAC)*

Элемент Component	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na	Si						
%	1,42	1,59	1,23	1,0	0,55	2,31	1,77						
Элемент Component	Cr	V	Li	Cd	Mn	Ba	Sr	Zn	Cu	Sb	Pb	Co	Ni
мг/л/ppm	18	<15	7,6	0,02	235	243	120	25	14	0,85	8,9	3,5	21

Дополнительно проанализированы солевые выцветы, образующиеся при усыхании богатого Na и Mg рассола. Данные, полученные с помощью сканирующего микроскопа, позволяют судить о составе минералов, которые кристаллизуются из растворов при испарении. Например, на рис. 4 показан внешний вид и данные EDS в каждой из четырех точек. Расшифровка составов дана в подрисуночной подписи и в табл. 10.

Табл. 10. *Полуколичественный химический состав точек 1–4 состава минеральных агрегатов в озере Эбейты, рис. 4*

Table 10. *Semi-quantitative chemical composition of samples 1–4 of mineral aggregates in Ebeity Lake, Fig. 4*

№ точки № of sample	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	FeO	Всего Total
1	61,67	0	0	0	58,28	0	0	0	0	119,95
2	59,73	0	0	0	61,31	0	0	0	0	121,03
3	33,73	9,4	1,8	2,78	48,87	1,27	1,65	5,02	0,49	105,01
4	68,52	3,08	1,87	0,28	10,99	52,71	0,49	0	0	138,5

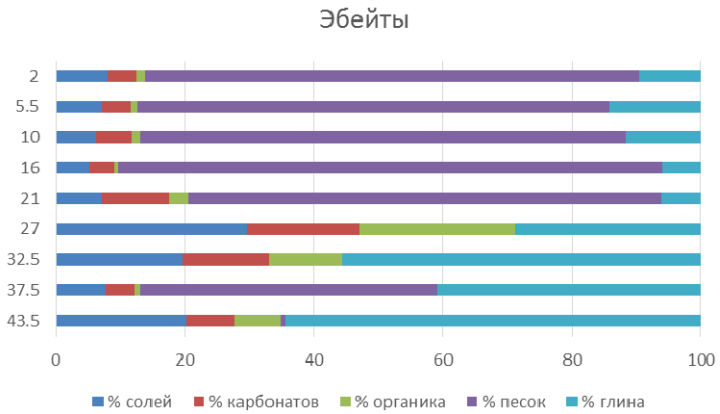


Рис. 3. *Седиментационный анализ донных отложений оз. Эбейты*

Fig. 3. *Sedimentation analysis of bottom sediments of Ebeity Lake*

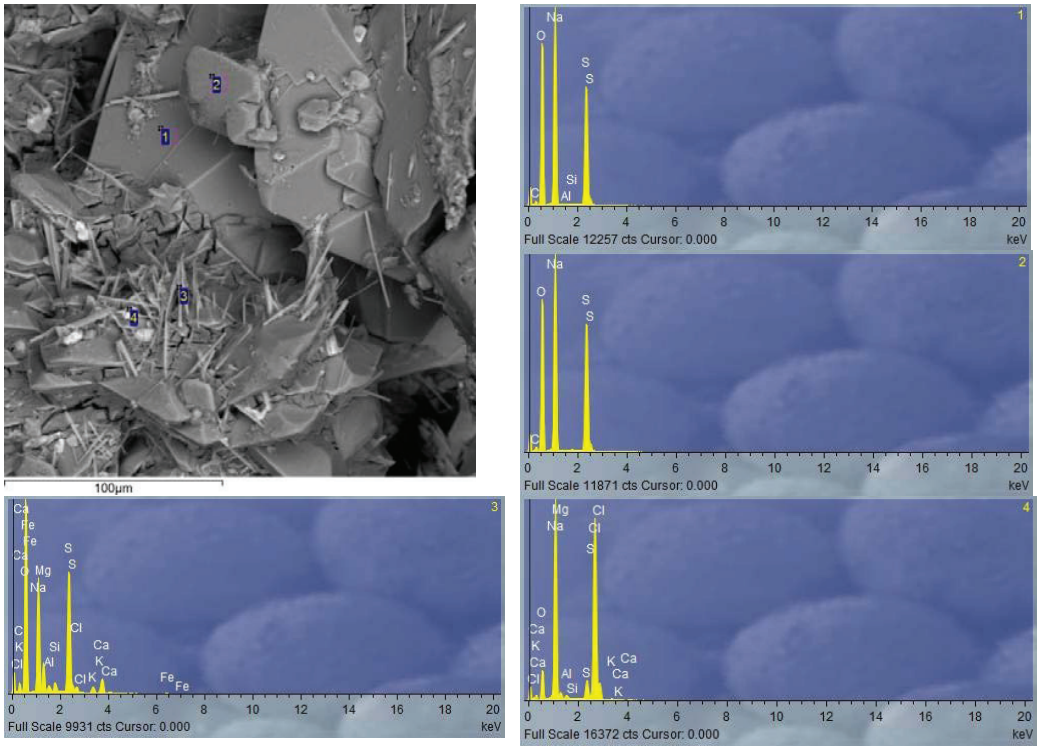


Рис. 4. *Внешний вид и составы минеральных агрегатов в озере Эбейты. Точки 1, 2 – сульфаты натрия с примесью хлорида Na; 3 – сложная смесь сульфатов натрия (игольчатые), NaCl, гидроксидов Fe (III), карбонатов Ca-Mg и плагиоклазов; 4 – смесь с преобладанием хлорида натрия (до 60 %), карбонатов и кпш. Полуколичественный химический состав точек 1–4 в табл. 10*

Fig. 4. *Appearance and compositions of mineral aggregates in Ebeity Lake. Samples 1, 2 are the sulfates of sodium with a mixture of Na chloride; 3 is the complex mixture of sodium sulfates (needle), NaCl, Fe (III) hydroxides, Ca-Mg carbonates and plagioclases; 4 is the mixture with predominance of sodium chloride (up to 60 %), carbonates and potassium feldspars. The semi-quantitative chemical composition of samples 1–4 is in Table 10*

Выводы

В ходе исследования химического состава воды оз. Эбейты выявлено, что озеро относится к SO_4-Cl-Na типу с высоким Mg/Ca отношением (около 13), при этом основное питание озера поступает с талыми снеговыми и грунтовыми водами такого же состава. Судя по характеристике окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий среды, опробование озера в июле 2015 г. происходило в период активного роста и размножения биомассы и привноса органического вещества, о чем свидетельствует восстановительная обстановка среды и наличие хорошо сформированных органических матов вдоль береговой линии озера. Общее количество растворенного органического вещества 113 мг/л, отмечено аномально высокое присутствие биогенного фосфора в свободной и поровой воде (1,277 и 2,173 мг/л соответственно), выявлено заражение ПАВ и нефтепродуктами, происходит эвтрофикация озера.

В мольном соотношении макрокомпонентный состав отобранных в ходе исследования поровых вод не сильно отличается от состава озерной воды, что говорит о достаточно интенсивном взаимодействии системы вода – донные отложения при низких их отношениях. Концентрации некоторых микроэлементов в поровых водах могут значительно превышать озерные концентрации. Так, содержания Al, Fe, Li, Mn, P больше в 1,5–2 раза, Mo – в 5, U – в 7. Такое возможно лишь при смене геохимических параметров среды и, как следствие, в изменении миграционных способностей элементов-комплексообразователей.

Изучение минерального состава донных отложений подтверждает результаты термодинамического моделирования. Превалирующей фазой в солевых выцветах является тенардит, с примесями галита и астраханита, что соответствует результатам, полученным в ходе моделирования. Важно отметить, что образование устойчивых комплексных соединений элементов, в том числе с органическим веществом, играет немалую роль при проведении термодинамических расчетов [18] и не может оставаться без внимания при изучении процессов взаимодействия вода–порода [20, 21]. Согласно последним исследованиям [22], органическое вещество, присутствующее в соленых озерах, может в корне изменить геохимические процессы преобразования вещества.

Аналитическая часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №15-17-10003). Авторы выражают благодарность за поддержку по госзаданиям VIII.72.1. № 0330-2016-0001 (ГОЛ, НОС, КМН) и IX.127 № 0330-2016-0018 (КСК) при организации экспедиционных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Объяснительная записка и материалы к разведке и подсчету запасов сульфата натрия на озере Эбейты / С.И. Синихин, М.Р. Махензон, И.С Спиро и др. – Л.; Новосибирск, 1952. – 229 с.
2. Кузьмин А.И. Подземный сток озера Эбейты // Известия Омского отдела Географического общества СССР. – 1968. – Вып. 9. – С. 69–76.
3. Трапезников Д.Е., Исаева Г.А. Минеральные соли озера Эбейты // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. – 2014. – № 17. – С. 176–180.
4. Трапезников Д.Е. Особенности соленакопления озера Эбейты в Омской области // Металлогения древних и современных океанов. – 2014. – № 20. – С. 221–224.
5. Тусупбеков Ж.А., Ряполова Н.Л., Надточий В.С. Гидрологоклиматические и эколого-географические условия формирования элементов водного баланса озера Эбейты Омской области // Природообустройство. – 2014. – № 4. – С. 60–63.
6. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 15. Алтай и Западная Сибирь. Вып. 2. Средняя Обь. – Л.: Гидрометеоиздат, 1972. – 351 с.
7. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Омской области в 2006 году. – Омск: ЗАО «Манифест», 2007. – 288 с.
8. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
9. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Протектор, 1995. – 624 с.
10. Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances / Ch.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. Riemsdijk, E. Tipping // Environ. Sci. Technol. – 2003. – V. 37 (5). – P. 958–971.
11. Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. MINTEQ – a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. EPA-600/3–84–031. – Athens, GA.: U.S. Environmental Protection Agency, 1984. – 98 p.
12. Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
13. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // American Journal of Science. – 1981. – V. 281 (10). – P. 1249–1516.
14. Перминова И.В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. – 2008. – № 1. – С. 50–55.
15. Гидрогеология СССР. Т. XVI. Западно-Сибирская равнина (Тюменская область, Омская область, Новосибирская область, Томская область). – М.: Недра, 1970. – 368 с.
16. Global Landscape of Total Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Lake Water / Ming Chen, Guangming Zeng, Jiachao Zhang, Piao Xu, Anwei Chen, Lunhui Lu // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – Article number 15043.
17. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод: теоретические, прикладные и экологические аспекты. 2-е издание, дополненное. – М.: Наука, 2012. – 672 с.
18. Колпакова М.Н., Гаськова О.Л. Физико-химическое моделирование вариаций химического состава соленых вод в процессе их испарения (на примере озер Западной Монголии) // Материалы Второй Всероссийской конференции с международным участием. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука», 2015. – С. 146–150.
19. Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water. P. VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates // Journal of the Chemical Society. – 1938. – P. 2093–2098.
20. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochemistry International. – 2008. – V. 46. – № 13. – P. 1285–1398.
21. Термодинамическая модель поведения урана и мышьяка в минерализованном озере Шаазгай-нуур (северо-западная Монголия) / О.Л. Гаськова, В.П. Исупов, А.Г. Владимиров, С.Л., Шварцев М.Н. Колпакова // ДАН. – 2015. – Т. 465. – № 2. – С. 203–207.
22. Sorokin D.Y., Banciu H.L., Muyzer G. Functional microbiology of soda lakes // Current Opinion in Microbiology. – 2015. – V. 25. – P. 88–96.

Поступила 21.09.2017 г.

Информация об авторах

Колпакова М.Н., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Гаськова О.Л., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; профессор Национального исследовательского Новосибирского государственного университета.

Наймушина О.С., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Кривоногов С.К., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

UDC 550.41, 550.42, 550.461

EBEITY LAKE, RUSSIA: CHEMICAL–ORGANIC AND MINERAL COMPOSITION OF WATER AND BOTTOM SEDIMENTS

Marina N. Kolpakova[1,2],
Marina.kolpakova@gmail.com

Olga L. Gaskova[1,3],
gaskova@igm.nsc.ru

Olga S. Naymushina[1],
olgnaim@mail.ru

Sergey K. Krivonogov[1],
s_krivonogov@mail.ru

[1] V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences,
3, Academic Koptyg avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

[2] National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

[3] Novosibirsk State University,
2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to study and monitor the ecological and geochemical status of a complex mineral salt deposit of Ebeity Lake. The total industrial reserves of sodium sulfate (mirabilite) in the lake water are 36,89 million tons. In addition, this lake is of interest as a deposit of therapeutic mud, as well as the crustaceans Artemia Salina L. and their cysts.
***The aim** of the study is to determine the main features of macro-, micro-component, organic and mineral composition of the lake Ebeity, as well as to determine the hydrogeochemical processes affecting the distribution of organomineral complexes of elements.*
***Research methods.** The lake was studied in summer 2015. The lake and porous waters, as well as bottom sediments were analysed using mass spectral methods, as well as the methods of atomic absorption, flame emission, potentiometry, titration, etc. The study of bottom sediments was also carried out using the X-ray powder diffractometry method with mandatory control of the composition of typical solid samples by X-ray fluorescent analysis using synchrotron radiation with registration on a Si (Li) detector.*
***The results** of the studies showed that Ebeity Lake refers to the SO_4-Cl-Na composition, the pH of the lake during the sampling period was 5,7, the lake was characterised by anoxic condition. The pore waters of bottom sediments do not differ from the lake water in their major composition, but the concentrations of trace elements are 2–8 times higher than the values in the lake. The study of complexation of elements in lake water shown that most of iron, copper, uranium and thorium is bound to a high molecular organic matter that allows presuming the impossibility of formation of such minerals as goethite, chlorite and Cu (met), obtained during thermodynamic calculations. The results obtained at simulation allowed us to construct a sequence of formation of evaporite minerals in the lake: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2Ca(SO_4)_2 \rightarrow Na_2SO_4 + Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O \rightarrow NaCl + Na_4Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. A study of the mineral composition of bottom sediments showed the presence in solid phase of quartz as the main phase, impurities of NaCl, small admixtures of potassium feldspars, plagioclase, and calcite. The salt along the lake and at the bottom is represented by thenardite, a small-medium amount of halite and traces of astrakhanite.*

Key words:
Saline lakes, Ebeity, chemical composition, bottom sediments, Humid acids, HCh, MINTEQ.

The analytical part of the study was financially supported by the RSF (Russian Science Foundation, Project 15-17-10003). The authors acknowledge the support on government tasks VIII.72.1. № 0330-2016-0001 (GO, NO, KM), IX.127 № 0330-2016-0018 (KS).

REFERENCES

1. Sinihin S.I., Makhenzon M.R., Spiro I.S. *Obyasnitelnaya zapiska i materialy k razvedke i podschetu zapasov sulfata natriya na ozere Ebeyty* [Explanatory note and materials for exploration and estimation of sodium sulfate reserves at Ebeity Lake]. Leningrad; Novosibirsk, 1952. 229 p.
2. Kuzmin A.I. Podzemny stok ozera Ebeyty [Underground drainage of Lake Ebeity]. *Izvestiya Omskogo otdela Geograficheskogo obshchestva SSSR* [Izvestia of the Omsk Division of the Geographical Society of the USSR], 1968, vol. 9, pp. 69–76.
3. Trapeznikov D.E., Isaeva G.A. Mineral salts of Lake Ebeity. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii. Nauchnye chteniya pamyati P.N. Chirvinskogo*, 2014, vol. 17, pp. 176–180. In Rus.
4. Trapeznikov D.E. Osobennosti solenakopleniya ozera Ebeyty v Omskoy oblasti [Features of salt accumulation of Lake Ebeity in Omsk region]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov*, 2014, vol. 20, pp. 221–224.
5. Tusupbekov Zh.A., Ryapolova N.L., Nadtochи V.S. Hydrologic-climatic and ecogeographical conditions for formation of elements of water balance of Lake Ebeity, Omsk Region. *Prirodoobustrojstvo*, 2014, vol. 4, pp. 60–63. In Rus.
6. *Resursy poverkhnostnykh vod SSSR. Tom 15. Altay i Zapadnaya Sibir. Vypusk 2. Srednyaya Ob* [Resources of surface waters of the USSR. V. 15. Altai and Western Siberia. Iss. 2. Middle Ob]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1972. 351 p.
7. *Doklad o sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Omskoy oblasti v 2006 godu* [Report on the state and protection of the en-

vironment of Omsk region in 2006]. Omsk, Manifest Publ., 2007. 288 p.
8. Novikov Yu.V., Lastochkina K.O., Boldina Z.N. *Metody issledovaniya kachestva vody vodoemov* [Methods for studying water quality in reservoirs]. Moscow, Meditsina Publ., 1990. 400 p.
9. Fomin G.S. *Voda. Kontrol khimicheskoy, bakterialnoy i radiatsionnoy bezopasnosti po mezhdunarodnym standartam. Entsiklopedichesky spravochnik* [Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standards. Encyclopedic reference book]. Moscow, Protektor Publ., 1995. 624 p.
10. Milne Ch.J., Kinniburgh D.G., Riemsdijk W.H., Tipping E. Generic NICA –Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 958–971.
11. Felmy A.R., Girvin D.C., Jenne E.A. *MINTEQ – a computer program for calculating aqueous geochemical equilibria.* EPA-600/3–84–031. Athens, GA., U.S. Environmental Protection Agency, 1984. 98 p.
12. Shvarov Yu.V. HCh: new opportunities of thermodynamic modeling of geochemical systems, supported by Windows. *Geochemistry international*, 2008, no. 8, pp. 898–903. In Rus.
13. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. *American Journal of Science*, 1981, vol. 281, no. 10, pp. 1249–1516.
14. Perminova I.V. Guminovye veshchestva – vyzov khimikam XXI veka [Humic substances is a challenge to chemists of the XXI century]. *Himiya i zhizn*, 2008, vol. 1, pp. 50–55.
15. *Gidrogeologiya SSSR. Tom XVI. Zapadno-Sibirskaya ravnina (Tyumenskaya oblast, Omskaya oblast, Novosibirskaya oblast, Tomskaya oblast)* [Hydrogeology of the USSR. T. XVI. West Siberian Plain (Tyumen Region, Omsk Region, Novosibirsk Region, Tomsk Region)]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 368 p.
16. Ming Chen, Guangming Zeng, Jiachao Zhang, Piao Xu, Anwei Chen, Lunhui Lu. Global Landscape of Total Organic Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Lake Water. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, Article number 15043.
17. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod: teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater: theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 672 p.
18. Kolpakova M.N., Gaskova O.L. Fiziko-khimicheskoe modelirovanie variatsiy khimicheskogo sostava solenykh vod v protsesse ikh ispareniya (na primere ozer Zapadnoy Mongolii) [Physicochemical modeling of variations in chemical composition of saline waters in their evaporation (on the example of the lakes of Western Mongolia)]. *Materialy Vtoroy Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Proce. of the Second All-Russian Conference with International Participation]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2015. pp. 146–150.
19. Davies C.W. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. *Journal of the Chemical Society*, 1938, pp. 2093–2098.
20. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth. *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 13, pp. 1285–1398.
21. Gaskova O.L., Isupov V.P., Vladimirov A.G., Shvartsev S.L., Kolpakova M.N. Thermodynamic Modeling of the Behavior of Uranium and Arsenic in Mineralized Shaazgai-Nuur Lake (Northwest Mongolia). *Doklady Earth Sciences*, 2015, vol. 465, no. 1, pp. 1159–1163.
22. Sorokin D.Y, Banciu H.L., Muyzer G. Functional microbiology of soda lakes. *Current Opinion in Microbiology*, 2015, vol. 25, pp. 88–96.

Received: 21 September 2017.

Information about the authors

Marina N. Kolpakova, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences; associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Olga L. Gaskova, Dr. Sc., leading researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences; professor, Novosibirsk State University.

Olga S. Naymushina, Cand. Sc., researcher V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences.

Sergey K. Krivonogov, Dr. Sc., leading researcher V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Sciences.