

А. И. МУН, А. Б. БЕКТУРОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ВОДОЕМАХ
КАЗАХСТАНА

АЛМАЗАРАЙ

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ОРДENA ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

А. И. МУН, А. Б. БЕКТУРОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ
В ВОДОЕМАХ
КАЗАХСТАНА

Михаил Георгиевич
с научными уважениями
и благодарностью

9.1.72

Бектуров



Издательство «НАУКА» Казахской ССР
АЛМА-АТА 1971

УДК 550.42+577.17.049

В книге обобщены результаты изучения микроэлементов в водоемах Казахстана. Рассмотрены общие закономерности их распределения в водах и донных отложениях континентальных бассейнов. Выяснены особенности поведения главнейших ионов в жидкой фазе озерных осадков. Значительное внимание уделено вопросам использования геохимических показателей для диагностики условий осадконакопления. Дано краткая химическая характеристика поверхностных вод и рассолов ряда районов Казахстана, описаны наиболее крупные соляные озера республики.

Книга рассчитана на научных сотрудников, работающих в области химии природных вод и минеральных солей, а также преподавателей, аспирантов и студентов.

Илл. 47, табл. 82, библ. 515.

2—5—2
39—71 м

ВВЕДЕНИЕ

Познание закономерностей распределения редких и расеянных элементов в водоемах представляет большой научный и практический интерес. Данные о поведении таких элементов в осадочных процессах имеют непосредственное отношение к проблеме поисков полезных ископаемых. Они могут дать ценные указания на формирование химического состава природных вод и рассолов. Однако условия накопления микрокомпонентов в водах и осадках бассейнов изучены все еще недостаточно. Работы в этой области велись преимущественно в направлении исследования иловых растворов и осадков морей и океанов.

Для более глубокого понимания процесса осадконакопления и нахождения общих закономерностей поведения химических элементов в осадочном цикле мало изучать одни морские отложения. Большого внимания заслуживают и осадки континентальных водоемов, тем более что такие бассейны вследствие самых разнообразных условий их формирования являются весьма интересными объектами изучения.

Для восстановления солености ранее существовавших водоемов С. В. Бруевич, Л. А. Гуляева, Е. Дегенс, А. Фредериксон и другие ученые предложили ряд геохимических индикаторов, которые пока недостаточно используются при решении общих палеогеографических задач. Объясняется это тем, что некоторые из предложенных индикаторов начали разрабатываться недавно и еще не получили научного обоснования. В этой связи нужно знать распределение химических элементов в осадках, образующихся в водоемах различного типа.

Нами рассмотрены геохимические особенности распределения микроэлементов (J , Br , F , B , Li , Rb , Cs , Co , Ni , Cu , Zn) в водах и донных отложениях озер. Эти элементы, как известно, играют большую биологическую роль в жизни

растений, животных и человека. Они широко применяются в различных отраслях народного хозяйства, а также используются в поисковых и генетических целях. Некоторые из них предложены в качестве показателей солености древних водоемов, но возможности их применения в полной мере еще не оценены.

Развитие химии природных вод шло в основном по пути изучения главнейших ионов. Микроэлементы, несмотря на их чрезвычайно важное значение, стали привлекаться в комплекс гидрохимических исследований лишь в последние годы. Крупные работы в данной области выполнены А. П. Виноградовым, М. Г. Валяшко, Д. И. Зульфугарлы, Г. С. Коноваловым, С. Р. Крайновым и др. Однако закономерности миграции, рассеяния и концентрации многих микроэлементов в гидросфере пока еще изучены недостаточно. Эти обстоятельства обусловили необходимость выяснения роли различных факторов в миграции микроэлементов в водах суши. При этом основное внимание уделялось вопросу распределения элементов в зависимости от физико-химической характеристики водоемов и условий формирования солевого состава вод.

Среди природных вод особый интерес представляют растворы, пропитывающие илы, почвы и горные породы, на что еще в 30-х годах указывали В. И. Вернадский и А. Д. Архангельский. С тех пор обширные исследования в этой области проведены С. В. Бруевичем, П. А. Крюковым, Н. В. Тагеевой, О. В. Шишкиной и др. В настоящее время изучение химического состава вод, заключенных в морских осадках и горных породах, ведется широким фронтом. Сведения о жидкой фазе донных отложений озер исключительно ограничены. С. А. Щукарев более тридцати лет назад дал общее представление о содержании некоторых основных компонентов в иловых растворах крымских соляных озер. В связи с этим нами изучены иловые растворы (жидкая фаза осадков) различных озер и намечены некоторые закономерности в распределении главнейших ионов, бора, йода, фтора, брома и тяжелых металлов между водной массой бассейна и иловым раствором. Полученные данные позволили выявить особенности поведения многих элементов в жидкой фазе озерных осадков при их диагенезе и предложить ряд элементов в качестве индикаторов солевого режима водоемов.

Чтобы разобраться в распределении микроэлементов в седиментационных процессах, необходимо детально изучить пути их поступления в донные отложения. Задача эта весьма обширна, и решение ее связано с большими трудностями методического порядка. Здесь мы ограничились рассмотрением вопросов, связанных с влиянием гидрохимических ус-

ловий образования осадков на накопление в последних микрокомпонентов. Прежде всего предполагалось раскрыть связь между содержанием отдельных элементов в отложениях и соленостью бассейнов седиментации. Должное внимание уделялось выяснению диагенетических процессов и форм нахождения микрокомпонентов в минеральных и органогенных осадках.

Результаты наших исследований расширили сведения о поведении микроэлементов в водах и донных отложениях бассейнов. Основываясь на выявленных закономерностях, рассмотрен вопрос об использовании химических элементов в изучении условий осадконакопления и предложен ряд геохимических показателей солености водоемов.

Авторы признательны З. А. Базилевич, Р. С. Дарер, Р. Е. Жайминой, Р. А. Идрисовой и А. Л. Мазуровой, а также Ю. Э. Вильцингу и К. П. Будеевой, принимавшим участие в выполнении работы.

Глава I

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАССОЛОВ И ВОД СЕВЕРНЫХ, ЦЕНТРАЛЬНЫХ И ЮГО-ВОСТОЧНЫХ РАЙОНОВ КАЗАХСТАНА

ОЗЕРА

Казахстан чрезвычайно богат водоемами. На его обширной территории находятся Каспийское и Аральское моря, а также крупные озера: Балхаш, Алаколь, Тенгиз, Селетынез, Теке и др. Небольших и малых озер в республике насчитывается несколько тысяч.

Сводные данные о соляных озерах Казахстана приведены в монографиях [41, 352, 417]. Некоторые сведения о соляных озерах Карагандинской области представлены в книге [429]. Соляные озера центральных районов республики изучались в основном сотрудниками Института химических наук АН КазССР и Казахского государственного университета им. С. М. Кирова [24—31, 34, 38—43, 156, 283, 290, 295, 387, 388].

Сведения об озерах малой минерализации содержатся в работах [305, 365, 393, 415].

Озера принято делить на три химических типа: карбонатный (содовый), сульфатный и хлоридный [72, 73]. В Казахстане имеются соляные озера всех трех типов (табл. 1). Описание их начнем с озер сульфатного типа, наиболее распространенного в природе. Этот тип М. Г. Валяшко подразделил на сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый подтипы.

К сульфатно-натриевому подтипу принадлежат озера Анжбулат и Муядлы в Прииртышье, Кашкантенез в Прибалхашье и Тенгиз в Казахском нагорье. Точки состава их рассолов на диаграмме взаимной системы Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2O (рис. 1) попадают в поле тенардита, и при испарении из рапы выпадает безводный сульфат натрия.

Садка тенардита наблюдалась в оз. Анжбулат в 1939, 1948 и 1959 гг. Максимальная глубина его, по измерениям 1932 г., составляла 2 м, минерализация рапы не превышала 18 %. Соли на дне озера отсутствовали до 1936 г. В 1940 г.

Таблица 1

Химический состав рапы соляных озер Казахстана и Кулундинской степи

Озеро и место взятия пробы	Дата взя-тия пробы	Содержание, %						$\Sigma_{\text{сол.}}$ %	Индекс Иенеке	Тип озера **	
		CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}				
		3	4	5	6	7	8				
1	2							9	10	11	12
Прииртышье											
Жалаулы, западный берег	17.VIII.1959	—	0,02715,47	1,14	0,039	1,17	26,17	20,9	4,8	Сульфатный	
Теке, восточный берег	20.VIII.1959	—	0,02914,32	3,31	0,021	1,21	26,99	21,1	14,5	**	
Кызылак, южный берег	18.VIII.1959	—	0,02815,28	1,36	0,035	1,56	25,84	28,0	5,9	**	
Селегутин, середина	15.VII.1960	—	0,0131,59	0,48	0,011	0,13	3,17	23,4	17,6	**	
Анжбулат, восточный берег	26.VI.1959	—	0,07710,90	9,06	0,016	1,03	27,06	17,2	38,0	**	
Тайгонур, западный берег	15.VII.1959	—	0,04515,59	1,85	0,026	2,48	26,44	42,5	8,1	**	
Б. Таволжан, южный берег	25.VI.1959	—	0,02815,35	0,95	0,056	0,94	26,04	17,2	3,9	**	
М. Таволжан, южный берег	25.VI.1959	—	0,01515,79	0,48	0,097	0,69	26,17	12,5	1,2	**	
Каряковское, восточный берег	26.VI.1959	—	0,06215,24	1,95	0,031	1,43	26,83	24,9	8,5	**	
Муядлы, западный берег	28.VI.1959	—	0,0625,22	4,75	0,030	0,56	15,23	18,4	30,0	**	
М. Калкаман, ю.-в. берег	20.VI.1961	—	0,02415,65	1,43	0,027	1,20	26,20	—	—	**	
В. Калкаман южный берег	11.VI.1959	—	0,03015,93	0,83	0,044	1,31	26,09	—	—	**	
Жамантуз I, западный берег	23.VI.1959	—	0,04614,72	0,64	0,032	0,73	24,65	14,0	2,9	**	
Жамантуз I, западный берег	11.VII.1959	—	0,02715,51	1,38	0,043	1,65	26,21	29,2	5,9	**	
Лымпнево, восточный берег	25.VI.1959	—	0,07312,31	1,65	0,033	1,17	21,83	25,8	8,9	**	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Туз, восточный берег	22. VI 1959	—	0,069	12,64	1,65	0,018	0,65	22,99	13,6	8,7	*
Святлица, ю.-в. берег	10. VII 1959	—	0,046	15,67	1,18	0,046	1,33	26,50	23,4	4,9	*
Шарбакты, северный берег	22. VI 1959	0,032	0,21	0,20	0,36	0,0070	0,015	6,27	—	—	Карбонатный
Чушкалы, северный берег	22. VI 1959	0,19	3,19	0,50	0,0015	0,045	6,27	2,76	—	—	*
Сейкенъ, середина	28. VI 1962	3,02	1,06	4,00	0,68*	0,0015	0,0050	14,62	—	—	*
Бурлю, середина	28. VI 1962	0,71	0,26	2,86	0,75	0,0080	0,0088	7,43	—	—	*
Сор, западный берег	30. VI 1962	1,39	0,27	4,09	0,55*	0,0042	0,0082	10,47	—	—	*
Уялы, западный берег	30. VI 1962	0,87	0,32	0,67	0,96	0,017	0,017	4,48	—	—	*
Ульянензор, ю.-з. берег	1. VII 1962	9,02	1,78	0,69	0,0120	0,0012	0,0038	19,14	—	—	*
Маралды, южный берег	29. VI 1962	0,65	0,15	1,43	0,22	0,016	0,020	3,59	—	—	*
Жолдама, западный берег	4. VII 1962	1,32	0,19	0,044	0,18*	0,0015	0,0012	2,83	—	—	*

Казахское нагорье

Б. Тенгиз, середина	27. VII 1960	—	0,045	2,07	0,73	0,022	0,20	4,29	23,7	20,9	Сульфатный
М. Тенгиз, середина	29. VII 1960	—	0,044	5,45	2,39	0,026	0,67	13,18	25,5	28,6	*
Актаイラк, южный берег	17. VII 1958	—	0,039	9,68	4,87	0,031	0,90	22,40	20,0	27,0	*
Калмакты, северный берег	18. VII 1958	—	0,028	6,62	1,69	0,066	0,49	12,99	34,6	3,2	*
Тениз-Коржункольский, с-редина	22. VII 1958	—	0,11	3,00	2,68	0,0050	0,28	8,88	15,0	45,0	*
Кобейтуз, середина	22. VII 1958	—	0,015	15,19	1,88	0,039	0,54	27,58	9,0	8,0	*
Кишикайр, ю.-з. берег	1. VIII 1958	—	0,030	14,16	2,85	0,020	1,22	26,51	22,1	13,0	*
Жамантуз II, ю.-з. берег	30. VII 1958	—	0,023	9,21	0,46	0,17	0,83	13,39	29,4	9,6	*
Жолдыбай, с.-в. берег	24. VII 1958	—	0,028	3,28	0,45	0,0060	0,36	6,07	27,7	9,1	*
Сексембайсор, восточный берег	29. VII 1958	—	0,014	3,13	0,63	0,10	0,33	5,80	27,8	8,4	*
Меатыльзор, ю.-в. берег	29. VII 1958	—	0,014	4,33	0,41	0,086	0,28	7,42	17,9	3,0	*
Молдабай, с.-з. берег	29. VII 1958	—	0,022	14,66	3,34	0,036	1,45	24,80	27,2	6,0	*
Кипчак, западный берег	10. VII 1958	—	0,033	4,75	0,75	0,69	0,20	0,51	6,81	30,8	*

Окончание таблицы I

Калибек, северный берег	1. VIII 1958	—	0,018	15,74	0,21	0,35	1,32	25,24	—	—	Хлоридный
Уштагин, середина	22. VII 1958	—	0,011	15,93	0,33	0,17	0,93	25,87	—	—	*
Экибастуз, западный берег	15. VII 1958	—	0,017	16,99	0,33	0,22	1,08	27,76	—	—	*

Прибальхашье [352]

Кашкантенез	15. VI 1947	—	0,041	12,22	6,71	0,010	0,99	23,13	29,2	30,9	*
Терсаккан	13. VI 1947	—	0,020	14,76	4,22	0,025	1,83	28,96	29,9	17,3	*
Кокдомбак	25. VI 1947	—	0,015	14,18	2,47	0,022	1,45	25,78	25,2	11,5	*

Кулундинская степь

Кучугу, западный берег	29. VI 1961	—	0,048	9,23	5,60	0,020	1,34	23,13	29,2	30,9	*
Кулундинское, западный берег	30. VI 1961	—	0,071	2,40	1,10	0,010	0,25	4,30	18,8	26,5	*
В. Яровое, восточный берег	1. VII 1961	—	0,041	10,22	2,14	0,022	1,34	17,88	32,6	13,2	*
М. Яровое, западный берег	1. VII 1961	—	0,048	9,93	1,61	0,012	0,89	16,75	23,3	10,6	*
Бурлинское, восточный берег	29. VI 1961	—	0,019	15,90	2,00	0,025	0,70	26,80	11,7	8,5	*
Малиновое, западный берег	28. VI 1961	—	0,036	13,84	3,29	0,0098	0,37	26,80	6,8	15,4	*
Танатар I*	—	4,31	0,60	2,38	1,05	0,008	0,002	13,93	—	—	Карбонатный
Танатар II*	—	2,09	0,57	1,79	0,67	0,002	0,001	8,43	—	—	*
Танатар V*	—	0,20	0,24	0,22	0,068	0,006	0,007	2,14	—	—	*
Танатар VI*	—	0,22	0,21	0,22	0,035	0,018	0,005	1,14	—	—	*

* Данные [315].

** По классификации М. Г. Валяшкио.

оно совсем высыхало [352]. Уровень воды в вековом разрезе здесь резко колеблется, так как озеро является конечным в системе впадающей в него р. Бурлы.

Корка тенардита была обнаружена летом 1945 г. в прибрежной части оз. Тениз (Тениз-Коржункольский), расположенного в 150 км северо-восточнее г. Целинограда, близ железной дороги. Площадь его 15 кв. км, наибольшая длина с запада на восток 7 км.

В 1956 г. произошло сильное обводнение многих озер Тениз-Коржункольского бассейна (Тенгиз, Уштаган, Кобейтуз и др.), в результате минерализация по сравнению с 1945 г. понизилась до 6% [27].

Соленакопление в некоторых озерах Казахстана происходит за счет крупных водных бассейнов (Каспий, Арал, Балхаш). Вода оз. Балхаш отличается высокой сульфатностью: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ [41, 417]. Поэтому в прибрежной зоне этого озера обнаруживаются тенардитовые и мирабилитовые озера (Кашкантениз, Тектурмас и др.). Однако многие прибалхашские озера даже при 0° попадают в поле галита. Как правило, они удалены от оз. Балхаш на значительное расстояние, по-видимому, отчленены от него уже давно, и деятельность ветра в преобразовании их состава сказалась

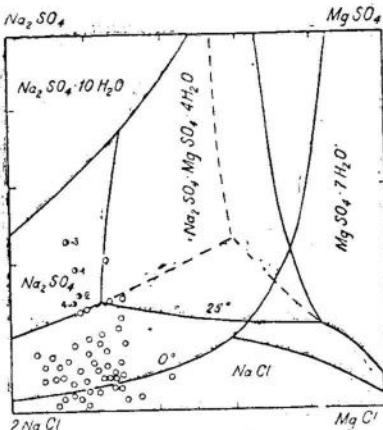


Рис. 1. Химический состав рапы сульфатных озер северных, центральных и юго-восточных районов Казахстана. Озера: 1 — Анжбулат, 2 — Муялды, 3 — Тениз-Коржункольский, 4 — Кашкантениз.

больше, чем у озер, отшлинувшихся недавно.

Из многочисленных соляных озер этого региона, изученных за последние годы Б. А. Беремжановым и его сотрудниками [38—43, 387, 388], кратко охарактеризуем оз. Кашкантениз — самый крупный источник тенардита в Прибалхашье. Запасы сульфатного сырья в нем составляют 1,5 млн. т. Тенардит, занимающий площадь 6 кв. км, достигает мощности 25 см. Озеро находится в 15 км от залива Кашкантениз; в летнее время оно заметно высыхает.

Небольшое оз. Муялды (площадь 0,77 кв. км) в Прииртышье питается грунтовыми и напорными водами. Все поступающие в него воды высокосульфатные: $\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-} = 1,5 - 8$ [352].

Как известно, условия формирования химического состава вод континентальных озер весьма сложны и не определяются одним источником питания, хотя в отдельных случаях он является весьма существенным (например, для речного типа соленакопления). Воды рек, за редким исключением, относятся к сульфатному типу и по сравнению с грунтовыми менее подвержены метаморфизации. В силу этого на последнем этапе пути рек обычно формируются сульфатные озера.

По А. В. Николаеву [311], процесс накопления сульфатов в конечных озерах речного стока является общим явлением. Примером озер такого типа являются Тенгиз, Селетынен, Анжбулат в Центральном Казахстане, Кучук и Кулундинское (Западно-Сибирская низменность).

По литературным данным, на состав рапы озер Кулундинское (площадь 600 кв. км) и особенно Кучук (площадь 180 кв. км) решающее влияние оказывает р. Кулунда, и они сравнительно богаты сульфатами. Озера Б. Яровое и Бурлинское, расположенные в том же геоморфологическом районе, но не имеющие речного питания, относятся к сульфатно-магниевому подтипу.

На примере озер Тенгиз, Селетынен и Жалаулы изучалось распределение химических элементов в донных отложениях, поэтому опишем их более подробно.

Оз. Тенгиз (Целиноградская область) самое большое среди соляных водоемов Казахстана. Площадь его составляет 1500 кв. км, максимальная длина основного плеса — 40 км, ширина — 30 км. Оно относится к числу крупных источников сульфатного сырья в стране. По нашим ориентировочным подсчетам, запасы только мирабилита в озере достигают 50—70 млн. т [34]. Основным источником водно-солевого питания озера является р. Нура, проходящая через ряд проточных озер (Жаныбекшалкар, Кургальджин, Асау-Балык и др.).

Впервые описываемое озеро было обследовано П. Г. Игнатовым в 1898 г. [178]. В то время оно было многоводным, глубина его достигала 6,7 м, а в северо-восточном заливе — 3,3 м. В 1936 г. А. В. Николаев [311] указал на большое значение оз. Тенгиз. С тех пор оно обследовалось неоднократно [193, 201, 351].

За последние годы уровень воды в озере сильно понизился, вследствие чего его северо-восточный залив полностью отшинуовался от главного плеса озера, образовав отдельный водоем площадью 150 кв. км (без острова). В настоящее время залив (условно назовем его Малый Тенгиз) по степени минерализации и условиям питания существенно отличается от главного плеса озера (Большой Тенгиз). Осеню 1956 г.

рапа М. Тенгиза была близка к насыщению хлористым натрием, тогда как соленость Б. Тенгиза не достигла 5% [34]. Это обусловлено прежде всего тем, что в водном балансе оз. Б. Тенгиз главную роль играет р. Нура, а М. Тенгиз, отделенный от основной части озера, лишился речного стока. В 1949 г., когда северо-восточный залив сообщался с главным плесом, воды двух частей озера были минерализованы в равной степени [201].

Таблица 2.

Минерализация и состав рапы озер М. Тенгиз и Б. Тенгиз за ряд лет

Озеро	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол.}}$, %	Индексы Иенеке		Максимальная глубина, м
			Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	
М. Тенгиз (северо-восточный залив)	17.VIII 1934*	18,2	27,2	20,1	Не опр.
	23.VIII 1943*	13,7	23,9	18,3	»
	31.VIII 1949*	2,1—2,34	24,2	21,5	»
	2.IX 1956	24,0	25,5	23,8	»
	8.VII 1957	22,4	25,2	24,5	»
	30.VI 1958	12,91	24,8	25,7	»
	29.VII 1959	13,1	24,5	23,9	»
	21.VII 1960	13,2	25,5	28,6	»
	20.VI 1961	9,91	22,3	27,7	»
Б. Тенгиз (главный плес)	10.VIII 1934*	11,9	28,7	20,3	»
	27.VII 1943*	12,7	24,3	14,7	»
	10.VIII 1949	2,2—2,6	25,2	21,4	4,3
	15.VII 1956	4,7—5,2	25,1	21,5	2,7
	12.VII 1957	5,5—6,5	24,5	20,3	2,3
	14.VII 1958	4,8—5,1	25,1	21,2	2,7
	20.VII 1959	4,6—5,4	22,7	22,7	2,8
	10.VII 1960	4,3—5,0	23,7	20,9	2,9
	17.VII 1961	3,7—4,0	24,3	21,9	3,2

* Данные [193, 201, 351].

Б. Тенгиз и М. Тенгиз генетически тесно связаны друг с другом, поэтому какой-либо разницы в ионном составе их рассолов не наблюдалось (табл. 2). Для обоих водоемов характерны очень близкие величины отношения $\frac{\text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{2-}}$. Коэф-

фициент метаморфизации $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ у них почти один и тот же. Повышенное содержание сульфатов является одной из особенностей оз. Тенгиз, которая привлекала внимание многих исследователей.

Гидрохимический режим оз. Б. Тенгиз в многолетнем разрезе подвержен резким колебаниям. Летом 1934 и 1943 гг.

минерализация рапы была 11,9 и 12,7%. В 1949 г., в период высокого стояния уровня, она снизилась до 2,2—2,6%. Спустя 7 лет соленость снова повысилась до 5%, а уровень воды понизился с 4,3 до 2,7 м. С 1960 г. озеро вновь обводняется. Указанные явления связаны с изменением речного стока.

Годичный цикл изменения состава рапы Б. Тенгиз не изучен. Режимные наблюдения велись только в летние месяцы, они показали незначительное повышение общей минерализации рапы за испарительный сезон.

Как отмечалось, в 1958 г. при 5%-ной солености главного пlesа рапа не поступала в северо-восточный залив. Последний, по всей вероятности, и в 1934, и в 1943 г., когда озеро было мелководным, не был связан с главным плесом.

Периодическое отшнуровование огромного залива от главного плеса озера оказывает решающее влияние на гидрохимический режим последнего [290]. Понятно, что наибольшие сезонные изменения могли быть в те годы, когда М. Тенгиз представлял собой отдельный водоем, о чем свидетельствует цикл 1956—1957 гг.

Таблица 3
Минерализация и состав рапы оз. Селетытениз за ряд лет

Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол.}}$, %	$\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$	Индексы Иенеке	
			Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
Сентябрь 1930 г.	3,60	4,0	20,9	15,5
Август 1946 г.	2,72	3,3	19,9	14,3
Август 1956 г.	4,21	2,9	20,3	15,4
Август 1957 г.	4,24	3,0	20,7	14,6
Август 1958 г.	4,00	3,1	20,2	13,7
Июль 1959 г.	4,14	3,1	19,6	13,9
Июль 1960 г.	3,17	3,8	23,4	17,6
Июнь 1961 г.	4,20	3,7	19,6	13,8
Июль 1962 г.	3,40	3,3	20,6	15,0

Оз. Селетытениз находится на северо-востоке Кокчетавской области, площадь его 620 кв. км, максимальная длина 38 км, ширина до 28 км. В окрестностях озера развиты неогеновые и четвертичные отложения. К неогену относятся песчано-глинистые рыхлые отложения. В питании озера основную роль играет р. Селеты, впадающая с юго-запада. В летнее время речная вода обычно не доходит до озера.

В конце XIX в. [36] глубина в озере местами достигала 3,2 м. Промеры 1957 г. показали резкое снижение уровня воды за прошедший период: максимальная глубина его была всего 1,6 м [295]. Рапа озера сравнительно богата суль-

фатными ионами, что связано с речным типом питания. Минерализация за период с 1930 по 1962 г. колебалась от 2,7 до 4,2 %. Солевой состав озера в течение этого времени оставался без заметных изменений (табл. 3).

Годичные циклы озера не изучены. Учитывая речной характер питания, можно предположить некоторое обводнение его в весенние месяцы и повышение минерализации к осени. Однако эти изменения из-за огромной массы воды в бассейне не должны быть невелики.

Оз. Жалаулы, занимающее площадь 156 кв. км, находится в Павлодарской области недалеко от р. Иртыш. По периферии бассейна залегают современные и частично верхнечетвертичные песчано-глинистые отложения. Только с юга и юго-востока к озеру подходит полоса распространения неогеновых и палеогеновых пород. Берега озера, особенно западные и южные, низменные. Восточная часть его прорезана глубокими логами.

Впервые оз. Жалаулы в 1946 г. посетил Е. В. Посохов [355]. Позднее нами совместно с Р. С. Дарер [24, 29—31, 295] систематически изучался этот водоем, и в настоящее время о нем имеются довольно подробные сведения.

Результаты исследований показали, что озеро, являясь крупным источником бишофита и поваренной соли, может служить сырьевой базой для предприятий химической и металлургической промышленности республики. Запасы хлористого магния в озере исчисляются в 10 млн. т, поваренной соли — 50 млн. т [31]. В связи с этим большое внимание уделялось комплексному освоению озерного месторождения. Разработана технологическая схема получения из рапы бишофита, поваренной соли и брома, охарактеризован солевой режим озера и произведены ориентировочные технико-экономические расчеты [24].

Рассмотрим данные, касающиеся гидрохимии озера.

Отличительной особенностью оз. Жалаулы является низкое содержание сульфатных ионов в летней рапе и высокие концентрации хлоридов натрия и магния. Фигуративная точка состава рапы на диаграмме Иенеке при 0° попадает в поле галита (рис. 2). В 1946 г. рапа не достигала степени насыщения, только на северном берегу концентрация была 25,5 %. В 1956 г. общая минерализация по сравнению с 1946 г. увеличилась примерно на 4 % и составляла в среднем

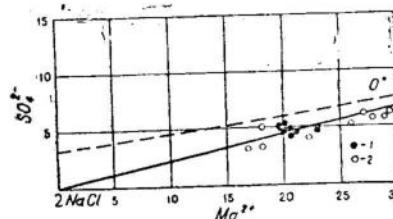


Рис. 2. Солевой состав летней рапы озер Жалаулы (1) и Кызылкак (2) за 1946—1963 гг.

26 %. С этого времени по 1959 г. в водном режиме озера не происходит заметных изменений. В отдельные годы наблюдалась садка галита. В 1960 г. озеро начало обводняться, в июле его соленость понизилась до 23 %, а в 1962 и 1963 гг. она была равна 18,26 и 21,74 % (табл. 4).

Таблица 4
Минерализация и химический состав рапы оз. Жалаулы за ряд лет

Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол}}$, %	Индексы Иенеке	
		$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Mg}^{2+}}$	$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$
Август 1946 г.*	22,22	12,0	23,1
Август 1956 г.	26,11	14,2	19,6
Август 1957 г.	26,25	13,5	20,6
Август 1958 г.	26,85	13,0	21,2
Август 1959 г.	26,17	13,2	20,9
Июль 1960 г.	23,12	13,7	20,1
Июнь 1961 г.	23,12	13,7	20,1
Июль 1962 г.	19,93	14,0	19,7
Июль 1963 г.	18,26	14,3	18,3
Июнь 1963 г.	21,74	14,0	19,8

* Данные [356].

На рисунке 3 представлены годичные циклы изменения минерализации Cl^- , SO_4^{2-} в озере. Кривая SO_4^{2-} иллюстрирует выделение мирабилита, обычно начинающееся в сентябре-октябре. В зимние месяцы концентрация сульфатных ионов понижается до 0,3—0,4 %, только в 1957—1958 гг. она была выше 0,6 %. С наступлением весны мирабилит переходит в водную фазу, и в мае-июне точка солевого состава рапы возвращается в исходное положение. Минимальная соленость в озере отмечена весной 1962 г. Содержание ионов Mg^{2+} за период с 1957 г. по 1963 г. изменилось в среднем от 0,8 до 1 %. Судя по тому, что отношение $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Mg}^{2+}}$ в годичных циклах колебалось в очень узком интервале, садки галита не происходило в течение 1960—1963 гг. Только в 1957—1958 гг. одновременно с мирабилитом в небольших количествах выделялся хлористый натрий [30].

Севернее описанного озера расположен другой большой водоем — оз. Теке (площадь 286 кв. км), один из наиболее крупных источников сульфатного сырья в Казахстане.

Оз. Теке занимает обширную котловину, вытянутую с северо-запада на юго-восток. Наибольшая длина его 22 км, ширина около 14 км, площадь 286 кв. км. Слоны котловины изрезаны многочисленными логами. Большинство

притоков летом пересыхает, часть из них перегорожена. Постоянное течение имеет только р. Талдысай, впадающая в озеро с востока.

Первые лимнологические исследования и промеры глубин водоема произведены Л. С. Бергом и П. Г. Игнатовым [36]. По их данным, глубина озера в 1898 г. не превышала 1 м (в 1956 г. она составляла всего 0,65 см); летней садки соли не наблюдалось. Рапа озера не достигала состояния

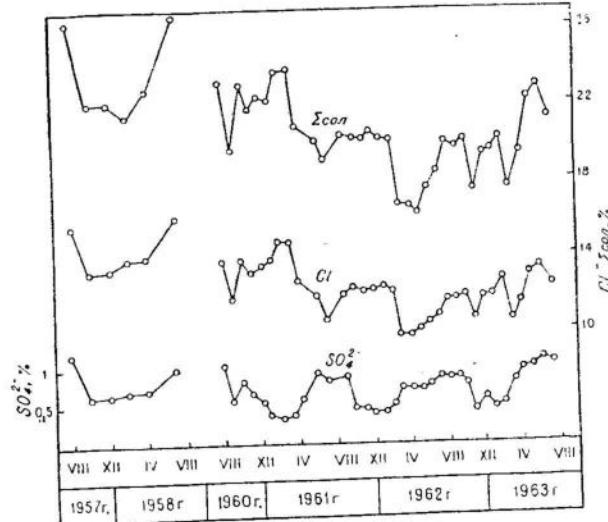


Рис. 3. Гидрохимический режим оз. Жалаулы (1957–1963 гг.)

насыщения и в 1930 г. [422]. Летом 1946 г. запасы мирабилита в этом озере оценивались в 4 млн. т [356], но они оказались сильно заниженными. В действительности, по ориентировочным расчетам, из рапы может быть получено около 15 млн. т мирабилита [25].

По солевому составу оз. Теке относится к сульфатному типу (сульфатно-магниевому подтипу) и характеризуется коэффициентом метаморфизацией 2,5–2,8. Состав летней рапы попадает при 25° в поле галита, а при 0° — в поле мирабилита.

Наименьшая минерализация озера отмечена в 1930 и 1946 гг. (табл. 5). За последние 8 лет садка галита наблюдалась в летний сезон. Этот процесс был наиболее выражен в 1956 г.

Годичные циклы изменений ионного состава рапы оз. Теке нами изучались с 1957 по 1963 г. с небольшим перерывом [29]. Происшедшие за этот период изменения химиче-

ского состава рапы связаны с садкой и растворением мирабилита и хлористого натрия.

Заканчивая описание так называемых «тенизов» Казахстана, необходимо упомянуть оз. Кызылкак, расположенное вблизи оз. Жалаулы. По условиям питания, химическому составу рапы и водному режиму оно почти не отличается от последнего.

Таблица 5

Минерализация и химический состав рапы оз. Теке за ряд лет

Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Mg}^{2+}}$	Индексы Иенеке	
			$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$	$\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{SO}_4^{2-}}$
Сентябрь 1930 г.*	21,19	14,5	17,9	11,3
Август 1946 г.*	20,16	15,5	16,8	10,7
Август 1956 г.	28,76	6,5	34,5	23,4
Август 1957 г.	26,99	10,3	23,6	15,8
Август 1958 г.	27,42	13,4	18,9	13,5
Август 1959 г.	27,46	11,9	21,1	14,5
Июль 1960 г.	26,47	13,9	18,3	12,7
Июнь 1961 г.	26,41	14,5	19,5	13,9
Июль 1962 г.	27,62	11,8	20,9	14,9
Июль 1963 г.	29,10	12,4	20,1	13,9

* Данные [356, 422].

Более мелкие озера хлор-магниевого подтипа расположены в основном в Прииртышье. В большинстве из них в настоящее время наблюдается садка хлористого натрия. Исключением являются озера Туз, Ямышево (Калатуз) и др. Летом 1959 г. минерализация в них была ниже 23%. В оз. Туз (площадь 10,5 кв. км) соль не садилась и в 1948 г.

В Прииртышском районе, производственные возможности которого были оценены еще в 1931 г. [179], сосредоточены основные озерные месторождения поваренной соли — это корневые озера Б. Калкаман, Б. Таволжан и Коряковское. В оз. Большой Калкаман площадью около 12 кв. км мощность донных отложений галита достигает 4–5 м.

Сульфатные озера Кокчетавской области обследованы в 1958 г. [26]. Из них только в оз. Кишикарой наблюдалась кристаллизация поваренной соли. Оно выделяется и повышенной сульфатностью. Коэффициент метаморфизаций $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ для него составляет 1,8, в то время как для озер Жамантуз, Сексембайсор, Мезгильсар, Жолдыбай и Молдыбай он равен 0,02–0,62.

Особое внимание привлекает небольшое оз. Жамантуз. Площадь его около 3 кв. км, глубина летом достигает 1,2 м. Характерна исключительно низкая величина отношения $\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ (0,02) при общей минерализации меньше 14%.

Как известно, хлор-кальциевые воды обычно формируются в специфических условиях и в основном являются подземными. Такие воды представляют большой интерес в геохимическом отношении, и им посвящено немало исследований. Однако вопрос об их генезисе до сих пор дискутируется.

Озера хлоридного типа встречаются весьма редко. Они были найдены в Крыму и на Апшеронском полуострове. Е. В. Посохов [353] писал о хлор-кальциевых озерах в Центральном Казахстане (Кипчак, Уштаган и Экибастуз).

В 1958 г. обнаружен еще один водоем со специфическим составом рапы [26] — это оз. Калибек, расположеннное к северо-востоку от г. Кокчетава. Оно, безусловно, заслуживает внимания, и на нем нужно остановиться, тем более что его донные отложения были изучены нами на содержание микроэлементов.

Площадь оз. Калибек составляет 110 кв. км, наибольшая длина — 17 км, ширина — 7 км. В августе 1960 г. максимальная глубина была 1,1 м, в среднем она равна 0,9—1 м [156]. В 1958 и 1960 гг. (и в предыдущие годы, по сообщениям местных жителей) садка солей не происходила.

Рапа на северном берегу озера летом 1958 г. содержала 25,08% солей. На разных его участках общая минерализация колеблется в пределах 23,0—24,4%. Только в южной части, куда впадает речка Аши-Карасу, озеро менее минерализовано. Характерный для рассолов хлоридного типа коэффициент $\frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2}$ составляет 6,8—8,6.

Условия водно-солевого питания оз. Калибек не изучены. Известно только, что воды речек Аши-Карасу и Жаркайин, впадающих в него с юга и севера, по соотношению главнейших ионов близки к хлоридному типу. Они богаты и бромом: $\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}} = 3,6—3,7$; того же порядка бром-хлорный коэффициент рапы. Вероятно, эти воды играют важную роль в соленакоплении озера.

Рассолы хлоридного типа обычно образуются в результате глубокой метаморфизации. В отдельных случаях происхождение хлор-кальциевых озер может быть связано с условиями их питания. Иллюстрацией этого факта являются озера Уштаган, Экибастуз и Кипчак, питаемые подземными водами хлор-кальциевого типа.

Хлоридные воды на поверхности земли неустойчивы. В этом легко можно убедиться на примере хлор-кальциевых озер Казахского нагорья. Как видно из данных таблицы 6, с ростом минерализации содержание хлористого кальция повышается, а разбавление рапы сопровождается переходом озер хлоридного типа в сульфатный (сульфатно-магниевый подтип). Объясняется это тем, что поверхностные сульфатные воды, поступающие в водоем, резко подавляют миграционную способность кальция.

Таблица 6
Гидрохимический режим хлор-кальциевых озер
Центрального Казахстана

Озеро	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол.}}, \%$	$\text{CaCl}_2, \%$	$\frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2}$
Калибек	1.VIII 1958	25,1	0,71	7,2
	9.VIII 1960	21,5—24,4	0,45—0,57	6,8—8,6
Экибастуз	10.IX 1938	20,8	0,79	0,54
	16.VI 1948	7,34	Нет	—
	15.VII 1959	27,76	0,20	21
	2.VII 1960	12,23	Нет	—
Уштаган	23.VII 1945	30,68	7,29	0,80
	11.VII 1956	31,10	0,41	25
	22.VII 1958	25,9	0,097	37
	9.VII 1960	7,58	Нет	—
	27.VII 1943	11,40	0,15	14
Кипчак	27.VII 1956	23,58	Нет	—
	10.VII 1958	6,81	Нет	—

В Казахстане более или менее значительные содовые аккумуляции отсутствуют, а мелкие карбонатные озера встречаются довольно часто, например в Илийской впадине [352], но больше всего их в правом Прииртышье и Западной Сибири. Именно в этом районе сосредоточены озера с корневыми отложениями соды.

При изучении миграции рассеянных элементов в рассолах нами обследованы Прииртышские карбонатные озера. Наиболее крупные среди них Сейтень, Бурлю, Шарбакты и Чушкалы (площадь от 5 до 15 кв. км, глубина 1—2 м). Самым глубоководным оказалось оз. Шарбакты, которое вместе с оз. Бурлю выделяется наибольшим относительным содержанием ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- .

В настоящее время ни в одном из озер карбонатного типа Павлодарской области не происходит садки соды. Максимальная соленость, отмеченная в 1962 г. в оз. Сейтень, была 14,6%. Только в 1948 и 1952 гг. рапа мелких озер Сор и Маралды достигала более высокой степени минерализации.

В таблице 7 приведены данные, характеризующие колебания солености карбонатных озер за последние годы. Как можно видеть, наиболее устойчивым является солевой режим озер Шарбакты и Бурлю. В других озерах водный режим заметно изменяется, не отражаясь, однако, на солевом составе рапы.

Таблица 7
Общая минерализация карбонатных озер Прииртышья
в отдельные годы

Озеро	Дата отбора пробы	$\Sigma_{\text{сол}} \%$	$\frac{\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-}{\Sigma_{\text{сол}}}$
Сейтень	23.VI 1952	7,92	0,10
	28.VI 1962	14,62	0,27
Бурлю	22.VI 1952	6,02	0,40
	28.VI 1962	7,43	1,3
Шарбакты	11.VIII 1948	5,67	0,071
	9.VII 1952	6,25	0,38
	22.VII 1959	6,27	0,34
Чушкалы	14.VIII 1948	4,02	0,060
	10.VII 1952	0,84	0,095
	22.VI 1959	2,76	0,087
Сор	14.VIII 1948	24,43	0,039
	10.VIII 1952	23,20	0,033
	30.VI 1962	10,47	0,15
Уялы	9.VII 1952	3,39	0,086
	30.VI 1962	4,48	0,27
Маралды	12.VII 1952	27,93	0,043
	29.VI 1962	24,28	0,022
Улькенсор	8.VII 1952	16,67	0,16
	8.VII 1962	19,14	0,55

А. И. Дзенс-Литовский [147], рассматривая источники соленакопления в минеральных озерах, в 1938 г. писал, что озера, если в питающих их подземных водах преобладают хлориды, являются хлоридными, если сульфаты — сульфатными и т. п. В этом нас убеждают хлор-кальциевые озера Казахстана и Прииртышские содовые озера. Накопление соли в последних, вероятно, объясняется питанием их маломинерализованными грунтовыми водами карбонатного типа, которые широко распространены в Прииртышье. Формирование соляных озер в Кулундинской степи Ю. П. Никольская [315] также ставит в зависимость от химического состава вод, питающих эти озера. Например, содовые озера формируются только при питании их гидрокарбонатно-

натриевыми водами или с резким преобладанием последних. Образование же пресных грунтовых и поверхностных вод содового типа в условиях Кулунды она объясняет химическим выветриванием алюмосиликатов.

Гедрайц [115], основатель учения о поглотительной способности почв, впервые экспериментально доказал возможность образования соды в почвах путем катионного обмена. Направление процессов обменной адсорбции зависит от соотношения концентраций ионов в водном растворе. Натрий выделяется из поглощенного комплекса в случае контакта последнего со слабоминерализованными водами. Если же концентрация его в 2—5 раз превышает содержание Mg^{2+} и Ca^{2+} , то из твердой фазы будет выделяться кальций [248]. Отсутствие или малое содержание сульфатов в водах карбонатного типа рассматриваются как результат сульфатредукции.

В связи с освоением целинных и залежных земель в Центральном и Северном Казахстане Государственным гидрологическим институтом проведены крупные гидрологические экспедиционные исследования, позволившие выяснить ресурсы поверхностных вод [365]. Общие сведения по многим озерам даны и в работах [306, 371, 393, 415]. Однако в гидрохимическом отношении озерные воды не получили подробного освещения.

В таблице 8 приведены данные по химическому составу наиболее крупных пресных и солоноватых озер ряда районов республики, в которых изучено распространение редких и рассеянных элементов.

Воды обследованных озер в основном делятся на два типа: содовый и сульфатный (сульфатно-натриевый подтип). Химический состав этих вод иллюстрируется диаграммой (рис. 4). На ней представлены также соляные озера и реки, изученные на содержание микроэлементов.

В Казахском нагорье широко распространены изверженные породы, среди которых важное значение имеют граничные различного возраста. К этим породам приурочены гидрокарбонатно-натриевые воды. В их катионном составе доминирует натрий. Формирование вод этого типа произошло в результате химического выветривания различных алюмосиликатов, и в частности полевых шпатов. К таким водоемам относятся озера Боровской группы (Щучье, Боровое, Б. Чебачье, Котырколь), Сабындыколь и Джасыбай (Баян-Аульский массив), Алматинское, Зерендинское, Якшияңгистау и другие. Содовые озера небольшой минерализации (0,19—0,62%) встречаются в Прииртышском районе. Это Бегень, Коктаутерек, Шенды и Жабаглы, питаемые грунтовыми водами того же химического состава.

Таблица 8

Химический состав вод пресных и солоноватых озер Казахстана

Озеро и место взятия пробы	Дата взятия пробы	Содержание, %						Содержание, мг-экв/кг					
		(CO ₃ ²⁻) · 10 ²	SO ₄ ²⁻ · 10 ²	Cl ⁻ · 10 ²	Ca ²⁺ · 10 ²	Mg ²⁺ · 10 ²	HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	С _{О₂}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Бегень, с.-в. берег	1. VII 1962	37	1,2	0,95	0,10	1,2	61	2,5	2,7	0,50	10	56	0,62
Костаутерек, с.-з. берег	1. VII 1962	15	0,40	0,64	0,11	0,18	25	0,83	1,8	0,55	1,5	15	0,25
Большое, северный берег	29. VI 1962	21	1,2	0,16	0,056	0,19	0,13	2	0,33	0,16	1,1	0,44	0,018.
Малыбай, южный берег	29. VII 1962	28	1,4	26	4,2	1,3	34	2,9	73	21	11	13	0,56.
Пшенцы, западный берег	30. VII 1962	28	2,5	3,4	0,40	0,86	46	5,2	9,5	2,0	7,1	6,6	0,54.
Шабагалы, ю.-в. берег	1. VII 1962	33	3,9	1,1	0,15	0,20	54	8,1	3,1	0,75	1,6	63	0,52
Жалтырь, ю.-з. берег	1. VII 1962	73	25	37	1,7	1,8	120	52	10,0	0,85	15	360	1,7
Прииртышье													
Бегень, с.-в. берег	1. VII 1962	37	1,2	0,95	0,10	1,2	61	2,5	2,7	0,50	10	56	0,62
Костаутерек, с.-з. берег	1. VII 1962	15	0,40	0,64	0,11	0,18	25	0,83	1,8	0,55	1,5	15	0,25
Большое, северный берег	29. VI 1962	21	1,2	0,16	0,056	0,19	0,13	2	0,33	0,16	1,1	0,44	0,018.
Малыбай, южный берег	29. VII 1962	28	1,4	26	4,2	1,3	34	2,9	73	21	11	13	0,56.
Пшенцы, западный берег	30. VII 1962	28	2,5	3,4	0,40	0,86	46	5,2	9,5	2,0	7,1	6,6	0,54.
Шабагалы, ю.-в. берег	1. VII 1962	33	3,9	1,1	0,15	0,20	54	8,1	3,1	0,75	1,6	63	0,52
Жалтырь, ю.-з. берег	1. VII 1962	73	25	37	1,7	1,8	120	52	10,0	0,85	15	360	1,7

Казахское нагорье

Боровое, восточный берег	2. VII 1960	0,87	0,30	0,085	0,16	0,071	2,4	0,62	0,24	0,80	0,59	0,87	0,016
Б. Чебачье, с.-в. берег	2. VII 1960	2,4	1,1	0,73	0,29	0,29	3,9	2,3	2,0	1,4	2,4	4,4	0,050
М. Чебачье, ю.-з. берег	2. VII 1960	4,8	4,4	9,4	0,39	1,8	7,9	9,2	26	1,9	15	27	0,27
Щучье, середина	2. VII 1960	1,6	0,44	0,15	0,27	0,12	2,6	0,9	0,4	1,3	1,0	1,6	0,026
Зерендинское, ю.-з. берег	15. VII 1961	5,0	0,39	1,6	0,20	0,53	8,2	0,3	4,5	1,0	4,4	7,3	0,095
Арықбайлык, западный берег	14. VII 1961	3,5	0,96	0,70	0,44	0,42	5,7	2,0	2,0	2,2	3,4	3,8	0,070
Имантау, восточный берег	14. VII 1961	2,2	0,73	1,5	0,34	0,39	3,7	1,6	4,2	1,7	3,2	1,5	0,035
Якшынгистау, западный берег	18. VII 1958	2,1	1,9	0,69	0,42	0,22	3,4	3,9	1,9	0,21	1,8	7,2	0,066
Шалкар, ю.-в. берег	12. VII 1958	2,9	2,3	2,4	0,70	0,36	4,7	4,8	6,7	3,5	3,0	9,7	0,50
Белое, северный берег	22. VII 1958	7,8	1,6	28	0,20	2,6	14	3,3	79	1,0	21	74	0,57
Лобаново, северный берег	14. VII 1961	2,6	0,42	1,4	0,29	0,35	4,3	0,87	3,9	1,4	2,9	4,4	0,061
Айдабуль, западный берег	15. VII 1961	3,0	1,0	1,5	0,27	0,44	4,9	2,1	4,2	1,3	3,6	6,3	0,076
Котыркль, западный берег	11. VII 1961	2,5	0,62	0,42	0,39	0,23	4,1	1,3	1,2	1,9	1,9	2,8	0,048
Аккол, западный берег	28. VII 1958	10	7,0	0,23	3,2	16	23	20	1,1	26	37	43	
Салмаколь, с.-в. берег	23. VII 1958	7,2	1,8	48	0,19	4,0	12	3,8	130	0,95	33	120	0,87
М. Кошкол, восточный берег	23. VII 1958	7,3	0,71	17	0,23	0,15	12	1,5	48	1,1	1,2	59	0,38
Чатыртентиз, северный берег	31. VII 1958	2,8	21	10	0,90	2,7	4,6	44	28	4,6	22	24	0,51
Жукей, середина	11. VII 1961	6,7	5,3	13	0,19	0,14	11	11	37	0,95	1,1	46	0,37
Тасшалкар, середина	11. VII 1961	3,4	9,6	18	1,4	2,8	5,8	20	51	7,0	23	45	0,46

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Кусек, северный берег Шолакшалкар, восточ-	18. VII 1958	12	7,3	1,7	0,15	0,84	20	15	4,8	0,75	6,9	32	0,32
ный берег	18. VII 1961	1,5	3,5	3,4	0,32	0,65	2,5	10	7,0	1,6	5,3	4,8	0,16
Кургальджин, Султанкельды	21. VII 1960	0,27	4,5	7,5	0,53	1,1	0,44	9,4	21	2,6	9,4	19	0,13
Шолак, восточный бе- рег	29. VII 1961	1,1	13	21	2,2	2,3	1,8	27	59	11	19	58	0,53
Уяльшалкар, ю.-в. берег Жаныбекшалкар, вос- точный берег	29. VII 1961	0,39	2,5	2,4	0,69	0,52	0,64	5,2	6,8	3,4	4,3	4,9	0,076
Коржунколь, южный бе- рег	31. VII 1961	0,79	3,3	2,8	0,20	0,46	1,3	6,9	8,0	1,0	3,8	10	0,12
Ворхоколь, западный бе- рег	16. VI 1961	4,4	2,7	0,84	0,037	0,53	7,2	5,6	2,4	0,18	4,3	11	0,10
Сабынкельдь, середина	16. VI 1961	4,3	3,0	1,1	0,51	0,44	7,0	6,2	3,1	2,5	3,6	10	0,12
Турайтыр, ю.-з. берег	14. VII 1959	5,9	0,66	1,2	0,23	0,48	9,7	1,3	3,4	1,1	3,9	12	0,11
Джасыбай, середина	20. VI 1961	8,0	2,3	1,7	0,14	0,14	13,1	4,7	4,8	0,70	1,0	2,1	0,17
Балхаш, бухта Бертыс	13. VII 1959	5,4	1,1	1,3	0,16	0,39	8,8	2,3	3,7	0,79	3,2	14	0,11
	15. VI 1962	3,5	4,8	2,9	0,33	0,90	5,6	10	8,2	1,6	7,5	15	0,035

Юго-Восточный Казахстан

Сасыккельдь, ю.-з. берег	16. VII 1962	1,6	0,82	0,32	0,39	0,17	2,6	1,7	0,90	1,9	1,4	1,9	0,037
Уялы, ю.-з. берег	30. VI 1962	6,0	2,0	1,2	0,23	0,54	9,8	4,2	3,4	1,1	4,5	12	0,13
Алаколь, ю.-з. берег	13. VII 1962	14,	32	15	0,10	4,4	23	66	42	0,50	36	92	1,10
Алматинское, с.-з. берег	10. VIII												
	1962	0,72	1,2	0,025	0,16	0,047	1,2	2,5	0,070	0,80	0,26	1,0	0,39
Иссык, середина	10. VII 1960	0,80	0,24	0,095	0,20	0,047	1,3	0,50	0,26	1,0	0,39	3,1	0,019

Большинство озер, водосборы которых сложены рыхлыми четвертичными отложениями, имеют солоноватую воду. Только небольшое содовое озеро Коржунколь в Целиноградской области является пресноводным. Вода оз. Кургальджин (площадь 330 кв. км, средняя глубина 2—2,5 м) к концу лета тоже бывает слегка солоноватой. Другие же озера системы р. Нуры (Уяльшалкар и Жаныбекшалкар) минерализованы заметно меньше.

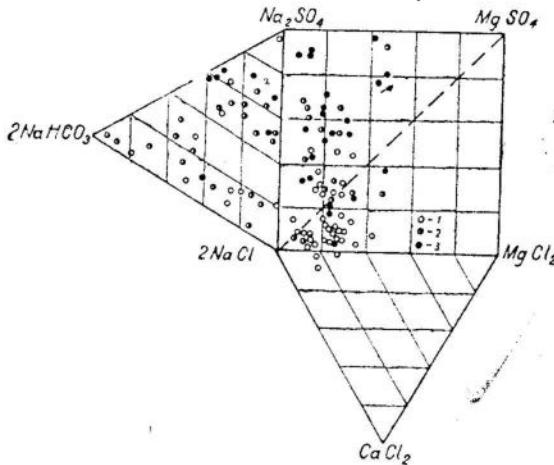


Рис. 4. Солевой состав поверхностных вод и растворов северных, центральных и юго-восточных районов Казахстана. 1 — соляные озера, 2 — пресные и солоноватые озера, 3 — реки.

Среди водоемов Казахстана, представленных в таблице 8, резко выделяется оз. Балхаш. Все имеющиеся сведения по этому водоему обобщены в монографиях [41] и [417]. Поэтому ограничимся указанием, что одной из самых характерных особенностей этого озера является неоднородность минерализации и химического состава воды по акватории. Она проявляется, в частности, в последовательном повышении минерализации воды (от 0,05 до 0,55 %) и изменении ее состава в направлении от устья р. Или к восточной оконечности озера.

В Балхаш-Алакульской впадине находятся еще три крупных водоема. Среди них выделяется глубоководное оз. Алаколь площадью 2600 кв. км при максимальной глубине 54 м. Общая минерализация рапы этого сульфатного озера достигает 1 %. Озера Сасыкколь и Уялы, занимающие площади 730 и 120 кв. км (наибольшие глубины 4,7 и 5,8 м), относятся к пресноводным. Эти водоемы подробно изучены Б. А. Беремжановым [41] и Н. Е. Снегиревой [388].

Оз. Балхаш — крупнейший водоем в Центральном Казахстане. Его площадь превышает 15 тыс. кв. км. За ним (по величине) идут пресноводные озера Чаглытениз, Кургальджин, Имантау, Якшиянгистау, Челкар и др. (всего 10 озер с площадью более 10 кв. км). Все они, за исключением озер Чаглытениз и Кургальджин, находятся в области развития мелкосопочника. Среди них наибольшей глубиной (90 м) характеризуется оз. Щучье [51]. Средняя глубина оз. Боровое равна 3 м. Питание этих горных озер преимущественно родниковое. Вода в них пресная с суммой ионов не более 0,03 %, за исключением оз. М. Чебачье, где осенью минерализация воды повышается до 0,3 %.

Таким образом, в пределах Казахского нагорья распространены две основные группы озер — горные и степные. Горные озера характеризуются значительными размерами и глубинами; в большинстве они пресноводные и относятся к содовому типу. Степные озера, напротив, преимущественно небольшие, мелководные и минерализованы больше, чем воды изверженных пород. По соотношению главнейших ионов такие озера подразделяются на сульфатные и содовые.

РЕКИ

Большая часть рек Казахстана достаточно подробно описана в литературе [44, 372]. Результаты детального изучения рек бассейна оз. Балхаш даны в работе [169]. В таблице 9 приведен химический состав вод ряда областей.

Мы ограничимся кратким изложением сведений, принятых во внимание при изучении миграции микроэлементов в речных водах. Но прежде всего обратимся к особенностям, присущим реке как определенному виду водных объектов.

О. А. Алекин [1] к таким особенностям рек относит:

1) соприкосновение воды на водосборной площади рек главным образом с хорошо промытыми породами;

2) смену воды в реке, в результате чего она воздействует на грунты непродолжительное время;

3) сильную зависимость химического состава воды от характера водного режима реки.

Реки предгорий Заилийского и Джунгарского Алатау имеют в различной степени выраженный ледниковый тип питания. Горноснеговое и ледниковое питание обычно определяет малую минерализацию воды. Так, летом 1960—1961 гг. в реках, берущих начало в высокогорных хребтах Северного Тянь-Шаня, было определено 0,014—0,045 % суммы ионов. Минимум минерализации приходится на реки Иссык, Б. Алматинка, М. Алматинка, Талгар и Тургень.

Таблица 9

Химический состав вод рек Казахстана

Река	Дата взятия пробы	Содержание, %												$\Sigma \text{сол} \cdot \%$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Заилийский и Джунгарский Алатау														
В. Алматинка, в р-не Каргалинки, в р-не М. Алматинка, в Медео Талгар, выше пос. Тал- гар	12. VI 1960 12. VI 1960 12. VI 1960	0,90 0,90 0,75	0,30 0,30 0,32	0,025 0,029 0,039	0,23 0,23 0,17	0,051 0,051 0,045	1,5 1,5 1,2	0,62 0,62 0,67	0,070 0,081 0,25	1,1 1,1 0,85	0,42 0,42 0,37	0,67 0,61 0,95	0,016 0,018 0,016	
Тургень, выше пос. Тур- гень Чилик, у пос. Чилик Чарын, недалеко от шос- се Каркара, в р-не Сольпро- ма Узунагач, у пос. Узи- агач Кегенъ, недалеко от пос. Иссыкъ, выше пос. Иссыкъ	15. VI 1960 13. VI 1960 15. VI 1960 13. VI 1960 13. VI 1960 26. V 1961 13. VI 1960	1,0 1,2 2,0 0,81 0,97 0,31 1,3	0,30 0,60 0,44 0,44 0,16 0,066 0,73	0,047 0,061 0,24 0,14 0,54 0,27 0,52	0,24 0,28 1,6 2,6 2,1 2,1 0,50	0,043 0,083 1,6 2,0 2,1 0,64 0,55	2,0 2,0 1,2 1,2 1,2 1,5 1,5	0,62 1,2 0,13 0,45 0,45 0,19 1,5	0,070 0,17 0,13 2,7 2,7 1,3 0,50	1,1 1,4 1,2 1,1 1,1 1,3 0,99	0,42 0,68 0,35 1,1 1,1 0,54 0,91	0,67 1,3 0,84 1,3 1,4 1,4 0,59	0,017 0,015 0,017 0,037 0,023 0,041 0,014	
0,80	0,24	0,80	0,20	0,025	0,04	1,3	0,50	0,070	0,070	0,99	0,37	0,59	0,014	

Окончание таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Каскелен, в р-не пос.	30. V	1961	0,88	0,30	0,13	0,21	0,066	1,4	0,62	0,37	1,0	0,54	0,85	0,018
Аксу, выше пос. Джансугурова	15. VII	1962	0,65	0,29	0,022	0,23	0,055	1,1	0,60	0,080	1,1	0,45	0,13	0,013
Тентек, выше пос. Айдереека	15. VII	1962	1,2	0,30	0,013	0,27	0,026	2,0	0,62	0,037	1,3	0,21	1,1	0,020
Коксу, выше пос. Коксу	16. VII	1962	0,63	0,23	0,018	0,16	0,024	1,0	0,48	0,050	0,80	0,20	0,57	0,012
Лепса, выше пос. Илтайдай	16. VII	1962	0,96	0,51	0,034	0,16	0,026	1,6	1,1	0,096	0,21	0,80	1,7	0,020
Баскан, недалеко от г. Сарканды	16. VII	1962	0,96	0,13	0,020	0,26	0,024	1,6	0,27	0,056	1,3	0,20	0,39	0,015
Урджах, у пос. Рыбачье	16. VII	1962	0,70	0,39	0,079	0,23	0,026	1,1	0,81	0,22	1,1	0,21	0,82	0,015
Или, пос. Или	15. VI	1960	1,5	0,66	0,15	0,37	0,16	2,4	1,4	0,41	1,8	1,3	1,1	0,021

Центральный Казахстан

Селеты, недалеко от пос.	20. VII	1959	2,8	1,5	2,4	0,60	0,33	4,6	3,0	6,8	3,0	2,7	8,8	0,097
Бестобе	31. VII	1959	0,56	1,4	2,1	0,40	0,32	0,90	2,9	5,9	2,0	2,6	5,1	0,054
Ишим, Целиноград	18. VII	1960	2,8	2,1	2,2	0,61	0,37	4,6	4,3	6,2	3,0	3,0	9,1	0,10
Нура, Кургальджино														
Чагалина, южнее г. Кокчетавы, севернее г. Атбасар, Павлодар	13. VII	1960	1,3	0,97	1,2	0,39	0,34	2,1	2,0	3,4	1,9	2,8	2,8	0,11
	17. VII	1960	2,1	2,1	1,1	0,50	0,40	3,4	4,4	3,1	2,5	3,3	5,1	0,076
	18. VII	1960	6,0	0,13	0,053	0,13	0,051	0,98	0,27	0,15	0,65	0,42	0,33	0,010

Западный и Южный Казахстан*

Урал, Уральск	24. III	1961	2,0	0,70	0,78	0,56	0,20	3,3	1,5	2,2	2,8	1,6	2,5	0,048
Чу, недалеко от пос. Чу	30. III	1961	2,5	2,8	1,1	1,3	0,11	4,1	5,8	3,1	6,7	0,91	5,6	0,090
Эмба, у пос. Эмбы	26. III	1961	1,3	1,0	0,59	0,58	0,12	2,1	2,1	1,7	2,9	0,99	2,1	0,041
Б. Узенб., у пос. им. Фурманова	24. VI	1961	1,3	0,14	0,96	0,42	0,16	2,1	0,39	2,7	2,1	1,3	1,7	0,034
Уил, у пос. им. Чапаева	5. IV	1961	1,6	1,0	0,72	0,48	0,13	2,7	2,1	2,0	2,4	1,1	3,4	0,047

* Данные взяты в химической лаборатории Управления гидрометслужбы Казахской ССР (г. Алма-Ата).

Среди рек этого района наиболее минерализована р. Чарын со смешанным типом питания [372].

Слабая минерализация речных вод горных областей юго-востока республики обусловлена также широким распространением изверженных пород. Это же обстоятельство должно отразиться на химическом составе вод.

Воды горных рек большей частью относятся к карбонатному (содовому) типу, по классификации М. Г. Валашко, только для рек Чарын, Кегенъ и Каркара характерны воды сульфатного типа.

Реки Центрального Казахстана, в питании которых существенную роль играют грунтовые воды, более минерализованы. По соотношению главнейших ионов они относятся к сульфатному типу. В катионном составе, за исключением р. Иртыш, решающее значение имеет натрий. Эти данные относятся к летнему сезону 1959—1960 гг. В другие месяцы состав и минерализация воды были иными [44].

В равнинных реках засушливых областей в течение года минерализация изменяется в очень широких пределах. Так, если во время половодья сравнительно небольшие реки Западного Казахстана имеют пресную воду, то в период летней межени минерализация возрастает настолько, что вода делается непригодной для питья (Эмба, Чу, Б. Узенъ и др.). Наконец, мы должны отметить неоднородность химического состава воды в реке на всем ее протяжении, а нередко и по ее ширине, что объясняется владением притоков, изменением характера питания и т. п.

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Ниже приводим краткие сведения о термальных и холодных источниках Джунгарского и Заилийского Алатау, подземных водах соляного месторождения Чуль-Адыр и грунтовых водах Прииртышья.

Описание некоторых казахстанских терм встречается в литературе еще дореволюционного времени. В 1939—1940 гг. термальные источники Джунгарского и Заилийского Алатау были обследованы Е. В. Посоховым, который систематизировал все имеющиеся данные [354].

Термальные источники Казахстана расположены в основном в горных районах южных и восточных окраин республики и приурочены к абсолютным отметкам от 1000 до 2200 м. Только Аяккалканские и Айнабулакские термы вытекают у подножья невысоких гор (рис. 5).

Как уже отмечалось, в северных цепях Тянь-Шаня широко распространены изверженные породы: граниты, гранодиориты, сиениты и другие, занимающие в Джунгарском

Алатау не менее 30%, а в Заилийском Алатау около 75% всей площади. Основные породы встречаются довольно редко и почти всегда в виде жильных образований.

Таким образом, большая часть источников связана с породами гранитного ряда. К группе источников, выходящих в районе развития эфузивных толщ, относятся Куара-

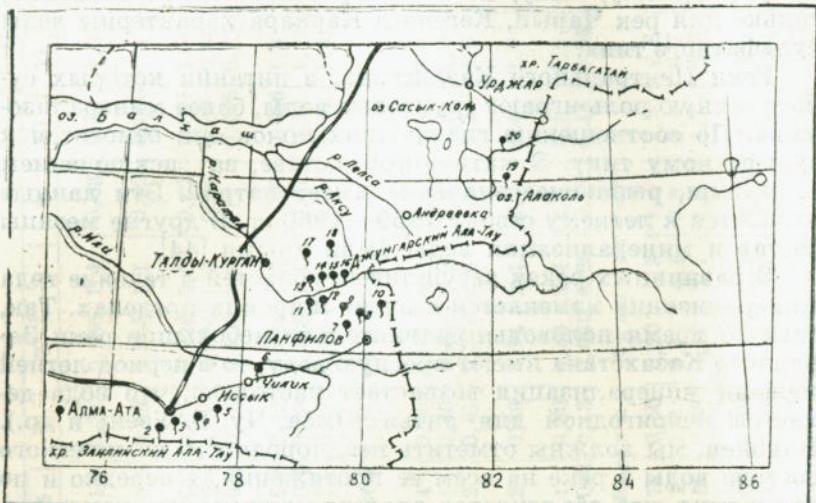


Рис. 5. Карта термальных источников Юго-Восточного Казахстана. 1 — Джамантинский, 2 — Алмаарасан, 3 — Горельник, 4 — Талгарский, 5 — Тургенский, 6 — Аяккалкан, 7 — Борохудзирский, 8 — Большеусекский, 9 — Малоусекский, 10 — Хоргоский, 11 — Тасынгерекский западный, 12 — Тасынгерекский восточный, 13 — Ойсаэзский западный, 14 — Ойсаэзский восточный, 15 — Коксуйский западный, 16 — Коксуйский восточный, 17 — Копальский, 18 — Копаларасанский, 19 — Барлыкский, 20 — Айнабулак.

сан (Борохудзирские), Тасынгерекские, Тургенские, Джамантинские (Арасанкайнарские) и Барлыкские. В совершенно других условиях формируются Аяккалканские и Айнабулакские источники. Первые вытекают из аллювиальных отложений р. Или. Выход Айнабулакских источников приурочен к барханным пескам и находится вблизи гор, сложенных осадочно-туфогенной толщей.

Большинство источников Северного Тянь-Шаня являются теплыми (16—40°). К горячим термам относятся Хоргоские, Рахмановские и Барлыкские ключи. Наши измерения 1962 г. показали, что температура этих вод за последние 20—30 лет не изменилась. Аяккалканские источники сохранили температуру воды с 1893 г. по настоящее время.

Дебиты термальных источников Казахстана по сравнению с таковыми кавказских и камчатских терм невелики. Суммарный дебит грифонов каждой группы не превышает 1—2 л/сек. Самым большим дебитом обладают Рахмановские (5,3 л/сек), Хоргосские (3,5 л/сек) и Копаларасанские ключи (2,5 л/сек).

По химическому составу воды термальные источники Джунгарского и Заилийского Алатау делятся на два типа: карбонатный и сульфатный [276, 354].

Воды первого типа связаны исключительно с кислыми кристаллическими породами. В их катионном составе, как правило, превалирует натрий. Минерализация этих вод очень слабая. Летом 1962 г. она составляла всего 0,013—0,067% (Приложение 1).

Термы сульфатного типа распространены среди эфузивов и эфузивно-осадочных пород. Они отличаются от гидрокарбонатно-натриевых вод большей минерализацией — от 0,05 до 0,4%. Наибольшей соленостью обладают Аяккалкан и Айнабулак, что объясняется влиянием осадочных пород, которые на своем пути встречают подземные воды. Для термальных источников характерно удивительное постоянство минерализации и химического состава вод во времени. Во всяком случае, за 20—30 лет они совершенно не изменились.

Воды термальных источников Северного Тянь-Шаня не содержат свободного углекислого газа. Анализы спонтанных и растворенных газов показали, что они относятся к категории азотных струй и имеют повышенное содержание гелия.

Характерными признаками термальных источников северных цепей Тянь-Шаня являются слабая минерализация (за исключением Аяккалканских и Айнабулакских источников), низкие концентрации ряда рассеянных элементов и высокий процент гелия в составе спонтанных газов. Эти особенности резко отличают рассматриваемые термы от горячих ключей Камчатки.

Наряду с термальными водами в горных и предгорных районах были опробованы холодные источники. Для них характерны низкая минерализация (0,0090—0,046%) и преобладание в ионном составе вод HCO_3^- и Na^+ . По соотношению главнейших ионов они относятся к содовому типу, за исключением двух источников. Формирование этих вод происходит при участии гранитоидов и среди эфузивно-осадочных образований.

Воды озерно-аллювиальных отложений Прииртышья характеризуются исключительной пестротой химического состава и степени минерализации. Они преимущественно со-

солоноватые. Грунтовые воды, вскрываемые колодцами и скважинами в бассейнах крупных озер Жалаулы и Кызыл-как, в основном гидрокарбонатно-натриевые, но в пределах этих бессточных впадин распространены также воды сульфатного типа.

Грунтовые воды по правобережью Иртыша являются главным образом сульфатными. Нами были отобраны пробы вод из источников, приуроченных к содовым озерам; они в большинстве оказались пресными и солоноватыми.

С 1953 по 1955 г. проводилось гидрохимическое изучение вод источников соляного месторождения Чуль-Адыр в Кегенской межгорной впадине Тянь-Шаня [28, 288, 289]. Соленосная свита этого месторождения, охарактеризованного А. И. Дзенс-Литовским и др. [151, 152], представлена галитом и тенардитом. Последний встречается в виде пластообразных линз максимальной мощностью 2,8 м.

Источники приурочены к склонам отдельных саев (ловков) на всем протяжении соляных залежей (20—25 км). Среднегодовая температура большинства из этих источников колеблется в сравнительно узких пределах (5—7°), среднегодовые дебиты — 1—2 л/мин. Только источники 18 и 35 являются более крупными (табл. 10).

Таблица 10

Среднегодовой дебит и среднегодовая температура вод источников месторождения Чуль-Адыр

Источник	Дебит, л/мин	Температура, °С	Источник	Дебит, л/мин	Температура, °С
1	4,7	4,5	35	45	5,0
4	8,2	5,2	38	2,3	5,3
8	1,9	5,8	48	3,3	3,9
10	1,3	4,8	53	7,4	6,0
16	2,1	6,8	54	6,2	6,0
18	25	7,3	56	3,8	6,8
24	2,8	7,5	72	4,9	6,1
28	3,9	5,1	75	2,1	6,1

Ежемесячные наблюдения 1953—1954 гг. показали, что большая часть источников месторождения характеризуется сравнительно устойчивым термическим режимом. Амплитуда температурных колебаний в годичном цикле в среднем не превышает 2—3°. Напротив, дебит источников сильно колебался в зависимости от количества атмосферных осадков. Например, дебит источника 35 увеличился с 34 (сентябрь 1953 г.) до 117 л/мин (середина 1954 г.) [289]. Лишь у некоторых источников (10 и 16) расход воды остается без заметных изменений во времени.

Из 59 изученных источников только шесть оказались солоноватыми ($\Sigma_{\text{сол}} = 0,30—0,68\%$). Пресноводных обнаружено не было. Минерализация остальных вод в августе 1953 г. составляла от 1,93 до 12,82% [28]. Подземные воды соляного месторождения все без исключения относятся к сульфатному типу, что обусловлено выщелачиванием тенардит-галитовых отложений.

Глава II

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЕЙШИХ ИОНОВ В ИЛОВЫХ РАСТВОРАХ ОЗЕР

В круговороте природных вод большая роль принадлежит водам, заключенным в почвах, илах и горных породах. Среди них иловые растворы (жидкая фаза илов) являются важной первичной формой, в которой вода захватывается из гидросферы и поступает в осадочные породы, и средой, где протекают различные физико-химические и биохимические процессы и происходит осадкообразование.

Важность изучения иловых растворов для выяснения происхождения подземных вод отмечали В. И. Вернадский [87] и А. Д. Архангельский [10] еще в 30-е годы. Об этом же писал А. Н. Бунеев [68]. С тех пор, особенно за последние 10–15 лет, сотрудниками Института океанологии АН СССР под руководством С. В. Бруевича [58–61, 394, 395, 440] выполнен ряд крупных исследований.

По пресноводным иловым растворам известны работы А. Д. Пельша [335, 336], показывающие обогащение жидкой фазы верхнего слоя ила солями.

Детальное изучение иловых вод пресноводных озер по отдельным сезонам было начато С. В. Бруевичем и др. [62] на примере Бисерова озера (Московская область). Они впервые показали существование химического обмена различных элементов между водными массами и донными отложениями. В этом направлении наблюдения проводил и Н. И. Семенович [384].

Некоторые данные по солевому составу иловых вод р. Клязьмы и по галогенам в иловых водах пресных водоемов содержатся в работах Л. С. Селиванова [379, 383].

Заслуживают внимания данные К. К. Вотинцева [110, 111] о распределении биогенных элементов и органического вещества в иловых растворах оз. Байкал. Им освещены и вопросы динамики биогенных элементов в водах донных отложений.

Имеются отдельные анализы на содержание главнейших ионов иловых вод оз. Севан [227] и двух озер на Карельском перешейке [191].

Намного меньше сведений об иловых растворах соляных озер. Первые исследования в этой области проведены С. А. Щукаревым с сотрудниками [448–450] в 30-е годы; они дают общее представление о поведении некоторых ингредиентов в жидкой фазе соленоводных осадков. Ими рассмотрены придонные иловые растворы, так же как и в случае пресноводных иловых растворов, изученных другими авторами. Только в одной работе [448] содержится небольшой материал по вертикальному распределению хлора в иловых рассолах.

Говоря о соленоводных иловых растворах, необходимо упомянуть об исследованиях М. И. Равича [361, 362] и Н. В. Веселовского [90, 91]. Они проводились в связи с изучением солевого состава водорасторимой части лечебной грязи и представляют определенный геохимический интерес.

В 1961 г. были опубликованы результаты изучения вертикального распределения хлора, брома и суммы солей в иловых растворах двух перекопских соляных озер (Старое и Красное), полученные по четырем колонкам глубиной от 1 до 2 м [264].

Озерные иловые растворы (особенно соленоводные) привлекали внимание исследователей в меньшей степени, чем воды, пропитывающие осадки морей и океанов. Между тем сравнительное изучение иловых растворов водоемов разных физико-географических типов весьма существенно, тем более что процессы диагенеза в континентальных и морских осадках нередко протекают по-разному.

Н. М. Страхов [399] неоднократно указывал на актуальность исследований процессов осадкообразования в континентальных водоемах.

П. А. Крюков [229–231], которому принадлежит основная заслуга в изучении вод, пропитывающих горные породы, пишет, что «иловые растворы океанических грунтов, конечно, представляют большой интерес. Однако их история обособлена от истории вод суши и не в них следует искать, как это иногда делается, аналогов подземных вод. Ввиду этого желательно расширение исследований иловых растворов в более разнообразных по характеру водоемах, на примере которых могут быть изучены начальные этапы формирования подземных вод» [230].

По мнению С. А. Щукарева, автора коллоидно-химической теории соляных озер [451], «грязевой раствор и его взаимодействие с коллоидными частицами представляют собой, может быть, самую интересную с физико-химической

точки зрения проблему, возникающую при изучении иловой грязи» [450]. В другом сообщении [448] он отмечал, что один физико-химический анализ солевых равновесий в рапе недостаточен для полного изучения озер. Необходим целый ряд исследований, причем одним из важнейших направлений является изучение илового раствора и процессов, идущих в нем, а также и самого озерного осадка.

Для изучения химического состава иловых растворов были выбраны соляные озера Центрального Казахстана. Минерализация озер Селетытениз и Б. Тенгиз близка к средней солености морской воды. В качестве примера сильно минерализованных водоемов изучены озера Жалаулы и Калибек. Бурение донных отложений производилось также на озерах М. Тенгиз, Алаколь, Кулундинское, Сейтень и Маралды (табл. 11, 12).

Таблица 11
Общие сведения о соляных озерах

Озеро	Площадь, кв. км	Максимальная глубина, м	$\Sigma_{\text{сол.}}$, %	Химический тип озера
Селетытениз	620	1,5	3,1—3,4	Сульфатный
Б. Тенгиз	900	3,2	3,7—4,0	»
М. Тенгиз	150	2,3	13,1—13,2	»
Алаколь	2600	52,0	0,65—0,90	»
Кулундинское	600	3,7	4,30	»
Маралды	—	2,0	25,0	»
Жалаулы	156	3,5	23,3—24,2	»
Калибек	110	1,1	23,4—24,1	Хлоридный
Сейтень	—	3,5	14,6	Карбонатный

Примечание. Данные о глубинах и общей минерализации относятся к летнему периоду 1960—1965 гг.

Осадки, из которых были выделены растворы, частично охарактеризованы по содержанию органического углерода и пелитовой фракции (<0,01 мм)*.

Перейдем к рассмотрению полученных нами данных по распределению отдельных элементов в водах изученных осадков. На схематических картах (рис. 6 и 7) озер Селетытениз, Тенгиз и Жалаулы указаны места бурения донных отложений и взятия дночерпательных проб.

Кальций и магний в иловых растворах. Распределение кальция (как и других главнейших ионов) между рапой и иловым раствором изучено на примере пяти соляных бассейнов. Пробы для выделения жидкой фазы из осадков отбирали в различных частях озер, в 2—10 км от берега.

* Органический углерод определяли методом «мокрого» сжигания [15], пелитовую фракцию — методом пипетки [202].

Характеристика осадков озер Казахстана

Озеро, дата и № колонки	Глубина озера, см	Слой ила, см	$C_{\text{орг.}}$, %	Фракция < 0,01 м.м., %	Описание колонки
1	2	3	4	5	6
С о л я н ы е о з е р а					
Селетытениз, август 1959 г., 50	150	0—10 20—30 50—60	1,7 1,2 1,6	21,9 20,0 —	Ил темно-серый, с примесью алеврита
Селетытениз, август 1959 г., 53	160	0—10 20—30 50—60 70—80	2,0 1,8 1,8 1,7	22,7 — 21,2 23,5	То же, что и в колонке 50
Селетытениз, август 1963 г., 165	200	0—15 20—35 40—55 65—80 85—100	1,8 — 0,91 1,0 —	30,4 — 35,3 36,0 —	Ил темно-серый, глинистый Со слоя 40—55 см и до конца ил серый
Селетытениз, август 1963 г., 170	250	0—15 15—30 30—45 45—60 60—75 75—90	1,1 — 1,2 — 1,0 0,85	38,2 — 39,0 41,2 35,3 —	Ил темно-серый, глинистый до глубины 30—45 см, затем серый
Селетытениз, август 1963 г., 174	180	0—15 15—30 35—50 55—70	0,94 — — 1,0	28,0 25,5 25,7 27,3	Ил темно-серый, с примесью алеврита по всей колонке
Селетытениз, август 1963 г., 175	200	0—15 15—30 35—50 55—70 75—90	1,5 0,42 — 0,75 —	39,5 — — — —	Ил темно-серый, глинистый Со слоя 50—70 см ил серый
Б. Тенгиз, июль 1958 г., 15	250	0—10 10—20 20—30 50—60	1,2 0,80 — 0,70	25,1 20,5 30,1 —	Ил темно-серый, с примесью мелкого песка (колонка целиком)
Б. Тенгиз, июль 1958 г., 18	270	0—10 10—20 20—30 50—60	1,0 — 1,3 0,90	40,7 — 42,1 39,2	Ил темно-серый, глинистый Ил серый То же

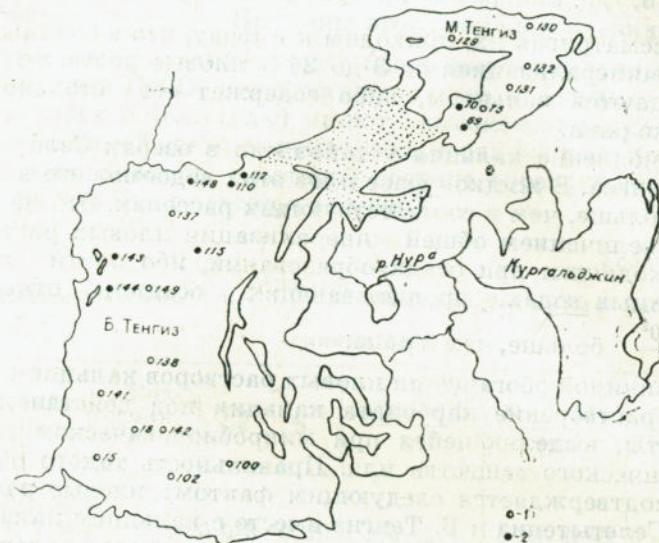
Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6
Б. Тенгиз, август 1959 г., 100	200	0—10 20—30 50—60 90—100	1,7 1,1 0,89 1,8	42,0 40,1 39,1 43,0	Ил темно-серый То же Ил серый То же
Б. Тенгиз, август 1959 г., 102	250	0—10 20—30 50—60	1,1 0,75 0,77	40,2 — 41,0	Ил темно-серый, То же Ил серый
Б. Тенгиз, август 1962 г., 137	260	15—30 30—45 45—60 65—80 80—100	0,89 — 0,75 0,61 —	33,2 28,1 30,2 * 25,9	Ил мелкоалевритовый То же, темно-серый То же, серый * *
Б. Тенгиз, август 1962 г., 138	350	0—15 15—30 30—45 45—60 60—80 80—100 100—110	2,0 — 1,3 1,6 — — 1,4	49,1 — 48,9 45,1 — — 39,8	Ил темно-серый, глинистый Ил серый, глинистый То же * * * *
Б. Тенгиз, август 1962 г., 141	330	0—15 15—30 35—50 55—70 70—85 85—100	1,2 — — 1,0 — —	32,2 — — 38,1 — 40,0	Ил темно-серый, глинистый Ил серый То же * * *
Б. Тенгиз, август 1962 г., 142	350	0—15 15—30 35—50 55—70 70—85 85—95	1,1 0,88 0,91 — 0,47 —	41,1 — — 45,1 39,2 —	Ил темно-серый, глинистый (колонка целиком) То же * * *
Б. Тенгиз, август 1962 г., 149	350	0—15 15—30 30—45 55—70 80—95	0,85 — 1,2 — 1,0	48,3 — 42,2 — 40,3	Ил темно-серый, глинистый Ил серый, глинистый То же * *
М. Тенгиз, август 1962 г., 129	120	0—15 20—35 40—55 60—75 85—100	1,2 — 1,0 — 0,85	35,9 — 30,8 — 32,5	Ил темно-серый С горизонта 60—75 см и л серый, глинистый То же *

1	2	3	4	5	6
М. Тенгиз, август 1962 г., 130	120	0—15 20—35 40—55 60—75 80—95 95—100	1,1 — 0,92 — 0,67 —	40,2 — 39,1 — 35,6 —	Ил глинистый, черный Ил темно-серый Ил серый То же * *
М. Тенгиз, август 1962 г., 131	125	0—20 20—40 40—60 60—80 80—95 95—110	0,54 — 0,85 1,0 — 0,95	32,7 — 40,3 39,1 — 35,2	Ил черный Ил темно-серый Ил серый То же * *
М. Тенгиз, август 1962 г., 132	125	0—20 20—40 40—60 60—80 80—95 95—110	0,99 1,0 — 0,97 — —	34,0 — — 39,1 — —	Ил черный Ил темно-серый Ил серый То же * *
Кулундинское, западный берег, июль 1965 г., 185	350	0—20 20—25 30—35 40—45 55—60	1,0 — — — —	25,1 — 20,5 27,1 22,3	Ил мелкоалевритовый, серый То же * * *
Жалаулы, август 1959 г., 153	250	0—20 20—40 40—60 60—80	0,73 — — 0,60	35,3 — — 30,1	Ил темно-серый, с примесью алеврита и кристаллов NaCl и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ по всей колонке
Жалаулы, август 1959 г., 154	310	0—20 20—40 40—60 60—80	— 0,35 — 0,50	30,5 25,6 — 29,1	Ил темно-серый, с примесью алеврита по всей колонке *
Жалаулы, август 1959 г., 155	300	0—20 20—40 40—60 60—80	0,75 — — 0,91	35,2 — — 26,9	То же, что и в колонке 154 * * *
Сейтень, середина, август 1963 г., 150	350	0—20 20—40 40—60 60—80	— — — —	30,1 — — —	Ил темно-серый То же * *
Маралды, западный берег, июль 1959 г., 61	200	0—10 20—30 40—60 50—60	2,1 1,9 — 2,0	25,1 — — —	Ил черный, с примесью кристаллов NaCl , книзу более светлый

Окончание таблицы 12

1	2	3	4	5	6
Пресноводные озера					
Балхаш, западный берег, июль 1965 г., 211	1100	0—5	2,5	25,1	Ил серый, с при- месью мелкого пес- ка по всей колонке To же
		10—15	—	—	»
		20—25	—	—	»
		25—30	1,7	22,5	»
		40—45	—	—	»
		45—50	1,5	27,3	»
		55—60	—	—	»
Боровое, Голубой залив, июль 1963 г., 217	250	0—50	—	—	Сапропель коричне- вой
		50—100	—	—	To же
		100—150	—	—	»
		150—200	—	—	»
		200—250	—	—	»
Карасье, середина, июль 1963 г., 231	80	100—150	—	—	Сапропель коричне- вой по всей колонке
		150—200	—	—	»
		250—300	—	—	»
		300—350	—	—	»
Сасыкколь, август 1965 г., 198	300	20—25	5,1	39,0	Ил серый, глинистый To же
		35—40	—	—	»
		55—60	—	—	»
		70—75	—	—	»
		85—90	—	—	Ил темно-серый
		95—100	—	—	To же
Кургальджин, залив Султанкельды, июль 1961 г., 75	250	0—10	2,0	35,1	Ил серый, глинистый по всей колонке To же
		10—20	—	—	»
		20—30	1,8	37,1	»
		30—40	1,3	29,5	»
		40—50	—	35,2	»
Кургальджин, залив Султанкельды, июль 1962 г., 112	200	0—20	2,0	36,4	Ил серый, глинистый To же
		20—40	—	—	»
		40—60	1,9	37,1	»
Щучье, северо-за- падный берег, июль 1963 г., 249	250	0—50	—	—	Сапропель серый To же
		50—100	—	—	»
		100—150	—	—	»
		150—200	—	—	»
Щучье, северный берег, июль 1964 г., 437	200	0—50	—	39,5	Ил светло-серый, глинистый по всей колонке To же
		50—100	2,0	—	»
		100—150	2,7	40,1	»
		150—200	—	—	»
		200—250	2,5	35,3	»
		250—300	—	—	»



Полученные данные (Приложения 2 и 3) сведены в таблицу 13, где для сравнения приведено отношение $\frac{\text{HCO}_3^- \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$.

Рассматривая их, приходим к выводу, что в соляных озерах с минерализацией от 3 до 24% иловые растворы либо обогащаются кальцием, либо содержат его столько же, сколько рапа.

Накопление кальция установлено в озерах Селетынез и Б. Тенгиз. В жидкой фазе илов этих водоемов его в 1,5—3 раза больше, чем в соответствующих рассолах. Это не связано с увеличением общей минерализации иловых растворов, происходящим при осадкообразовании, ибо почти во всех изученных водах, пропитывающих осадки, отношение $\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$ больше, чем в рапе.

Причиной обогащения иловых растворов кальцием может быть растворение карбоната кальция под действием углекислоты, выделяющейся при микробиологическом распаде органического вещества ила. Правильность такого объяснения подтверждается следующим фактом: иловые растворы озер Селетынез и Б. Тенгиз вместе с кальцием накапливают ионы HCO_3^- ; абсолютное и относительное содержания его в иловых растворах превышают таковые для рапы соответствующих водоемов.

Таким образом, одновременное обогащение иловых рассолов ионами Ca^{2+} и HCO_3^- свидетельствует о справедливости высказывания А. Д. Архангельского [9] относительно повышения щелочности иловой воды в результате растворения CaCO_3 . Эта точка зрения, широко распространенная среди специалистов, изучающих современные осадки, в последнее время встречает возражения.

По мнению О. В. Шишкиной [439, 442], повышение содержания щелочного резерва в морских иловых водах является следствием сульфатредукции, сопровождаемой выделением ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} . Последние, в свою очередь, снижают концентрацию Ca^{2+} в результате выделения его в осадок в виде карбоната. Однако в озерах повышение карбонатной щелочности сопровождается ростом концентрации кальция (см. табл. 13).

В пользу вывода о том, что распределение кальция в иловых растворах контролируется процессом растворения CaCO_3 , всегда присутствующего в иловых отложениях, говорит и такое сравнение. В отличие от озер Селетынез и Б. Тенгиз в иловых рассолах озер Жалаулы, Калибек, Экибастуз и М. Тенгиз накопление кальция не наблюдается. В данном случае озерная рапа и вода, заключенные в илах, содержат одинаковые количества кальция по отношению к

общей минерализации. Характерно, что иловые растворы не отличаются от водных масс соответствующих водоемов и по величине $\frac{\text{HCO}_3^- \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$. Причины этого явления очевидны, если принять во внимание менее благоприятные условия для растворения CaCO_3 в осадках этих озер. Последние (особенно Калибек и Жалаулы) имеют высокоминерализованную рапу, и в такой среде, конечно, подавлена жизнедеятельность живых организмов, с которой связано образование CO_2 , переводящего Ca из осадка в раствор.

Таблица 13
Распределение Ca^{2+} и $\frac{\text{HCO}_3^- \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$ между рапой и иловым раствором соляных озер

Озеро, $\Sigma_{\text{сол.}}$ %	Жид- кая фаза*	Ca^{2+} , %	$\frac{\text{HCO}_3^- \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$	Сопр. в илах, %
Селетынез, 3,04— —3,40	1 (3)	0,013—0,016	2,4—2,8	0,83—0,92	0,41—1,8
	2 (10)	0,022—0,050	6,6—9,4	1,0—2,4	
Б. Тенгиз, 3,72—5,40	1 (6)	0,017—0,030	1,0—2,3	0,85—1,2	0,92—1,7
	2 (8)	0,029—0,060	2,3—8,2	1,2—3,2	
М. Тенгиз, 13,1—13,2	1 (2)	0,026—0,035	0,81—1,2	0,47—0,61	1,6—2,0
	2 (3)	0,035—0,047	1,0—1,1	0,55—0,65	
Жалаулы, 23,3—24,2	1 (3)	0,047—0,052	0,20—0,22	0,33—0,38	0,40—1,6
	2 (8)	0,043—0,051	0,14—0,22	0,34—0,39	
Калибек, 22,4—24,1	1 (2)	0,28—0,30	0,14—0,30	1,9—2,2	0,77—1,3
	2 (3)	0,25—0,31	0,27—0,39	1,8—2,0	

* 1 — рапа озера, 2 — иловый раствор; в скобках указано количество проб (то же самое в табл. 14—17).

Концентрация кальция увеличивается в некоторых иловых водах дальневосточных морей [438]. Это связывают с переходом кальция в иловую воду из алюмосиликатов при их подводном разложении. Возможно, что данный процесс имеет место в донных отложениях морей, но там он, вероятно, протекает очень медленно и в небольших масштабах. Во всяком случае, в отложениях континентальных водоемов нам не приходилось сталкиваться с ним. В морских иловых водах верхних горизонтов вряд ли имеют значение процессы выветривания алюмосиликатов, привнесенных в море с суши.

Рисунок 8 иллюстрирует распределение относительного содержания ионов $\text{Ca}^{2+} \cdot 10^2$ в иловых растворах с глубиной. Как видно из графика, только самые верхние слои осадков отличаются более высоким отношением $\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$ (оз. Селетынен). Во всех остальных случаях концентрация кальция по отношению к хлору со временем не претерпевает заметного изменения, в то время как относительное содержание ионов HCO_3^- с глубиной чаще всего понижается. Видимо, не только в придонных слоях, но и в вертикальном разрезе осадков характер распределения кальция не всегда связан с величиной щелочности.

Соображения относительно распределения кальция в иловой толще основываются не только на результатах изучения маломощных отложений (до 1 м). Отсутствие стратификации подтверждается данными по морским иловым водам. Так, в Северном Ледовитом океане и Баренцевом море, судя по табличным материалам работы [413], отмечаются лишь небольшие колебания концентрации кальция по вертикали

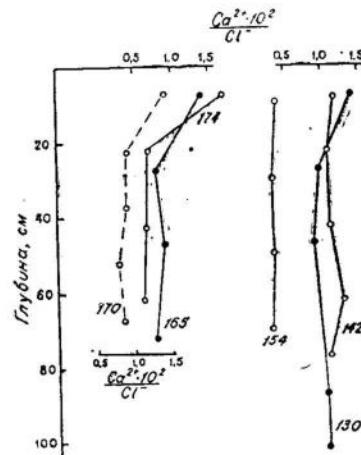


Рис. 8. Вертикальное распределение $\frac{\text{Ca}^{2+} \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$ в иловых растворах соляных озер. 165—174—Селетынен, 130, 142—Б. Тенгиз, 154—Жалаулы.

в колонках длиной до 2,2—2,8 м. В подавляющем большинстве скважин, пробуренных в дальневосточных морях, содержание его в иловых водах совершенно не изменяется со временем. Аналогичная закономерность установлена для всех иловых вод Тихого океана [438].

Таким образом, результаты изучения иловых растворов озер и морей позволяют сказать, что при уплотнении осадков в их жидкой фазе кальций в общем следует за ходом вертикального распределения общей минерализации, а процессы раннего диагенеза на поведение кальция существенно не влияют.

По данным [439], в осадочных отложениях Охотского и Берингова морей содержание кальция остается постоянным, если они бедны органическим материалом. В других случаях иловые воды с глубиной обедняются кальцием вследствие выделения CaCO_3 . Не ставя под сомнение эти данные, мы все

же не склонны рассматривать их как проявление общих закономерностей миграции кальция в иловых растворах. В самом деле, активность биохимических процессов (с чем связывается распределение ионов Ca^{2+} в иловых растворах) по мере углубления в толщу ила обычно затухает. Кроме того, известно немало других фактов об отсутствии какой-либо связи между характером вертикального распределения кальция в иловых растворах и обогащенностью осадков органическим веществом. Мы имеем в виду данные по озерам [279] и результаты, полученные в северных морях [413]. Наконец, в нескольких колонках, приведенных в работе [439], нет никакого понижения отношения $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Cl}^-}$ в жидкой фазе осадков, несмотря на то, что последние сравнительно богаты органикой и пелитовой фракцией.

Иными словами, вертикальное распределение кальция в иловых растворах, видимо, не всегда связано с биохимическими процессами и увеличением щелочности. Для того чтобы убедиться в этом, приведем данные по Черному морю [442]. Во всех 13 колонках (большая часть которых имеет длину 7—8 м) относительное содержание ионов SO_4^{2-} в иловых водах по вертикали резко понижается, т. е. интенсивность процесса восстановления сульфатов с глубиной как будто возрастает. В этом О. В. Шишкина усматривает причину повышения щелочного резерва и рН. Увеличение щелочности, с ее точки зрения, должно приводить к выделению кальция из раствора. Между тем, как правило, иловые воды с глубиной не теряют кальций, а, наоборот, обогащаются им. На многих станциях глубинные иловые воды содержат его в 5—10 раз больше, чем растворы верхних горизонтов.

Нам представляется не совсем ясным и объяснение причин превращения иловых вод морского типа в хлор-кальциевые воды в нижних слоях осадков Черного моря. Повышение концентрации кальция в осадках этого моря в работе [442] объясняется катионным обменом между натрием иловой воды и кальцием поглощенного комплекса. Но в морских осадках, в том числе и осадках Черного моря, в составе обменных оснований преобладают не кальций, а натрий и магний. По определениям авторов [411], осадки Черного моря содержат 14,8—51 % Na^+ (в среднем 35,6 %) и до 32 % Ca^{2+} (в среднем 6,3 % от суммы обменных катионов). Следовательно, в данном случае не может быть и речи о выделении ионов кальция из осадка обменно-адсорбционным путем. В донных отложениях других морей [411, 438] этот процесс тоже не проявляется, и кальций распределяется в иловых водах так же, как сумма солей и хлор.

Поведение магния в процессе осадконакопления выясняется на примере водоемов, иловые растворы которых изучены на содержание кальция и других основных компонентов (табл. 14).

Таблица 14

Распределение Mg^{2+} между рапой и иловым раствором соляных озер

Озеро	Жидкая фаза	Mg^{2+} , %	$Mg^{2+} \cdot 10^2$
			Cl^{-}
Селетынез	1 (3)	0,13—0,15	8,3—9,0
	2 (10)	0,16—0,21	8,2—9,7
Б. Тенгиз	1 (6)	0,16—0,28	9,5—12
	2 (8)	0,23—0,46	10—14
М. Тенгиз	1 (2)	0,58—0,67	10—12
	2 (3)	0,77—0,88	11—12
Жалаулы	1 (3)	0,91—0,96	6,6—6,7
	2 (8)	0,73—0,91	6,2—7,1
Калибек	1 (2)	0,90—0,99	6,5—6,7
	2 (3)	1,0—1,0	6,7—7,4

Во всех изученных иловых растворах магний не накапливается. Небольшое повышение его концентрации в озерах Селетынез, Б. Тенгиз и М. Тенгиз связано с различием в минерализации двух жидких фаз, поскольку иловые и озерные рассолы имеют практически одинаковое отношение магния к хлору. Это значит, что магний не выделяется из осадка в условиях донных отложений водоемов. Он распределяется в системе рапа — иловый раствор в соответствии с характером распределения в ней общей минерализации. В этом заключается специфика геохимии магния в седиментационных процессах и отличие его от кальция, накапливающегося в иловых растворах.

Исходя из результатов изучения распределения магния и хлора в водах, отжатых из осадков верхних горизонтов, можно было ожидать идентичный ход кривых вертикального распределения этих ионов в озерных осадках. Действительно, фактический материал, собранный в пяти озерах (Селетынез, Б. Тенгиз, М. Тенгиз, Жалаулы и Маралды), дает основание заключить, что характер распределения магния в иловой толще определяется динамикой общей минерализации иловых растворов во времени (Приложение 3). В тех водоемах, где отмечен рост концентрации хлора с глубиной, увеличивается и содержание магния. Примером служат колонки, относящиеся к озерам Селетынез и Тенгиз (рис. 9).

В донных отложениях озер Жалаулы и Маралды установлен обратный ход изменения солености жидкой фазы осадка. В соответствии с этим в нижних слоях магния меньше, чем в придонных.

Ниже будет показано, что содержание хлора в иловых растворах является индикатором солености древних водоемов, а магний ведет себя так же, как и хлор. Поэтому распределение магния в погребенных водах дает некоторое представление об истории изменений гидрохимического режима бассейнов седиментации.

В иловых водах дальневосточных морей, а также в Тихом океане, судя по табличным данным [438, 439], концентрация магния практически не изменяется до 2—3 м в глубину. Только в самых нижних горизонтах (4—5 м) можно обнаружить едва заметное ее уменьшение (на 5—10% от исходной величины), и то не во всех колонках. Содержание хлора по профилю в этих иловых водах остается постоянным.

В Черном море минерализация жидкой фазы донных отложений уменьшается книзу. В этом же направлении понижаются концентрации отдельных ионов, в том числе и магния. Правда, в некоторых колонках отношение магния к хлору несколько изменяется, но это заметно лишь при сопоставлении иловых вод верхних и нижних горизонтов (5—9 м).

В иловых растворах Северного Ледовитого океана и Баренцева моря диагенетические процессы также не влияют на распределение магния [413].

Таким образом, можно думать, что содержание магния в жидкой фазе осадков в какой-то мере отражает прежнюю соленость водоемов любого физико-географического типа [281, 303].

Калий и натрий в иловых растворах. Основные черты геохимии калия в зоне гипергенеза выяснены, имеются данные и по современным морским осадкам, причем изучена не только твердая фаза, но и иловые воды [411, 413, 438,

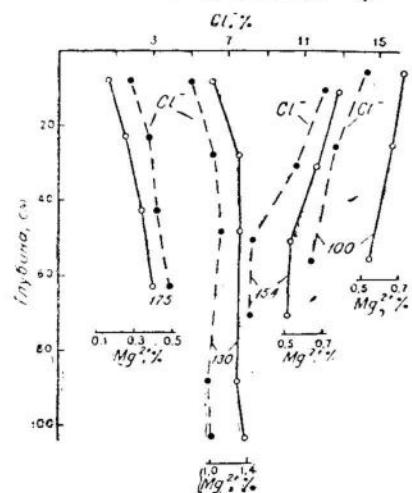


Рис. 9. Вертикальное распределение Mg^{2+} и Cl^- в иловых растворах соляных озер. 100 — Маралды, 130 — М. Тенгиз, 154 — Жалаулы, 175 — Селетынез.

439]. Однако многие вопросы, касающиеся поведения калия в процессе седиментации и диагенеза осадка, не затронуты. Сведений об озерах еще меньше, имеются лишь отдельные эпизодические определения калия в озерных иловых растворах [91, 310, 362, 450], поведение его в процессе осадконакопления в континентальных озерах не изучено.

Распределение калия между придонными водами и иловыми растворами, как и в случае рассеянных элементов, изучалось на примере ряда пресноводных и соленоводных озер. Получены данные, характеризующие его миграцию в иловых растворах различного возраста.

При разборе цифровых материалов (табл. 15) привлекают внимание следующие моменты. В озерах Селетынези, Б. Тенгиз и М. Тенгиз количество калия в иловых растворах в 1,5—2 раза превышает его концентрацию в озерных водах. Жидкая фаза осадков обогащена калием и по отношению к хлору.

Иначе ведет себя калий в мелких соляных озерах, а также в крупных самосадочных бассейнах. Здесь невозможно подметить различия между двумя жидкими фазами, они сходны и по абсолютным концентрациям, и по калий-хлорному отношению.

Известно, что в морских иловых водах калий ведет себя по-разному: в одних случаях он накапливается, а в других содержится в одинаковых количествах и в морских, и в иловых водах. Были попытки интерпретировать этот факт. Одни авторы [439] связывают указанное различие с гранулометрическим составом осадка. Другие [9] главную причину видят в разном содержании органического вещества в осадках, из которых отжимаются воды. В этой связи отметим, что распределение калия в иловых растворах озер не связано с литологической характеристикой осадков. В пробах, содержащих в основном алевриты, калия не меньше, чем в жидкой фазе глинистых илов, что было показано на примере озер Селетынези и Б. Тенгиз. Выяснялось влияние органического вещества ила на миграцию калия в иловых растворах. С этой целью были проанализированы воды, выделенные из илов пресного озера Кургальджин с различным содержанием органического вещества. Из полученных данных стало ясно, что при изменении в иле количества углерода от 0,54 до 2,0% обнаруживается определенная тенденция концентрации калия к росту в иловых растворах. Выделение калия из осадка в результате микробиологического разложения органического материала особенно заметно в водах, пропитывающих сапропели. Здесь абсолютное и относительное содержания калия в 1,5—2 раза превышают таковые в водах соответствующих озер.

Таблица 15

Распределение калия между водами и иловыми растворами озер (лето 1959—1963 гг.)

Озеро	Жид- кая фаза	$K^+ \cdot 10^{-2}$, %	Cl^- , %	$\frac{K^+ \cdot 10^2}{Cl^-}$
Пресные озера				
Кургальджин	1 (3)	0,014—0,017	0,074—0,076	1,9—2,0
	2 (7)	0,17—0,37	0,072—0,19	1,8—2,1
Жукей	1 (2)	0,26—0,30	0,050—0,053	5,2—5,6
	2 (3)	0,33—0,49	0,54—0,067	5,7—6,1
Щучье	1 (2)	0,031—0,040	0,0028—0,0020	17—20
	2 (3)	0,063—0,098	0,0025—0,0041	24—25
Боровое	1 (2)	0,023—0,030	0,00094—0,0010	24—30
	2 (2)	0,058—0,094	0,0010—0,0024	39—58
Б. Чебачье	1 (1)	0,10	0,074	13
	2 (2)	0,15—0,16	0,080—0,090	17—20
М. Чебачье	1 (2)	0,25—0,30	0,10—0,11	2,5—2,7
	2 (2)	0,34—0,35	0,10—0,12	2,8—3,5
Котырколь	1 (1)	0,28	0,0053	53
	2 (3)	0,32—0,33	0,0053—0,0055	58—64
Соляные озера				
Б. Тенгиз	1 (3)	0,94—0,96	1,6—2,0	0,45—0,50
	2 (11)	1,1—1,8	2,27—2,57	0,45—0,74
Селетынези	1 (3)	0,62—0,74	1,56—1,74	0,40—0,42
	2 (12)	0,88—1,3	1,76—2,58	0,45—0,64
М. Тенгиз	1 (2)	1,9—2,1	3,53—3,85	0,50—0,54
	2 (7)	2,6—3,0	4,84—5,04	0,56—0,62
Жалаулы	1 (3)	2,1—2,3	13,7—14,2	0,15—0,16
	2 (7)	2,9—2,6	12,0—13,7	0,16—0,19
Калибек	1 (2)	1,5	13,89	0,10
	2 (3)	1,5—1,8	13,5—15,3	0,10—0,12
Экибастуз	1 (2)	1,3—1,4	7,10—7,75	0,18—0,20
	2 (3)	1,2—1,5	6,70—8,10	0,18—0,19

Из данных таблицы 16 видно, что в изученных водоемах натрий не накапливается в иловых растворах по отношению к водам озер. Даже озера Селетытениз и Б. Тенгиз, где иловые рассолы относительно обогащены калием, не выделяются среди других водоемов. Видимо, биогенные процессы, влияющие на миграцию калия в жидкой фазе осадков верхних горизонтов, не играют никакой роли в случае натрия. Его поведение определяется в основном характером изменения солености растворов, пропитывающих илы.

Таблица 16
Распределение натрия между рапой и иловым раствором соляных озер

Озеро	Жидкая фаза	Na^+ , %	$\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-}$
Селетытениз	1 (3)	0,95—1,1	0,60—0,63
	2 (10)	0,89—1,3	0,51—0,60
Б. Тенгиз	1 (6)	1,1—1,6	0,56—0,72
	2 (8)	1,2—1,9	0,47—0,62
М. Тенгиз	1 (2)	3,7—3,9	0,67—0,68
	2 (3)	4,2—4,5	0,62—0,66
Жалаулы	1 (3)	7,8—7,9	0,55—0,57
	2 (8)	6,3—7,4	0,56—0,57
Калибек	1 (2)	7,0—7,8	0,50—0,52
	2 (3)	6,8—7,8	0,50—0,51

Натрий, как и другие щелочные и щелочноземельные металлы, находящиеся в составе алюмосиликатов, может выделяться при распаде последних. Но алюмосиликаты из-за исключительной устойчивости разлагаются чрезвычайно медленно. В силу этого трудно ожидать существенного влияния данного процесса на распределение химических элементов в жидкой фазе донных отложений, особенно при их небольшом возрасте. Некоторое количество натрия может поступать в иловый раствор в результате катионного обмена. Однако обменные процессы возможны лишь в случае значительных колебаний режима водоемов. В обычных же условиях иловый раствор и придонный ил находятся в равновесном состоянии. Поэтому, естественно, мы не наблюдаем поступления натрия из донных отложений или извлечения его из воды — в зависимости от характера обменной адсорбции.

В оз. Селетытениз концентрации щелочных элементов с глубиной увеличиваются. Напротив, иловые растворы

оз. Жалаулы со временем обедняются ими. Если учесть распределение хлора в жидкой фазе илов этих озер, можно утверждать, что натрий и калий в иловой толще следуют за ходом изменений минерализации воды, захороненной в осадках.

Судя по многочисленным наблюдениям [413, 438, 439], в иловых водах дальневосточных и северных морей, Тихого и Северного Ледовитого океанов натрий и калий с глубиной распределяются так же, как хлор и общая минерализация. Все это в достаточной степени убедительно говорит в пользу некоторой возможности изучения истории развития водоемов по содержанию в их погребенных водах натрия и калия.

Сульфаты и карбонаты в иловых растворах. Из анионов наиболее важная роль в метаморфизациии иловых растворов принадлежит SO_4^{2-} . Геохимическое поведение этих ионов в иловых водах детально изучено рядом авторов [411—413, 439, 442, 465]. Однако эти исследования относятся к современным осадкам морей и океанов. Имеются сведения также о распространении сульфатов в растворах, выделенных из горных пород. В этом направлении работы проводились в основном сотрудниками Гидрохимического института.

Поведение сульфатов в озерных отложениях (особенно в их жидкой фазе) изучено совершенно недостаточно. Данные [62, 383, 449, 450, 453] отрывочны и касаются лишь самых верхних слоев ила. Изменение концентрации сульфатов в захороненных рассолах со временем рассмотрены в наших работах [279, 304].

Хорошо известно отрицательное влияние солености воды на развитие сульфатредуцирующих бактерий [204, 317, 370]. Поэтому можно было бы предположить различное соотношение двух жидких фаз по содержанию ионов SO_4^{2-} в озерах разной степени минерализации. Однако в высокоминерализованных иловых растворах озер Жалаулы и Калибек (табл. 17) наблюдается то же, что и в озерах Селетытениз и Б. Тенгиз, где в отдельные годы соленость снижалась до 3,1 и 3,7%.

В изученных иловых рассолах содержание SO_4^{2-} по отношению к хлору нисколько не меньше, чем в озерных рассолах, а по абсолютным его количествам многие иловые растворы даже богаче рапы. Это относится и к донным отложениям озер Селетытениз и Б. Тенгиз, где мы наблюдали влияние биохимических процессов на распределение ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- в иловых водах. Только в отдельных пробах обнаружено меньшее содержание сульфатов.

По данным [450], сульфаты в толще ила оз. Саки не восстанавливаются и коэффициенты метаморфизациии илового раствора и озерной рапы практически равны. Известны даже

факты, свидетельствующие о накоплении сульфатов в жидкой фазе осадков [62], полученные при изучении влияния донных отложений на химический состав пресных водоемов. Не раз отмечалось отсутствие процесса превращения сульфатов в сульфиды в морских отложениях, бедных органикой.

Таблица 17

Распределение ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- между рапой и иловым раствором соляных озер (лето 1958—1962 гг.)

Озеро	Жидкая фаза	HCO_3^- , %	SO_4^{2-} , %	$\frac{\text{HCO}_3^- \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^2}{\text{Cl}^-}$
Селетынез	1 (3)	0,038—0,049	0,35—0,42	2,4—2,8	22—24
	2 (10)	0,14—0,20	0,36—0,60	6,6—9,4	21—26
Б. Тенгиз	1 (6)	0,020—0,058	0,74—0,99	1,0—2,3	36—40
	2 (8)	0,056—0,20	0,77—1,14	2,3—8,2	32—47
М. Тенгиз	1 (2)	0,044—0,069	2,7—3,0	0,81—1,2	47—55
	2 (3)	0,073—0,077	3,0—3,3	1,0—1,1	42—52
Жалаулы	1 (3)	0,030—0,032	1,0—1,10	0,20—0,22	7,4—8,1
	2 (8)	0,019—0,028	0,84—1,20	0,14—0,22	7,4—9,9
Калибек	1 (2)	0,019—0,044	0,24—0,30	0,14—0,30	1,8—2,1
	2 (3)	0,036—0,060	0,32—0,43	0,27—0,39	2,1—3,2
Экибастуз	1 (3)	0,035—0,044	0,57—0,63	0,48—0,62	7,8—8,5
	2 (3)	0,024—0,035	0,54—0,65	0,30—0,45	6,8—8,3

Все это можно было бы объяснить малым содержанием органического вещества в осадках. Восстановление сульфатов требует затраты значительного количества энергии, которую бактерии получают, окисляя органические вещества. Поэтому чем больше органики, тем интенсивнее идет, при прочих равных условиях, редукция сульфатов. Однако интенсивность этого процесса не всегда зависит от общего количества органического вещества. Определенное значение имеет и его состав, на что указывают данные по осадкам Средиземного [492] и Черного [327] морей.

Таким образом, остается согласиться с предположением о поступлении сульфатов в иловый раствор из осадка, так как мы не можем отрицать сульфатредукцию в иловых отложениях соляных водоемов. Нам кажется, что понижение концентрации ионов SO_4^{2-} , происходящее в той или иной мере в осадках, компенсируется за счет растворения гипса в условиях донных отложений водоемов. Только в результате участия дополнительного источника сульфатов могло быть накопление последних в иловых растворах относительно об-

щей минерализации. Как известно, гипс присутствует в ощущимых количествах во всех иловых отложениях водоемов. Например, в илах Сиваша находится в среднем 0,5—2% гипса [404].

При анализе данных о распределении кальция в иловых водах мы отмечали повышение концентрации ионов HCO_3^- , видимо, вследствие растворения CaCO_3 . Однако карбонаты кальция не являются единственным источником ионов HCO_3^- в отложениях водоемов. Величина щелочности связана с геохимической судьбой сульфатов, ибо, как хорошо известно, при восстановлении последних образуются HCO_3^- и сульфиды.

Обратная корреляция между ионами SO_4^{2-} и HCO_3^- наблюдалась в иловых водах ряда морей. В озерных иловых рассолах такую связь нам не удалось заметить (Приложение 3). В озерах Селетынез и Б. Тенгиз отношение $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ в иловых растворах, как правило, выше, чем в рапе (см. табл. 17), а относительные концентрации SO_4^{2-} в двух жидкых фазах в целом очень близки. Это говорит в пользу того, что распределение ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- в жидкой фазе современных осадков контролируется не одним процессом редукции сульфатов, оно зависит также от растворения CaCO_3 и, вероятно, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По мере углубления в толщу осадков отношение $\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$ в общем сохраняется. В некоторых случаях концентрация SO_4^{2-} с глубиной (оз. М. Тенгиз) понижается, а для ряда колонок, наоборот, характерна тенденция к ее увеличению. Однако подметить какую-либо зависимость распределения сульфатов от типа осадков не представляется возможным.

Обратная связь между содержаниями в иловых растворах сульфатов и бикарбонатов отсутствует и в вертикальном разрезе отложений. В большей части изученных нами иловых растворов относительная концентрация HCO_3^- с глубиной падает независимо от характера распределения сульфатионов. Только в озерах Жалаулы и Маралды погребенные рассолы несколько обогащаются с глубиной бикарбонатами, но это не является следствием усиления процесса сульфатредукции, так как содержание ионов SO_4^{2-} в их жидкой фазе по направлению в глубь осадков не уменьшается. Минерализация органического вещества (в том числе и деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий) в глубинных донных отложениях сильно задерживается, а нередко почти прекращается. Поэтому, казалось бы, в общем случае иловые растворы верхних горизонтов должны быть богаче SO_4^{2-} , чем растворы, пропитывающие осадки нижних слоев.

Вместо этого в иловых водах Черного, Охотского и Берингова морей [439, 442] замечено обратное явление — значительное понижение отношения $\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$ до больших глубин (5—6 м). Пока такие факты объяснению не поддаются. По наблюдениям ряда исследователей, количество органического вещества в осадках не определяет редукцию сульфатов. В то же время известны примеры, показывающие зависимость распределения в иловой толще сульфатов от содержания органического материала. Все это говорит о сложности и разнообразии процессов, регулирующих поведение сульфатов в донных отложениях современных водоемов, и необходимости дальнейшего их изучения.

Хлор в иловых растворах. В литературе имеется богатый фактический материал по геохимии хлора в процессе седиментации. Хорошо изучена его миграция в иловых водах северных, дальневосточных, Каспийского и Черного морей, а также в Тихом океане. Основные результаты в данной области достигнуты С. В. Бруевичем и его сотрудниками.

Намного меньше сведений о водах, пропитывающих озерные илы. Вертикальное распределение хлора изучалось только на нескольких соляных озерах Крыма [264, 448], оз. Горьком [329] и Сиваше [404].

Одной из важнейших задач исследования иловых растворов является стремление использовать их для определения солености древних водоемов. Идея восстановления физико-химических условий осадконакопления по распределению хлора в жидкой фазе осадка выдвинута С. В. Бруевичем [58—60, 63] при изучении иловых (грунтовых) растворов Каспийского моря. В последних отмечено изменение содержания хлорида по глубине монолита грунта в сторону как понижения, так и повышения, вызванное колебаниями солености придонных вод моря во время образования осадка.

Предложение С. В. Бруевича наиболее убедительно подтверждалось результатами изучения солености иловых вод Черного моря [59, 63]. Наблюдения показали, что на всех станциях глубинные грунтовые растворы опреснены по сравнению с придонными водами моря (рис. 10), хотя осадки, содержащие эти растворы, образовались около 20 тыс. лет назад. Следовательно, за это время не произошло диффузационного выравнивания концентрации растворов.

Этими исследованиями доказана правильность концепции А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова [14] о сильном опреснении Черного моря в новоэвксинскую fazu его развития.

В. Кулленберг [492] отмечал, что в Балтийском море минерализация иловых растворов в колонках с глубиной

уменьшается. Автор совершенно правильно связывает это с более низкой соленостью моря в прошлом, что позднее подтвердилось [127].

В других морях, широко сообщающихся с океаном, например дальневосточных и северных, геологическая история которых не связана с fazой опреснения или осолонения, никаких следов уменьшения или повышения концентрации хлора с глубиной в осадках не найдено [413, 439].

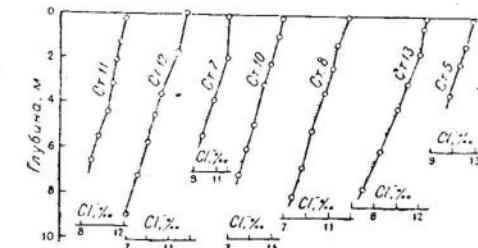


Рис. 10. Вертикальное распределение хлора в иловых растворах Черного моря (по [63]).

В поддержку метода диагностики солености бассейна осадкообразования по содержанию хлора в водах, пропитывающих донные отложения, высказываются Б. П. Жижченко [157], П. А. Крюков [230], Н. В. Тагеева [410] и др. Количество хлора, содержащегося в поровой воде глинистых осадков, Б. П. Жижченко считает надежным показателем солености водоема. Но это, по его мнению, справедливо лишь для осадков недавнего прошлого. В древних отложениях концентрация хлора может резко отличаться от содержания его в начальной иловой воде. С этим замечанием следует согласиться, особенно если глинистые осадки подвергаются действию очень высоких давлений (десятки тысяч кг/см²). Как показали экспериментальные исследования [230], в таких условиях отжатие растворов из пород приводит к понижению концентрации остающихся в осадочных породах растворов. В настоящее время многие исследователи [130, 224] признают наличие закрытых пор, сохраняющих воду бассейна, в котором образовался осадок.

Применимость метода С. В. Бруевича, как видно, не вызывает сомнений. Но имеется и ряд вопросов, еще не получивших разрешения. В литературе встречаются самые разноречивые высказывания относительно реальной роли процессов диффузии электролитов в иловых растворах.

П. А. Крюков [230] считает невозможным обнаружить диффузию в горных растворах. Для того чтобы показать преувеличение ее роли в уплотненных осадках, он совершен-

но правильно обращает внимание на сохранение во времени стратификации иловых растворов. Еще в 1948 г. П. Н. Палей [329] показал, что концентрация илового раствора в оз. Горьком Курганской области меняется от 75 г/л в верхнем слое до 2 г/л в нижнем слое и снова резко возрастает (до 25 г/л) в подстилающей глине. При этом мощность слоя ила составляет всего 2 м и отвечает возрасту озера 2500 лет. Можно привести и другие примеры, но мы их будем привлекать при разборе материалов наших наблюдений.

В. Кулленберг [492], определив коэффициент диффузии для морских осадков, полагает, что соленость иловых растворов под влиянием диффузии может быть изменена незначительно. Вслед за С. В. Бруевичем он пользовался иловыми растворами в палеогеографических целях.

По мнению же Микkelсона [498], хлор в осадках обладает большой скоростью диффузии, что делает невозможным определение солености древних водоемов на основании содержания хлора в иловых водах. Однако осадки, изученные этим автором, имели влажность около 34 %. Для столь сильно обводненных материалов, разумеется, диффузия могла играть существенную роль. В жидкой фазе глинистых осадков, подвергшихся значительному уплотнению, полностью исключить диффузационное выравнивание концентрации двух соприкасающихся растворов, видимо, нельзя. Но этот процесс идет очень медленно, и не всегда его можно обнаружить.

Вертикальную зональность размещения ионов, в том числе и хлора, в иловых водах некоторые исследователи [213, 219] пытаются связать с так называемым «фильтрационным эффектом» — задержкой и отставанием растворенного вещества от растворителя при просачивании растворов через тонкопористые горные породы. Однако П. А. Крюков [230] исключает возможность проявления указанного эффекта в иловых водах.

Как видно из изложенного, однозначного объяснения причин изменения концентрации иловых растворов в толще отложений водоемов нет.

Ниже приводятся данные по распределению хлора в иловых растворах водоемов континентального типа. Работа ставилась в основном с целью выяснить возможность использования содержания хлора в жидкой фазе ила в палеогидрохимических целях.

Сначала рассмотрим распределение хлора между озерными и иловыми водами.

В таблице 18 приводятся данные по соленоводным озерам. По соотношению концентраций двух жидких фаз последние могут быть разделены на три группы.

В первую группу включены мелкие озера, для которых характерны резкие колебания уровня в годичном цикле, особенно повышение общей минерализации вследствие интенсивного испарения воды за весенне-летний период. Однако из-за медленной диффузии солей эти сравнительно быстрые изменения не успевают отразиться на жидкой фазе осадка. Поэтому рапа таких водоемов содержит хлора больше или столько же, сколько и иловые растворы.

Таблица 18
Распределение хлора, %, между рапой и иловыми растворами соляных озер (лето 1959—1965 гг.)

Озеро	Рапа	Иловый раствор	Группа
Чушкалы	1,58 (1)	1,55—1,61 (2)	I
Бурлю	2,97 (1)	1,26—1,30 (4)	
Экибастуз	7,10—7,23 (3)	6,70—8,10 (3)	
Уялы	0,79 (1)	0,60—0,80 (3)	
Сейтень	4,50 (1)	4,54—4,56 (3)	
Шарбакты	3,66 (1)	3,15 (1)	
Муялды	5,22 (1)	4,65 (1)	
Калмакты	11,9 (1)	10,8 (1)	
Актайлак	12,8 (1)	12,8 (1)	
Кызылкак	15,3 (1)	15,2 (1)	
Калибек	13,9—14,9 (2)	13,5—15,3 (3)	II
Жалаулы	13,7—14,2 (3)	11,3—13,3 (8)	
Селетынез	1,56—1,74 (3)	1,74—2,28 (10)	
Б. Тенгиз	2,00—2,47 (6)	2,20—3,23 (8)	
Кулундинское	2,35—2,40 (2)	2,44—3,04 (4)	III
М. Тенгиз	5,45—5,76 (2)	6,36—7,31 (3)	

Однаковые концентрации хлора в рапе и жидкой фазе ила имеют также озера, выделяющие летом галит или близкие к состоянию насыщения хлористым натрием. Поскольку озера этой группы (Жалаулы, Кызылкак и Калибек) сохраняют высокую минерализацию в течение всего года, за исключением нескольких весенних месяцев, наблюдаемая картина вполне естественна.

Иначе распределяется хлор в озерах Селетынез, Тенгиз и Кулундинское. Здесь иловый раствор обладает большей соленостью, чем озерная рапа, и, таким образом, отражает максимальную минерализацию озера в течение года. Тенденцию ила к удержанию более соленой воды наблюдал С. В. Бруевич [60] при изучении грунтовых растворов Северного Каспия; минерализация придонных вод последнего испытывает значительные колебания сезонного характера.

Если же в годичном и многолетнем циклах не происходит заметных колебаний солености воды, то в таких водоемах не может быть разницы между концентрациями хлора в иловых и придонных водах.

Говоря об обогащении хлором иловых вод крупных озер, мы имеем в виду мелкодисперсные осадки. Воды же, пропитывающие песчано-алевритовые отложения, по содержанию хлора не отличаются от рапы.

В. Кулленберг [492] отмечал корреляцию между содержанием хлора в иловых водах и количеством органического вещества в осадках. Однако это, как мы и думали, не подтвердилось при сравнении вод, отжатых из илов и сапропелей.

Таблица 19

Распределение хлора между водами и иловыми растворами пресноводных озер (лето 1963—1965 гг.)

Озеро	Жидкая фаза*	Количество проб	Cl ⁻ , %		Тип осадка
			Пределы	Среднее	
Кургальджин	1	3	0,072—0,078	0,075	Ил
	2	9	0,091—0,38	0,17	»
Балхаш, западный берег	1	1	0,022	0,022	»
	2	6	0,023—0,027	0,025	»
Балхаш, восточный берег	1	1	0,087	0,087	»
	2	4	0,092—0,10	0,096	»
Жукей	1	1	0,058	0,058	»
	2	5	0,054—0,075	0,063	»
Боровое	1	4	(7,5—8,5)·10 ⁻⁴	8,1·10 ⁻⁴	Сапропель
	2	3	(8,0—17)·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	»
Щучье	1	3	(1,4—1,9)·10 ⁻³	1,5·10 ⁻³	»
	2	3	(2,1—3,5)·10 ⁻³	2,7·10 ⁻³	»
Котыркуль	1	1	5,2·10 ⁻³	5,2·10 ⁻³	»
	2	4	(5,2—5,3)·10 ⁻³	5,3·10 ⁻³	»

* 1 — вода озера, 2 — иловый раствор.

Как видно из таблицы 19, иловые растворы пресных озер летом обогащены хлором независимо от типа осадков. В этом состоит принципиальное отличие хлора от брома и йода, одним из источников накопления которых в иловых растворах является органическое вещество.

Известно, что в пресных озерах в результате их замерзания значительно увеличивается минерализация. Следовательно, соотношение общей минерализации иловых и озерных вод будет различным в разные времена года. Зимой

иловый раствор по содержанию хлора уступает придонной воде, а в летнее время, наоборот, имеет место обратная зависимость между двумя жидкими фазами, что и наблюдалось нами на пресноводных озерах.

В сильноминерализованных озерах наибольшая соленость отмечается к концу лета, а максимум минерализации иловых растворов относится к весеннему периоду. Это связано с тем, что сезонные колебания минерализации воды озер сказываются на придонном слое ила с некоторым запозданием [194]. Все это говорит о необходимости учета сезонных явлений при сравнении иловой воды с водой самого озера.

Теперь рассмотрим поведение хлора в иловых водах при гравитационном уплотнении осадков. В качестве объектов исследования были взяты водоемы, о геологической истории которых имеются наиболее полные сведения,— это озера Алаколь, Тенгиз и Селетынез с минерализацией, близкой к средней солености морской воды. Наряду с этим изучены иловые растворы озер Жалаулы, Сейтень (Прииртышье) и Кулундинское.

Озеро Алаколь (площадь 2600 кв. км, максимальная глубина 52 м) расположено в Балхаш-Алакольской впадине на юго-востоке Казахстана. Физико-химическая характеристика его дана в работах [41, 42, 388]. Относительно генезиса и истории этого водоема высказано несколько точек зрения [417], на которых не будем останавливаться. По мнению большинства исследователей, озера Алаколь и Балхаш в последниковое время представляли единый бассейн и раньше были менее минерализованы, чем в настоящее время.

Прямых данных о палеосолености озер Тенгиз и Селетынез не имеется. Однако, основываясь на некоторых сведениях, можно представить состояние этих водоемов в недалеком прошлом. Прежде всего мы имеем в виду многовековой ритм общей увлажненности материков. Как известно, климат первого тысячелетия нашей эры в северном полушарии был сухим и теплым. В эту эпоху, по А. В. Шнитникову [444], и происходило усыхание торфяников, уменьшение стока рек, понижение уровня озер, их усыхание и интенсивное отложение в них солей. С XI в. увлажненность постепенно увеличивалась и достигла максимума в XV в. Климат XVI—XIX вв. был более влажным, чем первая половина XX в. Есть, например, указание, что р. Нура раньше впадала не в оз. Тенгиз, а в р. Ишим. Оз. Тенгиз питалось только реками Кон и Куланутпес. По современному направлению в своей нижней части р. Нура течет, может быть, не более 1000 лет [223].

На различных участках оз. Алаколь пробурены четыре скважины, из них две глубиной до 2 м.

Данные по иловым растворам, приведенные на рисунке 11, свидетельствуют о непрерывном понижении концентрации хлора сверху вниз. На глубине 1,5—2 м она составляет 0,02—0,04% против 0,10—0,14% в верхних горизонтах иловых отложений. Это значит, что погребенные воды оз. Алаколь минерализованы приблизительно в такой же степени, что и западная, пресноводная часть оз. Балхаш (0,015—0,030% Cl).

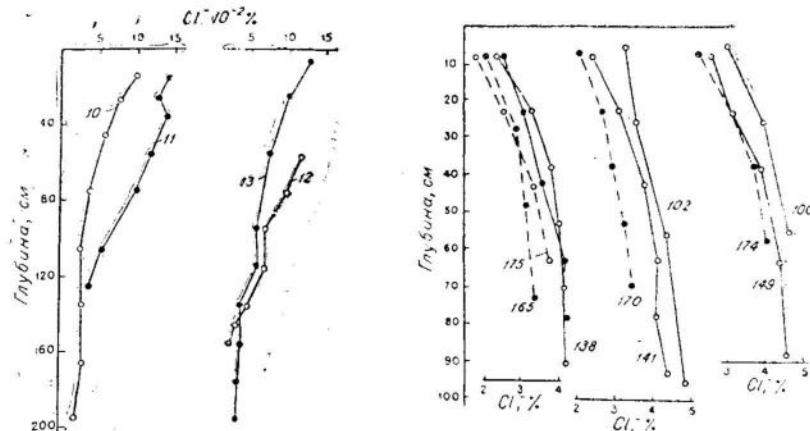


Рис. 11. Вертикальное распределение хлора в иловых растворах оз. Алаколь.

Рис. 12. Вертикальное распределение хлора в иловых растворах озер Селетытениз и Б. Тенгиз. 165—175—Селетытениз, 100—149—Б. Тенгиз.

В связи с разбиаемым вопросом представляет интерес следующее. Между озерами Балхаш и Алаколь находятся два пресных водоема — Сасыкколь и Кошкарколь (Уялы). Площадь первого более 700 кв. км, максимальная глубина 4,7 м (1962 г.); оз. Кошкарколь несколько меньше — площадь 120 кв. км, наибольшая глубина 5,8 м (1962 г.). На этих озерах, входивших в древний Балхашский бассейн, мы взяли по две длинных колонки (до 2,8 м в оз. Сасыкколь). Оказалось, что минерализация иловых вод этих озер с глубиной увеличивается (Приложение 4). Интересно, что в нижних слоях осадков содержится 0,025—0,050% хлора, т. е. столько же, сколько в иловых водах оз. Алаколь на глубине 2 м. Это подтверждает недавнюю связь Алаколя с лежащей от него на запад системой озер. К сожалению, нам не удалось получить иловые растворы из оз. Балхаш, с его восточной соленоводной части. Но можно предположить, что воды,

захороненные в его осадках, будут менее солеными, чем озерная вода при современном его состоянии.

В озерах Селетытениз и Б. Тенгиз концентрация хлора в иловых рассолах повышается (рис. 12), особенно в верхней части колонок, до глубины 40—50 см, затем этот рост становится менее заметным. В нижних горизонтах отложений (60—80 см) оз. Селетытениз содержание хлора составляет 3,20—2,96% против 1,81—2,92% в дночерпательных пробах. Параллельно с этим книзу нарастает общая минерализация погребенных рассолов.

Таким образом, приведенные результаты подтверждают возможность использования содержания хлора в жидкой фазе осадков для представления о прежней солености водоемов.

Иловые растворы озер Жалаулы и Маралды (Прииртышье) показывают следующую картину изменения концентрации хлора (солености) по глубине. Начиная с поверхности она резко падает книзу и в слое ила 40—60 см составляет 8,3—9,8% против 12,1—13,4% в придонном слое (оз. Жалаулы). Характерно, что при дальнейшем углублении в толщу ила содержание хлора не уменьшается, а даже несколько возрастает. Такой вертикальный ход кривых концентрации хлора с минимумом на одной и той же глубине можно ставить в связь с колебаниями солености озера в разные периоды его существования. Эти колебания могут быть вызваны изменением стока подземных вод в озеро, поскольку в его водно-солевом балансе подземные воды играют немаловажную роль.

При изучении озерных иловых растворов мы не наблюдали изменений концентрации хлора в толще осадков. Так, судя по одной колонке в оз. Кулундинском (Западная Сибирь), концентрация илового раствора не изменяется до глубины 60 см; лишь в самом верхнем слое хлора несколько больше. Если эти предварительные данные подтвердятся, можно будет сказать, что за последние сотни лет в водном режиме этого озера не было сильных колебаний. Летом 1931 г. общая минерализация озера составляла 4,31% [256], а в 1965 г., при нашем посещении, — 4,23%.

Аналогично распределен хлор в иловых растворах небольшого соленого озера Сейтень, находящегося недалеко от г. Павлодара. Только в его западной части содержание хлора по вертикали несколько колеблется, что, возможно, обусловлено изменением стока слабоминерализованных подземных вод, поступающих в озеро с берега.

На оз. М. Тенгиз было пробурено четыре скважины: две глубиной до 90—100 см, остальные — 60—80 см. В этом озере в слое 30—50 см наблюдается то же, что и в

оз. Б. Тенгиз. При дальнейшем углублении в толще ила рост концентрации хлора прекращается и на метровой глубине хлора оказывается не больше, чем в слое 20—40 см. Такое сопоставление выявляет значительное различие между озерами М. Тенгиз и Б. Тенгиз, обусловленное, по-видимому, неодинаковым гидрохимическим режимом этих озер во времени.

О восстановлении первичных условий осадконакопления по количеству хлора в погребенных водах можно говорить лишь в том случае, когда эти условия сохраняются в течение продолжительного времени (сотни-тысячи лет). Кратковременные колебания солености водоемов, происходящие в соответствии с циклическими колебаниями климата, не могут быть оценены по иловым растворам. Причиной тому, вероятнее всего, небольшая продолжительность полных циклов — 25—45 лет [445]. Это значит, что в степных озерах многоводный цикл сменяется маловодным в течение 13—23 лет. За такой короткий период времени на дне озер могло быть накоплено очень мало ила. Мы не знаем скорости осадкообразования в изученных нами озерах, но представление об этом можно получить из литературных источников.

По данным [337], годичное отложение ила в озерах разных типов имеет следующие мощности (в мм):

небольшие озера без притоков — 1,2,
небольшие озера с притоками — 3,4,
большие озера с притоками — 6,6.

Для Мойнакского озера (Крым) толщина годового прироста ила составляет 4,1 мм [337]. Возраст оз. Балхаш весьма приближенно определяется в 4000 лет [417]. Мощность современных отложений этого бассейна достигает 2—4 м, в среднем ее можно принять за 3 м [377]. Следовательно, скорость осадкообразования не достигает 1 мм в год. В порядке сравнения отметим, что скорость накопления красной океанической глины составляет 1—4 мм в 1000 лет [17].

Учитывая скорость седиментации в озерах и продолжительность циклов многоводья и маловодья, на озерах Сейтень и Кулундинское пробы отбирались по колонкам через каждые 5 см. Но и при этом не удалось подметить влияния водного режима озер на погребенные рассолы. Видимо, в верхних слоях осадков с высокой влажностью, действительно, имеет место диффузионное выравнивание концентрации хлора в иловых растворах.

Выше мы отмечали, что рост минерализации иловых растворов в процессе уплотнения осадков некоторые авторы пытаются связать с «фильтрационным эффектом». Однако отсутствие вертикальной гидрохимической зональности в

донных отложениях разнообразных водоемов указывает на то, что эффект фильтрации практически не проявляется при уплотнении илистых осадков. Об этом же свидетельствуют данные по Черному морю, Сивашу и соляным озерам Казахстана, где минерализация иловых растворов с глубиной понижается. Если отжимание растворов из пород происходит под большим давлением, то остающийся раствор делается менее концентрированным, чем выделенный [230].

В связи с изучением вопроса об использовании данных по хлору в иловых растворах для восстановления состояния водоемов в прошлом остановимся на наблюдениях отдельных исследователей, говорящих в пользу методики С. В. Бруевича.

По данным С. А. Щукарева и др. [448], на Сакском озере содержание хлористого натрия в иловых растворах резко увеличивается с глубины 2 м за счет мощной прослойки поваренной соли на глубине 2—3 м.

Известно, что в ряде крымских озер мощность соляного пласта на этой глубине от поверхности ила достигает 4 м. По подсчету «микрозон» в толще Сакского озера над солью, возраст его составляет около 2000 лет. Пласти соли в других крымских озерах синхронизируются с образованием донной соли в Сакском озере и отложились в течение того же времени [337].

Соляное оз. Старое (Перекопский перешеек) питается за счет выходящих источников на дне озера [235]. В восточной его части, по данным [264], содержание хлора в иловых растворах уменьшалось по вертикали. Так, на глубине 150—180 см оно было 13,76 % вместо 17,09 % в слое 40—80 см.

В нижнем горизонте (185—195 см) иловых отложений оз. Красное также отмечено некоторое опреснение (11,5 % Cl) по сравнению с верхним слоем осадка, в жидкой фазе которого содержится 13,3 % хлора. По мнению Н. С. Курнакова и др. [235], оз. Красное в прошлом сообщалось с Черным морем и западным Сивашом. Как нам кажется, в этом и можно видеть причину его более низкой солености в то время.

Глава III

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ЙОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Спецификой геохимии йода является его накопление в водах нефтегазовых месторождений. В связи с этим он в комплексе с бромом, бором и другими микроэлементами используется в поисковых целях. Йод, как и бром, широко применяется в промышленности, причем природные воды и рассолы (особенно подземные) служат основными источниками его производства. Общеизвестно огромное физиологическое значение йода для живого организма.

Отсюда ясно, насколько важно знать распространение йода в биосфере. Этому важному элементу посвящены исследования Фелленберга [471—474], А. П. Виноградова [94—97, 102], В. И. Вернадского [88].

Обзор имеющихся сведений по геохимии галогенов сделан Корренсом [212], однако в нем очень мало внимания уделено гидросфере. Сравнительно богата литература по геохимии йода нефтяных вод. Изучены также воды многих рек — в основном Г. С. Коноваловым и его сотрудниками [206, 208]. Сведений об озерах почти не было.

Йод в озерах. Геохимия йода имеет характер, резко отличный от геохимии брома. Рассеяние и пути их концентрации также различны. Это ярко проявляется в соляных озерах. Например, бром следует за общей минерализацией до начала садки галита. Йод же, по А. И. Дзенс-Литовскому [148, 149], не накапливается в рапе озер приморского и континентального типов. Не обнаружен он и в соляных озерах [366].

В то же время Е. С. Бурксер [69] находит йод в некоторых соляных озерах Украины в количествах 10^{-5} — $10^{-4}\%$. В этой связи отметим, что А. Е. Ферсман, исходя из геохимических особенностей йода, указывал на возможность его накопления «в остаточных соленных водах и озерах» [427, стр. 262].

В работе [292] на примере озер Казахстана и Кулунды рассмотрены особенности распределения йода в поверхностных водах и рассолах. До этого было очень мало сведений о природных водах республики. Имелось лишь несколько работ, дающих представление о содержании йода в водоисточниках горных и предгорных районов Восточного Казахстана [446] и Алма-Атинской области [158, 428] и о подземных йодобромных водах Актюбинского Приуралья [141].

Анализируя полученные нами в 1958—1963 гг. [292] материалы (табл. 20), необходимо подчеркнуть, что во всех обследованных соляных озерах йода* во много раз больше, чем в морской воде.

Среднее количество йода в море близко к $5 \cdot 10^{-6}\%$ [101], хотя в разных морях его содержание колеблется в широких пределах. По данным [385], в Белом море оно составляет $(2,4—6,0) \cdot 10^{-7}\%$, т. е. на целый порядок ниже средней концентрации йода в море, что связано с меньшей соленостью Белого моря [56].

В рассолах, по нашим данным, находится в среднем $(3—6) \cdot 10^{-5}\%$ Ј. В отдельных водоемах (Анжбулат, Малиновое, Кучук и др.) его концентрация достигает сравнительно больших величин — $(1,4—2,8) \cdot 10^{-4}\%$. Эти результаты указывают на ошибочность существующего представления об условиях миграции йода в поверхностных рассолах. Для сравнения отметим, что нефтяные воды Эмбы и Второго Баку имеют примерно $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}\%$ Ј [403]. Из этого следует, что о рассеянии йода в открытых водоемах и отсутствии его накопления в процессе концентрирования воды можно говорить лишь в сравнении с бромом.

Из рисунка 13 видим, что соляные озера в целом характеризуются большим содержанием йода, чем пресные и солоноватые воды. Лишь несколько водоемов солового типа с суммой солей около 1% по содержанию йода приближаются к сильноминерализованным озерам. В среднем в водах малой минерализации находится $(1—3) \cdot 10^{-5}\%$ Ј. Даже в озерах Боровое и Щучье ($\Sigma_{\text{сол}} = 0,01—0,03\%$) в 1961—1963 гг. было всего $(6,6—9,6) \cdot 10^{-6}\%$ Ј (табл. 21).

В прудах засушливых районов содержание йода варьирует в более широких пределах, но в общем очень близко к его содержанию в озерах. Здесь заметна и некоторая тенденция к росту концентрации йода с минерализацией.

На основании приведенных данных можно заключить, что пресные и солоноватые воды поверхностного происхождения в подавляющем большинстве богаче йодом, чем моря

* Содержание йода (брома) в водах и донных отложениях определяли объемным йодометрическим методом [126, 153].

Таблица 20

Содержание йода в соленных озерах Казахстана и Кулуиндинской степи

Озеро и место взятия пробы	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол}}$	$J \cdot 10^6$	$J \cdot 10^6$	Тип озера
		%	%	$\Sigma_{\text{сол}}$	
1	2	3	4	5	6

Прииртышье

Жалаулы, западный берег	5.VIII 1962	20,35	4,1	0,20	Сульфатный
Теке, восточный берег	20.VII 1959	27,45	4,7	0,17	»
Кызылкак, южная часть	18.VI 1961	25,81	4,2	0,16	»
Селетынезиз, восточный берег	4.VIII 1958	4,02	3,7	0,92	»
Селетынезиз середина	20.VII 1960	3,17	3,2	1,1	»
восточный берег	17.VI 1961	4,19	2,5	0,60	»
Анжбулат, восточный берег	26.VI 1959	27,06	23	0,85	»
Тайгонур, западный берег	15.VII 1959	24,66	5,4	0,22	»
М. Таволжан, южный берег	24.VI 1961	26,11	2,7	0,10	»
Коряковское, восточный берег	24.VI 1961	26,70	5,7	0,25	»
Муялды, южный берег	24.VI 1961	8,64	4,3	0,50	»
Б. Калкаман южный берег	11.VII 1959	25,88	5,0	0,19	»
середина	11.VII 1959	25,69	6,7	0,26	»
Маралды, западный берег	24.VI 1961	24,23	4,1	0,17	»
Жамантуз I, западный берег	21.VI 1961	25,87	2,8	0,11	»
Ямышево, восточный берег	25.VI 1959	21,83	5,0	0,23	»
Шарбакты					
северный берег	6.VII 1960	6,21	3,9	0,63	Карбонатный
там же	18.VI 1961	5,90	3,4	0,58	»
Чушкалы, северный берег	26.VI 1961	2,50	7,6	3,0	»
Чушкалы, с.-в. берег	26.VI 1961	2,47	5,9	2,4	»
Чушкалы, северный берег	5.VII 1960	2,85	4,6	1,6	»
Сейтень, середина	28.VI 1962	14,62	14	0,96	»
Бурлю, середина	28.VI 1962	7,43	4,7	0,63	»

Казахское нагорье

Б. Тенгиз, северный берег	20.VII 1961	3,71	2,4	0,65	Сульфатный
М. Тенгиз середина	29.VII 1960	13,18	8,4	0,64	»
восточный берег	1.VII 1961	10,02	7,9	0,78	»
Кишикарой, ю.-з. берег	1.VII 1958	26,50	5,3	0,20	»

	1	2	3	4	5	6
Сексембайсор, восточный берег	29.VII	1958	5,80	3,3	0,57	Сульфатный
Мезгильсor, ю.-в. берег	29.VII	1961	4,50	4,1	0,91	»
Молдыйбай, с.-з. берег	29.VII	1958	24,80	3,2	0,13	»
Калибек, середина	9.VII	1960	23,20	3,1	0,13	Хлоридный
Уштаган середина	17.VI	1961	5,40	2,9	0,54	»
Уштаган восточный берег	17.VI	1961	5,65	3,1	0,55	»
Экибастуз западный берег	18.VI	1961	16,65	6,3	0,38	»
Экибастуз с.-в. берег	18.VI	1961	16,73	6,5	0,39	»
Кулуиндинская степь						
Кучук южный берег	14.VI	1959	21,74	14	0,64	Сульфатный
западный берег	29.VI	1961	23,13	16	0,69	»
Кулундинское, западный берег	14.VI	1959	5,25	8,9	1,7	»
там же	30.VII	1961	4,80	8,4	2,0	»
Б. Яровое, восточный берег	1.VI	1961	17,88	3,3	0,18	»
М. Яровое, западный берег	1.VII	1961	16,75	5,3	0,32	»
южный берег	1.VII	1961	16,87	3,6	0,21	»
Бурлинское, восточный берег	29.VI	1961	26,80	3,9	0,15	»
Малиновое, западный берег	16.VI	1959	25,31	22	0,87	»
Танатар I	28.VI	1961	19,18	14	0,73	Карбонатный
Танатар V	29.VI	1961	1,94	5,8	3,0	»

и океаны. Одной из возможных причин обеднения морской воды йодом является более интенсивное извлечение его в морях живыми организмами, ибо этот процесс здесь выражен сильнее, чем в континентальных водоемах.

Как известно, в миграции рассеянных элементов иногда немаловажная роль принадлежит химическому составу воды. Относительно йода было одно мнение: в водах он не связан с их химическим типом [195, 402]. Но это представление опирается на результаты изучения подземных вод преимущественно нефтяных районов [402, 431]. Такие же

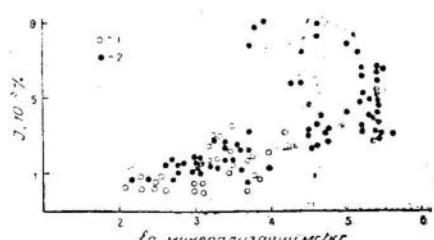


Рис. 13. Содержание йода в поверхностных водах разной минерализации. 1 — пруды [92], 2 — озера.

Таблица 21

Содержание йода в пресных и солоноватых озерах
Казахстана

Озеро и место взятия пробы	Дата взятия пробы	Σ сол. %	$J \cdot 10^5$ %	$J \cdot 10^5$ Σ сол.	Тип озера
1	2	3	4	5	6

Прииртышье

Бегенъ, с.-в. бе- рег	1. VII 1962	0,62	5,6	9,0	Карбонат- ный
Костаутерек, с.-з. берег	1. VII 1962	0,25	2,6	10	»
Малыбай, юж- ний берег	29. VI 1962	0,56	5,1	9,1	»
Пшенды, за- падный берег	30. VI 1962	0,54	7,8	14	»
Жалтырь, за- падный берег	29. VI 1962	1,71	5,3	3,1	»

Казахское нагорье

Боровое, вос- точный берег	10. VII 1961	0,015	0,80	53	Карбонат- ный
середина	5. VII 1963	0,018	0,96	53	»
Б. Чебачье, с.-в. часть	10. VII 1961	0,053	0,81	15	»
»	2. VIII 1960	0,050	0,62	12	»
М. Чебачье ю.-з. берег	2. VIII 1960	0,22	1,3	5,9	Сульфатный
там же	12. VII 1961	0,27	1,7	6,3	»
»	10. VII 1963	0,24	1,3	5,4	»
Щучье середина	10. VII 1961	0,029	0,66	23	Карбонат- ный
там же	1. VII 1963	0,031	0,68	22	»
Зерендинское, ю.-з. берег	15. VII 1961	0,095	1,1	12	»
Арыкбалык, западный бе- рег	14. VII 1961	0,070	1,7	24	»
Имантау, вос- точный берег	14. VII 1961	0,035	1,1	17	»
Шалкар, ю.-в. берег	15. VII 1961	0,50	1,6	3,2	Сульфатный
Белое, север- ный берег	22. VII 1958	0,57	1,2	2,1	»
Лобаново, се- верный берег	14. VII 1961	0,031	1,5	25	Карбонат- ный
Айдаболь, за- падный берег	15. VII 1961	0,076	1,6	21	»
Котырколь, за- падный берег	11. VII 1961	0,048	1,5	31	»
Салманколь, с.-в. берег	23. VII 1958	0,87	1,3	1,5	Сульфатный
Жукей середина	11. VII 1961	0,37	2,6	7,0	»
»	5. VII 1963	0,58	3,3	5,7	»
Тасшалкар середина	11. VII 1961	0,46	2,2	4,8	»

Окончание таблицы 21

1	2	3	4	5	6
Тасшалкар, середина	5. VII 1963	0,50	1,9	3,8	Сульфатный
Куспек, север- ный берег	18. VII 1958	0,32	1,7	5,3	»
Шолакшалкар, восточный берег	18. VII 1961	0,16	1,4	8,8	»
Кургальджин, залив Султай	31. VII 1961	0,26	2,4	9,2	»
Шолак, восточ- ный берег	29. VII 1961	0,53	4,2	7,9	»
Жаныбекша- кар, восточ- ный берег	31. VII 1961	0,12	1,0	8,3	»
Коржунколь, южный берег	16. VI 1961	0,10	1,5	15	»
Борхоколь за- падный берег	16. VI 1961	0,12	1,8	15	»
Сабындыколь середина	14. VII 1959	0,11	1,9	17	»
западная часть	29. VI 1961	0,11	1,5	14	»
Турайгыр, ю.-з. берег	20. VI 1961	0,17	2,9	17	»
Джасыбай, середина	12. VII 1959	0,11	1,0	9,0	»
Балхаш, запад- ный берег	20. VII 1961	0,085	0,80	9,4	»

данные получены нами для термальных и холодных источников Казахстана, о чем будет сказано ниже.

В озерах наблюдается совершенно иная картина. В этом легко убедиться, если сопоставить воды различного состава. Так, в рассолах хлоридного и сульфатного типов отношение $J \cdot 10^5 / \Sigma \text{сол.}$ варьирует в пределах 0,10—2,0. Для щелочных рассолов оно составляет 0,58—3,0.

Распределение йода зависит от химического состава вод не только в соляных водоемах. В пресных и солоноватых озерах карбонатного типа йода (относительно минерализации) в среднем в 3 раза больше, чем в сульфатных (табл. 22).

Из полученных данных следует вывод о том, что количество йода в соляных озерах речных систем также повышено. Нам пока удалось обследовать всего пять таких водоемов (Анжбулат, Тенгиз, Селетытениз, Кулундинское и Кучук), но все они свидетельствуют о роли в этом речного стока. Рекам, равно как и другим пресным водоемам, присущее более повышенное относительное содержание йода. Возможно, здесь и кроется причина указанного факта, который несколько произвольно интерпретируется в работе [47].

Выше было показано, что более минерализованные воды содержат больше йода. Напротив, относительные концентрации его связаны с минерализацией обратной зависимостью.

Таблица 22
Содержание йода в озерах в зависимости от химического состава вод

Тип озера	Кол-во озер	Σ сол., %	$J \cdot 10^5$, %	$\frac{J \cdot 10^5}{\Sigma}$
Соляные озера				
Карбонатный	6	1,94—19,18	<u>3,4—14</u> 7,1	<u>0,58—3,0</u> 1,5
Сульфатный	5*	3,17—27,06	<u>2,4—23</u> 9,1	<u>0,64—2,0</u> 1,0
	20	4,50—27,45	<u>2,7—22</u> 6,3	<u>0,10—0,91</u> 0,37
Хлоридный	3	5,40—23,20	<u>2,9—6,5</u> 5,0	<u>0,13—0,55</u> 0,40
Пресные и солоноватые озера				
Карбонатный	14	0,015—1,71	<u>0,62—7,8</u> 2,6	<u>3,1—53</u> 25
Сульфатный	17	0,085—0,87	<u>0,80—4,2</u> 2,0	<u>1,5—17</u> 8,2

* Озера речного питания.

Примечание. В знаменателе дано среднее содержание J.

Для большей наглядности соотношение между йодом и суммой солей изображено на графике с логарифмическими координатами (рис. 14). На этот рисунок нанесены также данные для прудов. Все они располагаются вдоль точек, отражающих закономерное понижение относительной концентрации йода в озерах при их осолонении. Эту зависимость, вытекающую из фактического материала, Н. В. Веселовский и И. А. Гончарова [92] пытаются объяснить различным типом питания прудов, поскольку более минерализованные пруды связаны с грунтовыми водами, а в водном режиме пресноводных прудов преобладает поверхностный сток. По их мнению, в результате сорбционных процессов йод из грунтовых вод теряется больше, и, следовательно, они должны быть беднее поверхностных. На самом же деле, грунтовые воды по содержанию йода не уступают озерным и речным водам, а иногда даже превалируют над последними.

Кроме того, соляные озера подземного питания (Б. Калкаман, Коряковское, Жалаулы и др.) с рассматриваемой точки зрения не выделяются среди других водоемов Казахстана.

Чтобы разобраться в причинах различного содержания йода в водах разных химических типов, обратимся к специфическим свойствам его соединений. Давно известно, что в процессе выветривания горных пород йод переходит в реки, моря, озера и т. д. в виде ионов J^- и JO_3^- . Йодиды нестойки, легко окисляются кислородом воздуха, Mn^{4+} , Fe^{3+} и другими окислителями до элементарного йода. Фелленберг [472] экспериментально доказал увеличение потери йода в почвах в присутствии различных окислителей. Более значительные колебания отношения $\frac{J}{Cl}$ в разных частях океана, чем это

наблюдаются, например, для коэффициентов $\frac{B}{Cl}$ и $\frac{Ca}{Sr}$, А. П. Виноградов [101] находит возможным в известной степени объяснить переходом йода в атмосферу в результате окисления его соединений.

В работе [473] показано, что при стоянии морской воды от 21 до 26 дней потеря йода составляет 6—8% от общего количества. Из дождевой воды при этих же условиях улетучивается 30—40% J. Более медленное выделение его из морской воды автор объясняет щелочной реакцией исследованных проб. При окислении йодидов кислородом воздуха образующийся йод в щелочных растворах переходит в более окисленную форму (JO_3^-). В этом, очевидно, и кроется причина сравнительно повышенного содержания йода в карбонатных озерах [292]. Отсутствие накопления йода в открытых водоемах объясняется также его способностью переходить в свободное состояние в окислиительно-восстановительных условиях земной поверхности. Как будет показано ниже, в подземных водах йод распределяется несколько иначе.

Йод в термальных и холодных источниках. Принимая во внимание связь йода с органическим веществом, исследователи долгое время считали его характерным только для нефтяных вод. В. А. Сулин утверждал, что «... не химический

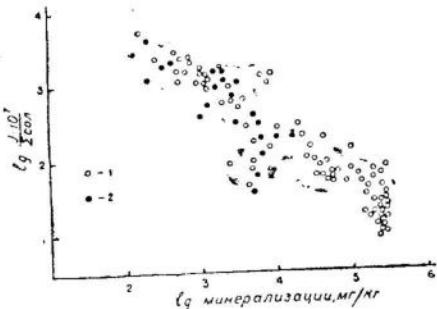


Рис. 14. Зависимость относительного содержания йода в поверхностных водах от их минерализации. 1 — озера, 2 — пруды.

Таблица 23

Содержание йода в водах источников Казахстана
(1959—1962 гг.)

Источник и место взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол.}}$ %	$J \cdot 10^5$ %	$J \cdot 10^5$ $\Sigma_{\text{сол.}}$	Тип воды	Порода
1	2	3	4	5	6
Термальные источники Джунгарского и Заилийского Алатау					
Горельник	0,015	0,16	10	Карбонатный	
Алмаарасан	0,021	0,21	10	»	Гранитоиды
Талгарский	0,024	0,11	4,6	»	
Копальский	0,028	0,091	3,2	»	
Ойсазский (восточный)	0,039	0,098	2,5	»	
Ойсазский (западный)	0,042	0,20	4,8	»	
Копаларасанский	0,067	0,17	2,5	»	
Большеусекский	0,013	0,20	15	Сульфатный	
Борохудзирский	0,10	0,29	2,6	»	
Тургенский	0,11	0,28	2,5	»	
Барлыкский	0,17	0,19	1,1	»	
Айнабулак	0,22	0,45	2,0	»	
Аяккалкан	0,40	0,68	1,7	»	Песчаные и глинистые отложения

Холодные источники Джунгарского и Заилийского Алатау

В р-не Горельника	0,031	0,20	6,5	Карбонатный	
У р. Талгар	0,010	0,090	9,0	»	Гранитоиды
С.-в. склон хр. Койтас	0,035	0,49	14	»	
У подножья гор Алтынэмель	0,041	0,13	3,2	»	
С.-з. склон гор Лобашены	0,032	0,36	11	»	
Южный склон гор Сарычабан	0,029	0,30	10	Сульфатный	

Окончание таблицы 23

	1	2	3	4	5	6
Грунтовые воды Центрального Казахстана (источники, колодцы)						
С.-в. берег оз. Джасыбай	0,014	0,42	30	Карбонатный		Гранитоиды
Ю.-з. берег оз. Джасыбай	0,017	0,92	54	»		
Ю.-з. берег оз. Шарбакты	0,10	0,98	9,8	»		Пески,
Ю.-з. берег оз. Шарбакты	0,16	1,3	8,1	»		суглинки
С.-в. берег оз. Шарбакты	0,12	0,81	6,7	»		супеси
Восточный берег оз. Турайгыр	0,016	0,63	39	Сульфатный		
Южный берег оз. Б. Калкаман	0,13	2,3	18	»		
Там же	1,10	3,0	2,7	»		
Западный берег оз. Экибастуз	2,37	6,2	2,6	»		
Северный берег оз. Экибастуз	2,52	2,7	1,1	»		
С.-в. берег оз. Экибастуз	4,10	4,5	1,1	»		

Соляные источники месторождения Чуль-Адыр

Сай 1, источник 3	0,52	1,0	1,9	Сульфатный	
Узун-Булак, источник 24	0,62	2,3	3,7	»	
Узун-Булак, источник 16	1,81	1,5	0,83	»	
Сай 6, источник 55	3,28	2,1	0,64	»	
Сай 2, источник 10	5,56	2,1	0,38	»	
Сай 7, источник 73	7,75	2,5	0,34	»	
Сай 7, источник 75	10,40	3,2	0,31	»	

Минеральные источники Кавказа [66]

Ессентуки	1,18	16	13	
Пятигорск	1,13	11	9,8	Нет данных
Железноводск	0,63	19	30	
Кисловодск	0,41	1,0	2,4	

состав вод, не степень их концентрирования, а исключительно наличие нефти в недрах определяет собой возможное накопление йода в водах» [402, стр. 74].

Однако за последнее время значительные количества йода обнаружены в водах не нефтеносных районов. Например, Н. В. Овчинников [325] на примере подземных вод Азово-Кубанского прогиба довольно убедительно показал, что повышенное содержание J в водах можно объяснить выщелачиванием глинистых отложений. Аналогичные сведения приводит М. Н. Полякова [343].

Изучение распространения йода в подземных водах, кроме чисто практического значения в санитарно-гигиеническом отношении необходимо для выяснения условий его накопления в природных водах. Так как йодиды обладают склонностью к легкому окислению под действием кислорода воздуха, можно предположить различное поведение йода в поверхностных и подземных водах. Сравнительные данные по двум типам вод позволили бы в более определенной форме говорить и о роли горных пород как об одном из источников йода в гидросфере. При этом имеются в виду существующие различия между наземными и глубинными водами в смысле их формирования, процессов взаимодействия с породами и т. д.

Как видно из таблицы 23, термы Казахстана бедны этим элементом. В большинстве из них содержится йода меньше $2 \cdot 10^{-6} \text{ \%}$, даже в Айнабулаке и Аяккалкане его $(4,5-6,8) \cdot 10^{-6} \text{ \%}$. Такими пределами концентраций йода характеризуются пресные воды холодных источников, расположенных в районах выходов теплых ключей.

Для сравнения отметим, что в минеральных водах Кавказа (Пятигорск, Железноводск, Кисловодск, Ессентуки и др.) в 1958 г. было $1 \cdot 10^{-5}-1 \cdot 10^{-4} \text{ \% J}$ [66], т. е. на один и даже два порядка выше, чем в казахстанских термах. Примерно такие же цифры получены для углекислых вод Армении С. Р. Крайновым [215]. В минеральных источниках Памира этому же автору удалось обнаружить следы йода (лишь в двух пробах найдено $(1-4) \cdot 10^{-6} \text{ \% J}$), что, с нашей точки зрения, объясняется относительно малой минерализацией этих вод. Различие в солености вод, видимо, является основной причиной этого факта, что минеральные источники Казахстана богаче терм Казахстана. Если последние, за исключением Аяккалканы и Айнабулака, являются пресноводными, то сумма ионов в подземных водах районов КМВ достигает $4,1-13,7 \text{ г/л}$ [66].

Взаимосвязь между концентрацией йода в подземных водах и их общей минерализацией [276] четко выражена и в пределах одного региона. Так, среди термальных источни-

ков Джунгарии и Заилийского Алатау наиболее минерализованными являются воды, формирующиеся преимущественно в рыхлых породах; в них больше всего йода. То же самое можно сказать о водах холодных источников.

Многие исследователи склоняются к мысли об отсутствии корреляции между минерализацией вод и содержанием в них йода [265, 402]. Однако, когда речь идет об этом, имеются в виду главным образом воды нефтегазовых месторождений, которые в большинстве содержат $n \cdot 10^{-3} \text{ \% J}$. В отдельных случаях йодонакопление достигает $n \cdot 10^{-2} \text{ \%}$ (Чусовские Городки в СССР, Белувел на Яве и др.). Интересно, что в озерах, приуроченных к кратерам вулканов, содержатся такие же количества йода — $(2-5) \cdot 10^{-2} \text{ \%}$ [214].

Главным источником йода в йодобромных водах нефтяных районов считается йод морских илов, куда он поступает в основном вместе с остатками отмерших организмов. Из таких отложений йод переходит в седиментационные воды в зависимости от обогащенности их органическим веществом. Иными словами, рассматриваемый элемент своим накоплением в пластовых водах обязан прежде всего растительным и животным организмам, другие же процессы должны играть второстепенную роль.

В подземные воды, не связанные с нефтью, йод поступает несколько иным путем. Наиболее вероятной причиной появления его в таких водах нужно считать выщелачивание горных пород (имеются в виду в первую очередь глинистые отложения).

Если принять во внимание выявленную в озерах обратную пропорциональность между относительным содержанием йода и общей минерализацией, то обращает на себя внимание рисунок 15, на котором представлены аналогичные данные для подземных вод различных районов Советского Союза. Оказывается, отношение йода к сумме солей в данном случае не связано с минерализацией воды. Можно думать, что в подземных водах йод ведет себя несколько иначе, чем в водах поверхностной зоны. В глубинных водах содержание йода следует за ходом колебаний их солености, в озерах он теряется при концентрировании воды.

При изучении поведения йода в поверхностных водах

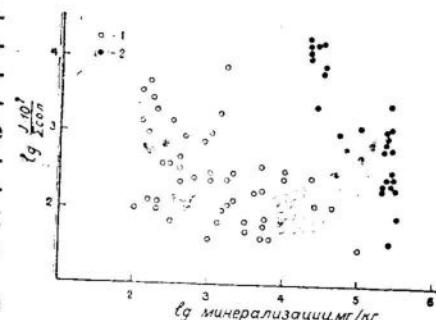


Рис. 15. Относительное содержание йода в подземных водах различной минерализации. 1 — наши данные, 2 — данные [16, 81].

Таблица 24

Распределение йода в иловых растворах озер Казахстана
(1960—1965 гг.)

Озеро	Жид- кая фаза*	J · 10 ⁴ , %			J · 10 ⁴ Cl		Тип осадка
		пределы	сред- нее	Вели- чина на- копле- ния**	преде- лы	сред- нее	
1	2	3	4	5	6	7	8
Пресноводные озера							
Боровое	1(2) 2(2)	0,080—0,096 0,36—0,40	0,038 0,38	— 4,3	110—120 230—390	120 320	Сапропель
Щучье	1(2) 2(1)	0,066—0,068 0,38	0,037 5,7	— 150	44—47 150	45 150	»
Котырколь	1(1) 2(2)	0,083 0,026—0,32	0,083 0,19	— 3,5	16 49—60	16 55	»
М. Чебачье	1(2) 2(2)	0,13—0,17 0,40—0,42	0,15 0,41	— 3,6	1,3—1,8 4,0—4,2	1,5 4,1	»
Жукей	1(3) 2(4)	0,23—0,26 0,30—0,60	0,24 0,44	— 1,8	2,0—4,0 5,1—11	3,0 7,5	Ил
Кургальд- жин	1(4) 2(12)	0,18—0,22 0,25—0,83	0,20 0,52	— 2,7	2,4—2,8 2,4—4,0	2,5 3,4	»
Соляные озера							
Селеты- тениз	1(3) 2(12)	0,25—0,38 0,70—1,1	0,36 0,98	3,2 —	0,15—0,22 0,40—0,63	0,20 0,52	Ил
Б. Тенгиз	1(3) 2(12)	0,24—0,34 0,43—1,1	0,29 0,79	2,2 —	0,13—0,17 0,19—0,51	0,16 0,31	»
М. Тенгиз	1(2) 2(6)	0,53—0,57 1,2—1,5	0,56 1,4	2,5 —	0,14—0,15 0,26—0,30	0,15 0,27	»
Калибек	1(3) 2(4)	0,36—0,46 0,61—0,80	0,40 0,69	1,7 —	0,021—0,029 0,039—0,051	0,026 0,044	»
Жалаулы	1(3) 2(6)	0,47—0,56 1,0—1,8	0,51 1,3	2,5 —	0,034—0,039 0,084—0,15	0,037 0,12	»
Кулундин- ское	1(1) 2(3)	1,1 1,2—1,8	— 1,6	1,5 —	— —	— —	»

* 1 — вода озера, 2 — иловый раствор; в скобках указано количество проб.

** Отношение содержания J в иловом растворе к содержанию J в воде озера.

отмечалось наличие более благоприятных условий для его сохранения в щелочной среде. В связи с этим интерес представляют подземные воды, где окислительно-восстановительные процессы протекают по-другому, чем в открытых водоемах. Как показали наши наблюдения, химический состав воды термальных и холодных источников Северного Тянь-Шаня не сказывается на относительной обогащенности ее йодом. Так, подземные воды карбонатного типа, в отличие от озерных вод, не характеризуются более высоким отношением $\frac{J \cdot 10^5}{\Sigma_{\text{сол}}}$.

Эти особенности в накоплении йода в подземных водах проявляются в различной степени в зависимости от геологоструктурных и гидрогеологических условий района.

Отмеченные различия в условиях накопления йода в подземных и поверхностных водах, на наш взгляд, являются проявлением способности его соединений легко окисляться в присутствии кислорода и других окислителей.

Возвращаясь к данным по озерам, отметим, что содержание йода в водах мало связано с литологией пород, слагающих их бассейны. Так, например, содовые озера Боровое, Щучье и другие, расположенные на гранитах, и карбонатные озера Прииртышья не различаются по величине $\frac{J \cdot 10^5}{\Sigma_{\text{сол}}}$, хотя водосборы последних представлены каштановыми почвами и черноземами, наиболее богатыми йодом.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ИЛОВЫХ РАСТВОРАХ ОЗЕР

В. И. Вернадский [88] и А. П. Виноградов [94] еще в 30-х годах предположили, что происхождение йода в водах нефтеносных районов связано с йодом морских илов. Гипотеза эта основана на обогащении йодом иловых вод, из которых формируются нефтяные воды.

Недавно Н. В. Тагеева с сотрудниками [411, 413] подтвердила накопление йода в жидкой фазе морских осадков. К такому же выводу пришли и другие исследователи [437]. Однако причины наблюдавшегося факта не были выяснены до конца. Распределение йода было изучено только в морских иловых водах. Следовало бы расширить имеющиеся представления данными по озерным отложениям, тем более что по этому вопросу не было сведений, кроме нескольких анализов иловых растворов р. Клязьмы [379] и данных Сугавара и др. [509] для некоторых озер Японии. Это побудило нас [275] рассмотреть особенности миграции йода в жидкой фазе осадков разнообразных водоемов.

Содержание йода в иловых растворах изучалось на примере пяти крупных соляных озер в Центральном

Казахстане — Селетынез, Б. Тенгиз, М. Тенгиз, Калибек и Жалаулы с соленостью от 3,5 до 26% и пресноводных озер Жукей и Кургальджин с обычными илами и озера Боровской группы с органическими осадками. Распределение йода в ходе диагенеза осадков выяснялось в основном в озерах Б. Тенгиз, М. Тенгиз и Жалаулы.

В таблице 24 представлены данные по верхним слоям озерных отложений. Обращает на себя внимание более высокое содержание йода в иловых растворах по сравнению с водами соответствующих водоемов. Это происходит во всех озерах, но в различной степени. Максимальное накопление йода установлено в выжимках из сапропелей озер Щучье, Боровое, Котырколь и Малое Чебачье. Здесь отношение между концентрациями йода в иловых растворах и озерных водах составляет 3,5—5,7. В водах, выделенных из обычных илов, оно заметно меньше: 1,8—3,0.

Жидкая фаза илистых осадков соляных озер обогащена йодом по отношению к рапе в такой же мере, что и пресные иловые воды. В этом нет ничего удивительного, если учесть данные по морским иловым водам, в которых йод достигает концентрации, превышающей содержание его в море нередко в десятки раз. Примечателен другой факт — обогащение йодом иловых рассолов высокоминерализованных озер Калибек и Жалаулы, причем, как ни странно, нисколько не меньшее, чем в водоемах малой солености. По-видимому, разложение йодорганических соединений ила с последующим переходом йода в раствор не является единственным фактором, контролирующим его распределение в осадках. Только этим можно объяснить относительное накопление йода в растворах, пропитывающих бедные органикой грубозернистые осадки озер Селетынез и Б. Тенгиз. Может быть, иловые растворы аккумулируют йод также за счет выделения его из гидроокиси железа в результате восстановления ее в анаэробных условиях. Эксперименты [291] подтвердили извлечение йода из водных растворов гидроокисями тяжелых металлов при их осаждении в довольно значительных количествах (рис. 16). Во всяком случае, обогащение озерных иловых растворов йодом не связано с увеличением их минерализации при взаимодействии водных масс с грунтом. На это дает прямое указание отношение йода к хлору.

Из таблицы 24 яствует, что $\frac{J \cdot 10^4}{Cl}$ иловых растворов во всех случаях превышает таковое для поверхностных вод. В этом и заключается характерная черта геохимии йода, резко выделяющая его в группе галогенов. Для фтора не отмечено относительного накопления в водах современных осад-

ков. Аналогично ведет себя бром, но только в иловых отложениях. В растворах, заключенных в сапропелях, бром концентрируется почти так же, как и йод.

Начиная с 1960 г. исследования озерных иловых растворов [275] привели к выводу о поступлении йода из ила в раствор вследствие минерализации захороненного органического вещества. При изменении количества органического углерода от 0,87 до 3,2% в отжатых илах оз. Кургальджин содержание йода возрастает более чем втрое. О роли биогенов фактора говорят также данные по сапропелевым отложениям, где установлено наибольшее обогащение жидкой фазы йодом.

В водах и рассолах, пропитывающих озерные осадки, найдено йода $(0,30-1,5) \cdot 10^{-4}\%$ [275], в иловых водах северных морей $(0,60-9,0) \cdot 10^{-4}\%$ и Черного моря $3,0 \cdot 10^{-5}-2,4 \cdot 10^{-4}\%$ [413, 437]. Среднее значение его в иловых растворах Тихого, Атлантического и Индийского океанов составляет $(5,2-7,7) \cdot 10^{-5}\%$. Таким образом, иловые растворы континентальных соленоводных бассейнов по содержанию йода в общем близки к иловым водам морей и океанов и уступают последним лишь в отдельных случаях. Между тем рассолы изученных озер содержат в среднем $(2-6) \cdot 10^{-5}\%$, а морская вода $< 5 \cdot 10^{-6}\%$.

Приведенное сопоставление является яркой иллюстрацией более активного участия организмов морей в распределении йода. Благодаря этому в жидкой фазе морских осадков йод концентрируется в десятки, а иногда и в сотни раз больше, чем в придонной воде, тогда как в иловых растворах материковых водоемов величина накопления йода меньше пяти.

Чтобы иметь представление о судьбе йода при преобразовании осадков в горные породы, необходимо знать, как ведет себя йод в иловых растворах с течением времени в ходе диагенеза осадка. В связи с этим было изучено вертикальное распределение йода в иловых отложениях озер (Приложение 5). Оказывается, иловые растворы со временем обогащаются йодом. В нижних горизонтах иловой толщи (60—100 см) озер Б. Тенгиз и М. Тенгиз йода почти вдвое больше,

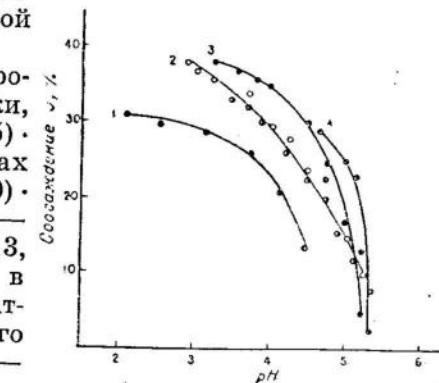


Рис. 16. Соосаждение йода с гидроокисями металлов в зависимости от pH раствора. 1 — $Sn(OH)_4$; 2 — $Fe(OH)_3$; 3 — $Sn(OH)_2$; 4 — $Zn(OH)_2$.

чем в придонных слоях. Но это в основном связано с увеличением общей минерализации иловых рассолов по глубине.

В жидкой фазе пресноводных илов распределение йода не было прослежено. Удалось выделить иловые растворы в достаточно количествах лишь из сильно обводненных сапропелей. Объекты этих работ — оз. Боровое (залив), оз. Щучье (западная часть) и небольшое озеро Карасье в том же районе. Насколько можно судить по этим далеко не полным данным, концентрации йода в вертикальном разрезе почти не изменяются. Только верхние слои осадков несколько обогащены йодом.

По мере захоронения осадков разложение органического вещества замедляется и поступление продуктов полураспада также становится меньшим. В самом деле, как нами установлено, иловые воды озер с глубиной обычно обедняются органическим веществом. То же самое имеет место в морских отложениях [394, 395]. С другой стороны, биохимические и микробиологические процессы в осадках, интенсивность которых зависит от количества органического вещества, являются одним из основных факторов, обусловливающих высокие концентрации йода в иловых водах.

Если исходить из этих предпосылок, скорее всего следовало бы ожидать обеднение иловых растворов йодом со временем. Однако такое предположение не подтверждается. Причиной этого, вероятно, является выделение йода из осадков в процессе их диагенетического преобразования. В нижних горизонтах иловых отложений озер М. Тенгиз и Б. Тенгиз водорасторимого йода в среднем в 2 раза меньше, чем в придонных слоях. Напротив, в сапропелевых осадках незаметна потеря растворимого йода. В соответствии с этим воды, заключенные в сапропелях, в отличие от иловых рассолов озер Тенгиз не обогащаются йодом со временем.

В литературе имеются данные, характеризующие вертикальное распределение йода в иловых водах и илах морей и океанов.

Авторы [437], изучив ряд колонок в Индийском океане, Средиземном и Черном морях, показали, что концентрация йода в иловых водах испытывает колебания, но в большинстве колонок возрастает с глубиной. В отжатых илах, наоборот, количество йода понижается. Эти наблюдения хорошо согласуются с данными по озерам. Необходимо, однако, оговориться, что иногда иловые воды морей, так же как и озер, не обогащаются йодом в ходе диагенеза осадка, например, в Гренландском и Черном морях [411, 412].

Как уже отмечалось, в иловых водах осадков озер, морей и океанов содержится в среднем $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}\% J$. В нефтяных водах йода гораздо больше ($n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}\%$),

иногда до $n \cdot 10^{-2}\%$), но некоторые из них не отличаются от иловых вод современных осадков более высоким содержанием этого элемента. Можно думать, что иловые растворы, отжатые в водоносные горизонты при литификации илов погребенных бассейнов, действительно, могут обогащаться йодом в количествах, встречающихся в некоторых седиментационных водах.

К сожалению, йод, как и другие микроэлементы, в водах, пропитывающих глинистые породы, почти не изучен. Имеются данные только о содержании йода, брома и бора в поровых растворах [219, 220]. Согласно этим данным, воды, заключенные в глинах юго-западной части Туркмении, содержат $1,3 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-3}\% J$ (при минерализации от 11,4 до 18,9%), т. е. в количествах, весьма близких к таковым для нефтяных вод.

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ЙОДА И ФОРМЫ ЕГО НАХОЖДЕНИЯ В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ

Изучение условий накопления йода в осадочных отложениях имеет непосредственное отношение к вопросам, связанным с проблемой генезиса и поисков нефти. Согласно данным [368], содержание йода в породах зависит от их нефтепродуктивности. Концентрация йода в водах также связывается с наличием нефти в недрах [402] и процессами выщелачивания глинистых пород, богатых органическим веществом [325].

Однако, несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние годы в изучении геохимии йода в осадочных образованиях, многие вопросы пока еще полностью не выяснены. К тому же до сих пор объектами исследований являлись лишь горные породы и морские осадки. Совершенно не были изучены озерные иловые отложения, и мы все еще не знаем общих закономерностей поведения йода в процессе осадконакопления в континентальных водоемах.

В настоящей работе рассмотрено влияние различных факторов на распределение йода в озерных осадках. Основное внимание уделялось выяснению физико-химических условий седиментации и роли биогенных процессов в переносе этого элемента в осадок [275, 301, 304].

Образцы придонных осадков отбирались в 15 озерах, расположенных в северных, центральных и юго-восточных районах Казахстана, а также Кулундинской степи. Пробы, изученные на содержание йода, охарактеризованы по содержанию пелитового материала и органического вещества (табл. 25, 26).

Как следует из таблиц, илы, взятые в пресноводных озерах разных почвенно-климатических зон, очень близки по

Таблица 25

Содержание йода и отношение $\frac{J \cdot 10^3}{Cl}$ в илах пресноводных и соляных озер Казахстана

Озеро и место взятия пробы	№ пробы	Осадки				Водные вытяжки				10
		J·10 ³ , %	J·10 ³ , Cl	Сорг., %	Фракция <0,01 м.м., %	J·10 ³ , %	Cl, %	J·10 ³ , Cl	J в % от общего кол-ва	
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Пресноводные илы										
Сасыкколь										
Ю.-з. часть, в 2 км от берега	190	2,0	47	5,0	40,1	0,30	0,043	7,0	15,0	
В 3—4 км южнее о. Арылтобе	191	1,6	44	5,4	35,4	0,20	0,036	5,6	12,5	
Южная часть, в 1—1,5 км от берега	193	2,3	46	7,1	37,2	0,28	0,050	5,6	12,2	
Средняя часть	200	1,9	44	6,1	41,1	0,26	0,043	6,1	13,7	
В 2 км от о. Арылтобе на восток	202	1,2	32	2,8	43,0	—	0,038	—	—	
Ю.-в. часть, в 2 км от берега	204	1,1	—	2,1	28,5	—	—	—	—	
Уялы										
Средняя часть	109	1,7	85	5,8	47,0	0,23	0,020	11	13,5	
Западная часть, в 2 км от берега	129	1,1	78	5,7	46,4	0,15	0,014	11	13,6	
Восточная часть, в 2 км от берега	143	1,3	87	4,5	40,6	0,20	0,015	13	15,3	
Южная часть, в 1,5—2 км от берега	146	1,1	58	5,0	39,1	0,22	0,019	12	20,0	
Западная часть, в 1 км от берега	167	1,5	88	7,5	37,6	0,25	0,017	15	16,6	
Жукей										
Восточная часть	225	1,3	17	2,5	41,2	0,18	0,078	2,3	13,8	
Средняя часть	275	1,9	35	1,9	31,8	0,26	0,055	4,7	13,7	
Балхаш										
Западная часть	210	2,0	34	1,7	46,5	0,27	0,058	4,6	13,5	
В р-не п-ва Тасарал	211	2,1	33	2,0	42,5	0,30	0,064	4,7	14,3	
Там же	213	2,6	43	4,0	40,1	0,35	0,060	5,8	13,4	
Щучье										
В 0,5 км от северного берега	434	1,1	26	4,7	38,9	0,20	0,042	4,8	18,2	

Окончание таблицы 25

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
В 0,5 км от западного берега	436	1,6	32	7,7	40,1	0,36	0,050	7,2	22,2
Кургаль-джин	73	0,96	13	0,37	48,3	0,22	0,071	3,1	23,0
Залив Султан-Кельды	103	1,0	13	1,2	42,9	0,24	0,080	3,0	24,0
Различные участки залива, в 3—10 км от берегов	105	1,5	18	1,6	33,3	0,36	0,085	4,2	24,0
Там же	107	1,2	10	2,0	36,4	0,30	0,12	2,5	25,0
	108	1,7	17	2,5	36,5	0,35	0,10	3,5	20,6
	112	2,0	22	3,0	41,8	0,41	0,090	4,5	20,4
	124	2,6	17	3,2	29,1	0,37	0,15	2,5	14,2
	125	2,4	24	3,2	36,3	0,31	0,19	3,1	12,9
Соленоводные илы									
Селетытениз	161	2,9	1,2	0,76	31,2	0,59	2,47	0,24	20,2
	165	2,9	0,94	1,8	30,4	0,62	3,10	0,20	21,4
	170	2,7	0,90	1,1	28,2	0,71	3,00	0,24	26,2
	172	3,1	0,98	1,0	26,2	0,82	3,15	0,27	26,4
	174	2,5	1,5	0,94	38,0	0,58	1,63	0,35	23,1
Б. Тенгиз	137	2,4	0,74	0,89	43,2	0,36	3,24	0,11	15,0
	138	3,2	1,0	2,0	49,1	0,75	3,11	0,24	23,4
	141	2,9	0,85	1,2	32,2	0,37	3,40	0,11	12,7
	142	2,6	0,98	1,1	41,1	0,57	2,64	0,22	22,0
	149	3,0	0,96	0,85	48,3	0,43	3,13	0,14	14,3
М. Тенгиз	129	2,7	0,35	1,2	25,9	0,59	7,70	0,077	21,8
	130	2,9	0,35	1,1	40,2	0,85	8,35	0,10	29,2
	131	2,5	0,30	0,52	32,7	0,68	8,40	0,081	27,2
	132	3,1	0,44	0,99	34,0	0,66	6,99	0,095	21,3
Кулундинское									
Западная часть, в 5 км от берега	110	2,3	0,41	1,5	35,2	0,58	5,55	0,10	25,2
Ю.-з. часть, в 5 км от берега	128	2,5	0,50	1,9	40,1	0,53	5,00	0,11	21,2
Сейтень									
Восточная часть, в 3 км от берега	48	1,8	0,23	—	25,1	0,43	7,73	0,056	23,8
Середина озера	65	2,3	0,31	—	42,3	0,50	7,50	0,067	21,6
Жалаулы	150	2,2	0,17	0,90	40,1	0,61	12,67	0,048	27,6
	153	2,4	0,16	0,73	35,3	0,70	15,10	0,046	29,2
	154	2,6	0,19	0,75	30,5	—	13,45	—	—
	155	3,0	0,21	—	45,2	0,76	14,01	0,054	25,3
Калибек									
Северная часть, в 2 км от берега	180	2,7	0,17	0,77	33,9	0,70	15,50	0,045	26,0
Середина озера	181	3,1	0,21	1,0	30,2	0,51	14,90	0,034	16,5
Южная часть, в 3 км от берега	183	2,9	0,20	1,3	31,6	0,63	14,40	0,044	21,7

Примечание. Места взятия проб в озерах Селетытениз, Б. Тенгиз, М. Тенгиз и Жалаулы указаны на схематических картах (рис. 6—7).

валовому содержанию йода ($9,6 \cdot 10^{-4}$ — $2,6 \cdot 10^{-3}\%$); средняя величина, вычисленная для восьми водоемов (26 проб), составляет $1,8 \cdot 10^{-3}\%$.

При объяснении установленного факта, конечно, нужно учесть малое колебание в содержании йода в почвах и породах питающих провинций. В частности, черноземы, сероземы и каштановые почвы, наиболее распространенные в степных районах Казахстана, по нашим анализам, содержат $(1-7) \cdot 10^{-4}\%$ J. Но дело не в этом. Причина кроется в свойствах самого элемента. Как известно, йодиды обладают большой склонностью к адсорбции глинистыми частицами. Благодаря этому сорбционное извлечение йода из водной среды является важнейшим фактором, определяющим его концентрацию в озерных осадках. В этом можно убедиться, сравнивая илы с терригенным материалом. В почвах и породах находится обычно от $1 \cdot 10^{-4}$ до $9 \cdot 10^{-4}\%$ J, а в озерных илах — 10^{-4} — $10^{-3}\%$.

Таблица 26

Валовое содержание йода в илах озер, %

Озеро	Количество проб	$J \cdot 10^3$	$C_{\text{опрг}}$	Фракция $<0,01 \text{ м} \cdot \text{м}$
Пресноводные илы				
Сасыкколь	6	1,1—2,3	2,1—7,1	35,3—43,0
Кошкарколь	5	1,1—1,7	4,5—7,5	37,6—47,0
Жукей	2	1,3—1,9	1,9—2,5	31,8—41,2
Балхаш (западная часть)	3	2,0—2,6	1,7—4,0	40,1—46,5
Щучье	2	1,1—1,6	4,7—7,7	38,9—40,1
Кургальджин	8	0,96—2,6	0,37—3,2	29,1—48,3
Соленоводные илы				
Селетытениз	5	2,5—3,1	0,76—1,8	26,2—38,0
Б. Тенгиз	5	2,4—3,2	0,74—1,0	32,2—49,1
Сейтень	2	1,8—2,3	—	25,1—42,3
Кулундинское	2	2,3—2,5	1,5—1,9	35,2—40,1
М. Тенгиз	4	2,5—3,1	0,52—1,2	25,9—40,2
Калибек	3	2,7—3,1	0,77—1,3	30,2—33,9
Жалаулы	4	2,2—3,0	0,73—0,90	30,5—45,2

Примечание. Содержание в осадках йода, как и других микроэлементов, дано на сухое вещество.

Из данных таблицы 26 видно, что осадки соляных озер с минерализацией от 3 до 25% (среди них такие крупные водоемы, как Селетытениз, Тенгиз, Кулундинское, Жалаулы) содержат $(1,8-3,2) \cdot 10^{-3}\%$ J, в среднем $2,5 \cdot 10^{-3}\%$. Это несколько больше среднего содержания йода в илах, образо-

ванных в пресноводной среде, хотя многие пресноводные илы в этом отношении не уступают илам соляных озер и во многих случаях невозможно отличить друг от друга осадки, образующиеся в водоемах с разной степенью минерализации. Поэтому трудно говорить о восстановлении первичных условий осадкообразования по содержанию в породах йода. Если в пресноводных глинистых породах Зея-Буреинской впадины йода было немного меньше по сравнению с породами морского генезиса [132], это, вероятно, обусловливается действием вторичных процессов. Дело в том, что пресноводные отложения указанной впадины промываются пресными водами и в них йода должно быть несколько меньше, чем в непромытых породах.

Таким образом, заключение о возможности использования химических элементов в фациальном анализе, основанное на результатах сравнительного изучения горных пород разного происхождения без учета гидрогеологических условий их залегания, может быть ошибочным.

Для изучения генезиса осадочных отложений, по нашему мнению, может оказаться полезным йод-хлорный коэффициент. Такое соображение основано на следующих фактах. Содержание хлора в илах соляных озер в десятки-сотни раз превышает таковое в пресноводных илах. Между соленостью водоемов и количеством хлора в осадках мы видим прямую пропорциональность (рис. 17). Что касается йода, то он в

Таблица 27
Отношение $\frac{J \cdot 10^3}{Cl}$ в илах пресных и соляных озер Казахстана

Тип ила	Количество		Ил		Водные вытяжки	
	озер	проб	пределы	среднее	пределы	среднее
Пресноводный	6	26	10—88	37	2,3—15	5,4
Соленоводный	7	25	0,16—1,5	0,57	0,034—0,35	0,12

осадках либо слабо реагирует на изменения водного режима озер, либо вовсе не реагирует. Вследствие этого отношение йода к хлору резко уменьшается при переходе от пресноводных отложений к соленоводным. Данные таблицы 27 показывают, что в илах озер с минерализацией приблизительно

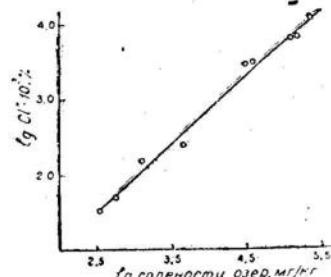


Рис. 17. Зависимость содержания хлора в илах озер от их солености.

3—10% (Селетынез, Тенгиз, Кулундинское и др.) отношение $J \cdot 10^3 / Cl$ колеблется от 0,16 до 1,5. Для пресноводных илов, содержащих не более 0,1% хлора, оно в десять раз больше: 10—88, в среднем 37 (26 проб из шести озер). Поскольку йод и хлор вымываются водой в различных количествах, соотношение между ними в водных вытяжках изменяется, но все же различие в содержании J и Cl сохраняется.

Ниже будет показано, что диагенетические процессы преобразования осадков в горные породы оказывают определенное влияние на йод-хлорный коэффициент, но оно не сводит на нет возможность использования этого показателя в палеогеографических исследованиях. В пользу такого представления говорит сравнение бром-хлорного и йод-хлорного коэффициентов.

В процессе диагенеза и при действии воды йод в осадочных отложениях ведет себя аналогично брому. В силу этого йод-хлорный коэффициент как геохимический показатель условий осадконакопления не будет уступать отношению брома к хлору, применяющемуся при изучении осадочных пород. Больше того, вследствие различного поведения йода и брома в седиментационных процессах йод-хлорный коэффициент может быть более чувствительным индикатором, чем бром-хлорный. Существенным преимуществом того и другого показателей нужно считать независимость их величин от литологической характеристики пород, так как механический состав последних практически одинаково влияет на содержание хлора, с одной стороны, брома и йода — с другой. Этим они выгодно отличаются от методов изучения палеосолености по хлору и брому в осадках.

Соотношение содержаний йода и хлора в осадках морей не изучалось. Думается, что оно будет в общем того же порядка, что и в илах соляных озер с минерализацией, близкой к солености морской воды, ибо морские и озерные осадки, как будет показано ниже, мало различаются по содержанию йода. Иными словами, йод-хлорный коэффициент для осадков морей всегда будет ниже, чем в пресноводных отложениях, и поэтому его можно рассматривать как индикатор морских и пресноводных отложений [281, 304].

В связи с изучением йода в осадочных породах в зависимости от условий их формирования нужно знать распределение его в осадках современных бассейнов разных физико-географических типов. Этот вопрос оставался неосвещенным вследствие слабой изученности континентальных отложений. Теперь представляется возможным восполнить этот пробел.

В таблицу 28 сведены литературные данные о содержании йода в морских и океанических осадках. Судя по приведенным цифрам, количества йода в осадках разных морей, за исключением илов Баренцева и Балтийского морей, варьируют в среднем от $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $4,2 \cdot 10^{-3}\%$.

Таблица 28
Баловое содержание йода в осадках разных морей и океанов

Море, океан	Коли- чество проб	$J \cdot 10^3, \%$		Лите- ратурный источ- ник
		пределы	среднее	
Морские осадки				
Каспийское	8	0,56—10,9	4,8	[95]
Азовское	4	0,78—1,7	2,3	Там же
Охотское	2	1,0—2,1	1,6	*
Карское	5	0,10—6,2	3,3	*
Баренцево	13	3,0—30	13	*
Белое	1	—	4,8	*
Черное	3	1,8—7,3	3,0	*
Черное	18	Нет данных	3,3	[487]
Балтийское	1	—	10	Там же
Красное	4	—	3,5	*
Океанические осадки				
Тихий	4	—	25*	*
Тихий	4	—	2,9**	*
Индийский	2	—	11*	*
Индийский	7	—	4,0***	*

* Серые глинистые илы.

** Красные глины.

*** Известковые илы.

Как и следовало ожидать, глубоководные океанические осадки обогащаются йодом в гораздо большей степени. В мелкодисперсных глинистых илах Тихого и Индийского океанов обнаружено йода в среднем до $(1,0—2,5) \cdot 10^{-2}\%$, что в 3—5 раз превышает средние его количества в морских осадках.

Сопоставляя данные по морским и озерным водоемам, мы приходим к выводу, что континентальные отложения обогащаются йодом почти в таких же количествах, что и морские глинистые осадки. Более того, в некоторых соленоводных илах озер йода иногда даже больше, чем в морских илах. На это обстоятельство следует обратить особое внимание. Ведь до сих пор было известно накопление йода только в морских осадках.

Современная морская вода содержит в среднем $5 \cdot 10^{-6}\%$ йода, т. е. она в десятки раз беднее вод и рассолов озер аридной зоны. Отсюда можно было бы допустить большее количество йода не в морских илах, а в озерных. В действительности наблюдается обратное соотношение. Это связано прежде всего с тем, что в аккумуляции йода в осадках морей и озер биогенный фактор играет совершенно различную роль.

Хорошо известно, что морские растения концентрируют йод намного больше, чем пресноводные и наземные. Например, губки и водоросли (ламинарии) морей содержат до 0,1% йода (на сухой вес), в то время как пресноводные растения — до $n \cdot 10^{-3}\%$ [123].

Правда, высокого содержания йода в живом веществе еще недостаточно для накопления его в осадках. Для этого

необходимо, чтобы элемент, поступающий в ил вместе с остатками отмерших организмов, фиксировался органическим веществом. Изучение форм нахождения йода в минеральных и органогенных осадках озер показало, что большая часть его соединений не вымывается водой. Думается, что морские осадки не будут представлять исключение. Можно полагать, что количество йода, поступающего в осадок, будет зависеть в основном от его содержания в исходном органическом материале.

Относительно роли биогенного фактора в накоплении йода в осадках континентальных водоемов сведений было мало. Мы изучали минеральные осадки, в различной степени обогащенные органическим веществом, сапропели и торфы, а также содержание водорастворимой формы йода в разнотипных осадках и почвах [304]. На рисунке 18 изображены данные по общему и водорастворимому йоду в мало различающихся по степени дисперсности илах, взятых из восьми пресноводных водоемов Северного, Центрального и Юго-Восточного Казахстана. Как видно, органическое вещество в общем не оказывает заметного влияния на содержание йода в озерных илах. Отсутствие корреляции между J и C_{opr} в континентальных отложениях мы объясняем тем, что пресноводная и наземная растительность не концентрирует йод. В ней йода не больше, чем в минеральных осадках пресных водоемов. В пресноводных глинах Кызылкумской

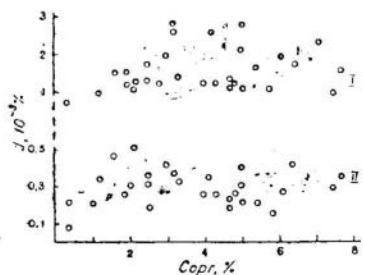


Рис. 18. Содержание водорастворимого (I) и общего (II) йода в пресноводных илах с различным количеством органического углерода.

впадины (Южный Казахстан), судя по нашим данным, содержание общего йода не зависит от количества органического углерода. Аналогичные данные получены для пресноводных меловых отложений Забайкалья [132].

В то же время немало примеров свидетельствует о роли биогенных процессов в миграции йода в зоне гипергенеза [131, 255, 491]. В связи с таким кажущимся, на первый

Таблица 29

Валовое содержание йода в органогенных осадках, $10^{-3}\%$

Тип осадка	Количество проб и водоемов	На сухое вещество		На золу	
		пределы	среднее	пределы	среднее
Сапропель	18(6)	2,7—5,5	4,0	5,1—14	10
Торф	14(4)	2,1—6,2	4,1	14—46	27

взгляд, несоответствием мы решили изучить содержание йода в органических осадках — сапропелях и торфах, тем более что последние, особенно сапропели, крайне слабо охарактеризованы с интересующей нас стороны. Полученные результаты (табл. 29) показывают существенное обогащение их йодом. В пресноводных сапропелях озер Боровской группы оказалось $(2,7—5,5) \cdot 10^{-3}\%$ Й. Приблизительно в тех же количествах ($2 \cdot 10^{-3}$ —6,2· $10^{-3}\%$) он содержится в торфах. Концентрация йода органическим веществом торфов и сапропелей особенно ярко выявляется при пересчете его содержания на золу.

Выше отмечалось, что растения суши не концентрируют йод по отношению к почвам и илам. Поэтому обогащение торфов йодом нельзя связывать с содержанием его в растительных материалах, как это делал Л. С. Селиванов [380, 381]. Причиной накопления йода в сапропелях и торфах может быть прежде всего сорбционное извлечение его из воды остатками организмов. Для проверки этого предположения изучалась адсорбция йода из водных растворов илом, сапропелем и торфом. Результаты опытов показали большее поглощение J^- (Br^-) сапропелем, чем илом, причем оно находится в тесной связи с рН раствора (рис. 19).

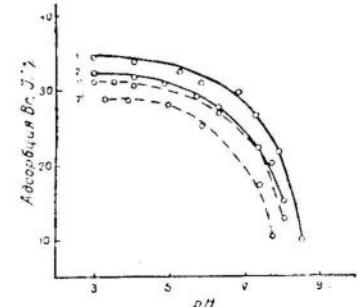


Рис. 19. Адсорбция J^- и Br^- сапропелем (1, 1') и илом (2, 2') в зависимости от рН раствора. 1 и 2— J^- , 1', 2'— Br^- .

В связи с выяснением источника йода в пластовых водах большой интерес представляет изучение форм его нахождения в осадочных породах. Наиболее полные сведения об этом имеются в работах [134, 185, 186]. Согласно этим данным, йод переходит в водную вытяжку из пород в зависимости от содержания органического вещества.

В таблице 30 приведены результаты, полученные по озерным осадкам.

Как и следовало ожидать, йод прочно связан с торфом и сапропелем. В них в среднем только 12—15% общего йода находится в растворимой форме. Из пресноводных илов йод извлекается водой несколько больше. Водорастворимый йод найден в основном в засоленных илах, в среднем 22% валового содержания.

Таблица 30

Содержание водорастворимого йода в озерных осадках разных типов

Тип осадка	Количество проб	Общий йод, $10^{-3} \%$	$J \cdot 10^4, \%$		J, % к общему количеству	
			пределы	среднее	пределы	среднее
Ил солено-водный	25	2,5	3,6—8,5	6,2	13—29	22
Ил пресно-водный	26	1,8	1,5—4,1	2,5	12—25	18
Сапропель пресновод-ный	18	4,0	4,0—8,6	5,9	6,7—22	15
Торф	14	4,1	4,2—6,8	5,4	7,1—21	12

Если же сравнить абсолютные количества водорастворимого йода в разнотипных осадках, можно заметить следующее. Органогенные и соленоводные осадки в общем богаче пресноводных илов. Но это не связано с различной обогащенностью их органическим материалом, ибо последний не оказывает заметного влияния на процесс выщелачивания йода из глинистых илов.

По всей вероятности, йодорганические соединения горных пород обладают большей прочностью, чем таковые осадков современных водоемов. Только этим можно объяснить тот факт, что из богатых углеродом глинистых и углистых сланцев йод почти не вымывается водой и 5%-ным раствором соляной кислоты [185]. Из обычных глин, судя по нашим данным, в водный раствор переходит 10—30% общего количества йода, т. е. не меньше, чем из озерных илов.

В соответствии с тем, что горные породы беднее современных осадков общим йодом, они содержат меньше и водорастворимого йода. Пределы колебаний в содержании послед-

него могут быть весьма широкими в зависимости от многих причин, в чем можно убедиться при рассмотрении фактических материалов.

В морских и пресноводных глинах Кызылкумской впадины (Южный Казахстан) анализы 24 проб показали $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4} \%$ йода, переходящего в водный раствор. В таких же пределах колеблется содержание водорастворимого йода в глинах Западно-Туркменского артезианского бассейна [220].

По нашим данным, из черноземов в водный раствор переходит 14—24% йода. Конечно, в разных почвах и в зависимости от физико-географических условий района содержание подвижного йода может варьировать в широком интервале, но оно не будет больше, чем в осадках современных водоемов.

По мнению большинства исследователей, в почвах и породах йод с органическим веществом образует устойчивые соединения. В них часть йода может связываться с тяжелыми металлами, образуя труднорастворимые соединения, а также входить в кристаллическую решетку алюмосиликатов. Однако все эти формы йода были изучены далеко не достаточно. Имеющиеся сведения касались лишь йода, переходящего в водную и солянокислую вытяжки.

В связи с этим нами совместно с Р. С. Дарер и А. Л. Мазуровой [145] изучено распределение йода и брома в различных вытяжках торфов, сапропелей, почв и илов. Экстрагирование проводилось в аппарате Сокслета по методике, описанной в работе [363].

Полученные результаты (табл. 31) свидетельствуют о том, что йод и бром очень мало связаны с битуминозными веществами, извлекаемыми спирто-бензольной смесью (1 : 1). В основном они переходят в щелочную (1%-ный раствор NaOH) и кислотную (1 н. раствор HCl) фракции и углекислый остаток. В накоплении йода в торфах главная роль принадлежит биогенному фактору. Более половины его количества здесь связано с гуминовыми кислотами. Часть йодорганических соединений входит также в состав гуминов, не растворимых в растворах кислот и щелочей, что подтверждается сравнительно высоким содержанием йода в остатках торфов (10—21%). После выделения щелочного экстракта в почвах и илах остается 17—25% йода. Вероятно, не только остаточное органическое вещество образует прочные соединения с йодом. В кислотах и щелочах плохо растворяются и некоторые минеральные соединения йода. В этой форме последний присутствует в больших количествах, чем в составе гуминов, так как в остатках почв и илов йода больше, чем в остатках торфов.

Таблица 31

Распределение йода и брома в различных вытяжках торфов, сапропелей, илов и почв

Вытяжка	Содержание, % от общего количества			
	Br		J	
	пределы	среднее	пределы	среднее
Торфы (4 пробы)				
Спирто-бензольная	1,7—2,2	1,9	0,7—1,5	1,0
Водная	10,3—15,6	14,0	10,1—14,2	11,6
Кислотная	12,8—24,0	20,0	13,2—20,0	15,0
Щелочная	45,8—48,5	47,5	47,1—65,5	56,0
Остаток	8,0—17,5	13,5	10,0—21,0	15,5
Сапропели (3 пробы)				
Спирто-бензольная	1,4—1,6	1,5	0,5—0,9	0,7
Водная	15,8—20,2	18,0	12,0—18,6	14,0
Кислотная	19,0—27,4	24,1	17,5—24,0	20,0
Щелочная	33,2—39,2	35,3	41,0—45,8	43,6
Остаток	14,2—21,4	18,7	16,8—23,0	20,0
Пресноводные илы (3 пробы)				
Спирто-бензольная	0,2—0,3	0,2	Следы	—
Водная	24,5—38,0	30,5	17,5—30,0	27,0
Кислотная	29,5—41,0	35,2	25,6—34,0	30,0
Щелочная	14,2—17,1	15,3	15,4—26,0	18,2
Остаток	21,8—23,2	22,0	18,0—25,0	22,0
Черноземы (3 пробы)				
Спирто-бензольная	0,8—4,1	2,7	0,8—3,0	1,7
Водная	18,2—29,3	25,5	13,9—24,5	19,5
Кислотная	25,2—37,2	29,0	22,2—34,5	28,3
Щелочная	15,4—26,2	21,0	20,0—36,4	28,5
Остаток	17,0—22,5	20,0	17,3—21,6	20,0

В озерных илах вследствие сравнительно небольшого количества органического вещества на щелочную вытяжку приходится всего 15—26% общего йода. Черноземы, обогащенные органикой в большей степени, содержат соответственно большие йода, связанного с гуминовыми веществами (20—36%).

Из изложенного выше совершенно очевидна активная роль органического вещества, в частности гуминовых кислот, в накоплении йода в органогенных отложениях. То же самое свойственно для брома, но он связан с органической частью осадка меньше, чем йод.

Некоторые исследователи полностью отрицают возможность взаимодействия гуминовых кислот с анионами, в том числе с йодом и бромом [378]. С целью уточнения данного вопроса мы совместно с А. Л. Мазуровой изучали сорбцию йода и брома с гуминовыми кислотами, выделенными из торфа, сапропелей и почвы, и установили, что при концентрациях йода и брома 0,05% и гуминовых кислот 0,5% из водных растворов извлекается до 35—40% J⁻ и Br⁻.

Йод в толще морских осадков первым изучил А. П. Виноградов [195], показавший более или менее равномерное его распределение по вертикали в двух скважинах, пробуренных в Красноводском заливе Каспийского моря. В монолите ила, взятого в другом месте того же залива, количество йода явно уменьшилось от верхнего горизонта ($4 \cdot 10^{-3}\%$) к слою 60—70 см ($2,4 \cdot 10^{-4}\%$). Аналогичная картина наблюдалась и в Карском море (одна колонка), где придонные пробы содержали $6,2 \cdot 10^{-3}\%$, а илы нижних горизонтов — $1 \cdot 10^{-4}\%$. Дополнительными материалами, полученными для некоторых морей и океанов [437], подтверждено наличие стратификации в содержании йода в морских осадках.

В озерных осадках любого типа по мере их уплотнения также теряется общий и водорастворимый йод (Приложение 6).

Более интенсивное накопление йода в верхних слоях морских осадков связывают с процессами жизни. Вертикальное распределение йода в озерных отложениях не может быть объяснено влиянием органического вещества.

Изменения количества органики здесь невелики, а в некоторых илах до глубины 1 м они и вовсе неощущимы. Между тем осадки с увеличением возраста, как правило, обедняются йодом, и вообще, как уже говорилось, биогенный фактор не контролирует накопление йода в минеральных осадках континентальных водоемов.

В ходе диагенеза небольшие различия в содержании йода в осадках разнотипных водоемов сглаживаются. Поэтому, на наш взгляд, в большинстве осадочных пород йод будет представлен в количествах, мало зависящих от их генезиса. Иначе говоря, нельзя пользоваться йодом как индикатором солености древних водоемов.

В соленоводных илах, в соответствии с распределением их влажности содержание хлора в одних случаях (М. Тенгиз) резко падает с глубиной, а в других — мало изменяется до 1 м (Селетытениз, Б. Тенгиз). Осадки же пресноводных озер вследствие низкой минерализации их вод вовсе не обедняются хлором в раннюю стадию диагенеза.

Таким образом, диагенетические процессы по-разному влияют на йод и хлор, поэтому соотношение их содержаний в толще осадков непостоянно. Однако отличить пресноводные отложения недавнего прошлого от осадков соленоводных водоемов по йод-хлорному коэффициенту возможно.

Выше отмечалось обеднение со временем озерных осадков водорастворимым йодом. Очевидно, то же самое происходит и с осадками морей. Особого внимания заслуживает следующее обстоятельство. В результате гравитационного уплотнения пресноводные и соленоводные осадки становятся весьма сходными по содержанию подвижного йода. Можно думать, что при обогащении подземных вод йодом в процессе выщелачивания генезис осадочных пород не будет иметь существенного значения.

Глава IV

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ БРОМА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Бром является одним из элементов, имеющих важное значение при гидрохимических исследованиях. Изучению его в биосфере посвящена обширная литература. Отметим наиболее важные работы.

А. Н. Бунеев [67, 68] ввел в гидрохимию бром-хлорный коэффициент, геохимическое значение которого для решения вопроса о генезисе подземных вод установлено А. П. Виноградовым [98, 104]. Исследования в этом направлении получили развитие в трудах М. Г. Валяшко [74, 82], который показал значение бром-хлорного коэффициента для геохимического изучения соляных отложений и поисков калийных солей. В настоящее время предложение М. Г. Валяшко успешно используется.

В области геохимии и биогеохимии брома большие заслуги принадлежат Л. С. Селиванову [379—383], который, пожалуй, первым предпринял обширные исследования этого элемента в биосфере. В его работах приводятся данные о содержании брома в атмосферных осадках, некоторых пресных водах, различных растительных и животных материалах, а также частично в речных и озерных илах. Миграция брома, так же как йода и фтора, в речных водах наиболее полно освещена в работах Г. С. Коновалова с сотр. [206—208].

Вопросы распространения брома в поверхностных водах и рассолах изучали многие исследователи [37, 148, 278, 347, 366], однако лишь данные [37] и [352] относятся к озерам отдельных районов Казахстана, причем они получены в 30—40-е годы. Многие соляные водоемы, а также пресные воды республики совершенно не были охарактеризованы.

При изучении геохимии редких и рассеянных элементов получен дополнительный материал о поведении брома в соляных озерах Казахстана [278]. Основное внимание было обращено на неизученные водоемы и крупные соляные бассейны, представляющие благодаря своим солевым богатст-

вам большой практический интерес. Были обследованы и озера малой минерализации и некоторые подземные воды. Все это позволило получить более полные сведения о распространении брома в водах и рассолах Казахстана и условиях его накопления в природных водах [304].

Как известно, при испарении воды бром распределяется между твердой и жидким фазами таким образом, что в растворе остается его больше, чем выделяется в осадок вместе с хлоридами в виде изоморфной примеси. Следовательно, поведение брома в природных водах будет зависеть от климатических факторов. В условиях интенсивного испарения концентрация брома в бессточных озерах может повышаться до очень больших величин. Так, в некоторых соляных озерах Туркмении количество брома достигает 0,9% [149].

Однако имеются озера, накопление брома в которых невозможно объяснить концентрированием рапы и кристаллизацией галита (в отдельных случаях и эпсомита). К ним относятся Калибек, Кызылкак и Теке. В двух последних в 1956—1959 гг. наблюдалась летняя садка галита, который к осени вновь переходит в водную среду. При бурении (Е. С. Щедровицкая и др.) отложения солей под илами здесь вскрыты не были. Что касается хлор-кальциевого озера Калибек, то во время отбора проб (лето 1958 и 1960 гг.) предел растворимости NaCl в нем не был достигнут. Соли не были найдены и в донных отложениях. Для указанных озер характерны отношения $\frac{Br^- \cdot 10^3}{Cl^-}$ и $\frac{Br^- \cdot 10^3}{Mg^{2+}}$, равные соответствующим коэффициентам для моря ($\frac{Br^- \cdot 10^3}{Cl^-} = 3,4$; $\frac{Br^- \cdot 10^3}{Mg^{2+}} = 4,6$) или превышающие их. Мы останавливаемся на этих примерах потому, что обычно континентальные соляные озера беднее бромом, чем морские воды или озера морского генезиса [74].

Наблюдения показали, что не все высококонцентрированные рассолы богаты бромом (например, мелкие озера Актайлак, Экибастуз, Кобейтуз и другие в Центральном Казахстане). Во время осаждения галита они содержали всего (1,3—

$1,8) \cdot 10^{-2\%} Br^-$, и отношение $\frac{Br^- \cdot 10^3}{Cl^-}$ составляло лишь 0,86—

1,1, т. е. было в 2—3 раза меньше, чем в других самосадочных бассейнах. Низкое содержание брома в Средиземном и Азовском морях связывают с водорослями [379]. В нашем случае биогенный фактор не может быть причиной наблюдаемого явления. Скорее всего, здесь имеет место более ин-

тенсивное по сравнению с крупными водоемами извлечение брома путем сорбции его глинистым материалом. Как показали эксперименты многих исследователей [308, 309, 367, 443], а также наши данные, сорбционные процессы должны быть учтены при изучении геохимии брома в осадочных процессах.

Известно, что в озерах, питаемых водами выщелачивания калийно-магниевых солей, много брома. Примером этого может служить оз. Индер, являющееся местом разгрузки подземных вод борно-калийного месторождения. Повышенное содержание брома в рассолах соляных месторождений логически вытекает из закономерностей распределения его между жидким и твердой фазами при сгущении морской воды, установленных С. К. Чирковым [436] и М. Г. Валляшко [74, 82].

А. М. Кузнецов и Г. А. Максимович [232] отмечают, что обогащение рассолов бромом, где бы оно ни происходило, связано с накоплением KCl, MgCl₂ и CaCl₂. Но это не может относиться к открытым водоемам. Достаточно вспомнить о подчиненной роли калия и кальция в формировании химического состава поверхностных рассолов. Бром не всегда связан с этими компонентами и в подземных водах [350].

Отсутствие ясного представления о взаимосвязи между бромом и основными ингредиентами видно также в работе Б. Я. Розена [366]. По его мнению, в соляных озерах содержание брома растет пропорционально увеличению концентраций магния и калия. Между тем, как показали наши данные [294], в бассейнах континентального соленакопления калий не следует за динамикой минерализации, поэтому он не может служить показателем солености водоема. Накопление брома в водах с увеличением количества калия — явление частного порядка, характерное лишь для морских вод и соляных озер, генетически связанных с морем, и для рассолов калийных месторождений.

Что же касается корреляции между бромом и магнием, то здесь дело обстоит несколько иначе. Содержание брома в озерах действительно возрастает с увеличением концентрации магниевых солей. Но это объясняется тем, что с момента кристаллизации хлористого натрия магний как невыпадающий компонент (эпсомит в озерах садится сравнительно редко) выступает в роли показателя степени сгущения рапы. Для рассолов, не насыщенных солями (более распространенный в природе случай), концентрация магния вряд ли может характеризовать величину минерализации воды.

Труды Л. С. Селиванова дали первое общее представление о распространении брома в некоторых пресноводных озерах. К настоящему времени накоплен значительный материал в

этой области. Однако во многих работах гидрохимическая характеристика объектов не приводится, за исключением содержания изучаемого элемента, что снижает ценность цифровых данных и затрудняет их геохимическую обработку. Известно, что пресноводные озера гумидной зоны содержат $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-6} \text{ mg Br/l}$ [246, 379]. Значит, воды пресных озер в тысячи и десятки тысяч раз беднее озерной рапы. Казалось бы, вопрос ясен. Но сравнение разных открытых водоемов с широким диапазоном минерализации (от пресноводных до высококонцентрированных рассолов), находящихся в различных почвенно-климатических зонах, представляет безусловный интерес. Рассмотрим наши данные по пресным, солоноватым и соляным озерам.

Как и следовало ожидать, содержание брома в водах находится в прямой зависимости от их солености (рис. 20). Примечательно, что в прудах бром распределяется так же, как и в озерах. Отсюда следуют интересные выводы.

Рис. 20. Зависимость содержания брома в поверхностных водах от их минерализации. 1 — озера, 2 — пруды [92].

1. Важнейшим условием обогащения поверхностных вод бромом является степень их концентрирования.

2. Литология водосборных площадей не оказывает существенного влияния на накопление брома в озерах. В частности, отношение $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\text{Cl}^-}$ для озер, расположенных на гранитных массивах (Боровое, Щучье, Джасыбай, Сабындыколь и др.), и для озер, водосборы которых представлены преимущественно каштановыми почвами, не отличается друг от друга (Приложение 8). Такое явление наблюдалось и в случае йода, хотя он концентрируется в глинистых отложениях в большей степени, чем бром.

Исходя из полученных данных, можно было предположить отсутствие влияния характера водоносных горизонтов на содержание брома в подземных водах. В действительности термальные и холодные источники, вытекающие из изверженных пород, близки по содержанию брома к грунтовым водам осадочных толщ (табл. 32).

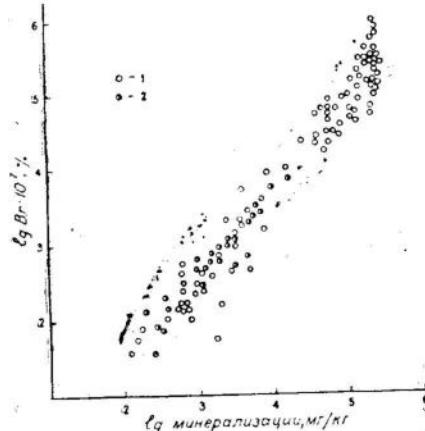


Таблица 32
Влияние водовмещающих пород на относительное содержание брома в подземных водах

Источник	Количество источников	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$\text{Br}^- \cdot 10^3, \%$	$\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$		Водовмещающие породы
				пределы	среднее	
Термальные и холодные источники Северного Тянь-Шаня	18	0,013—0,057	0,027—0,66	0,019—0,58	0,11	Извещенные
Грунтовые воды Центрального и Северного Казахстана	23	0,018—0,63	0,031—0,77	0,011—0,22	0,066	Осадочные

На рисунке 21 показано содержание брома в термальных и холодных источниках Северного Тянь-Шаня, приведены данные по подземным и грунтовым водам в районах расположения озер Теке, Кызылкак, Жалаулы, Б. Сокрыл, Индер, Султан-Санджар. Представлены высокоминерализованные рассолы других районов нашей страны [16, 81, 425]. Как видно из графика, чем выше минерализация воды, тем больше в ней брома. Но эта зависимость не является столь ясной, как в озерах и прудах. Здесь она заметна только при больших разницах суммы ионов. Вероятно, поэтому в минеральных водах Памира [216] и в пластовых водах Куйбышевского Поволжья [205] не было обнаружено влияния минерализации на содержание брома.

Обращает на себя внимание очень низкое отношение $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$: для двух термальных источников оно мень-

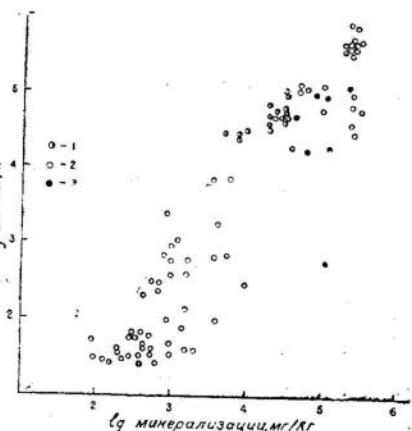


Рис. 21. Содержание брома в подземных водах разной минерализации. 1, 3 — данные [16, 81, 425], 2 — наши данные.

ше 0,1. В водах малой солености, в том числе и в минеральных, этот коэффициент обычно лежит в интервале от 0,1 до 1. Бедность казахстанских терм бромом особенно бросается в глаза, если сравнить их с известными кавказскими минеральными источниками. В последних установлено $3,3 \cdot 10^{-5}$ — $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ Br}^-$ [1,66], а в водах карбонатного и сульфатного типов, распространенных в предгорьях Заилийского и Джунгарского Алатау, присутствует всего $(2,5—5,8) \cdot 10^{-6} \text{ Br}^-$ [276]. Только в одном наиболее соленом Аяккалканском источнике анализ показал $1 \cdot 10^{-5} \text{ Br}^-$. В некоторых высокотермальных источниках азотных вод Памира, формирующихся в районах развития гранитоидных пород, тоже оказалось всего лишь $(1,5—8) \cdot 10^{-6} \text{ Br}^-$ [216] при $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}} = 0,079—0,18$.

Если термальные источники Восточного Казахстана беднее бромом, чем минеральные воды Кавказа, то причина этого кроется в слабой минерализации первых, большая часть которых содержит менее 0,1% солей.

Сравнивая поверхностные и подземные воды, нужно отметить еще одну их особенность: они практически не различаются по относительному содержанию брома. Для пресных и солоноватых грунтовых вод Казахстана, включая Индерское поднятие, отношение $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$ составляет в среднем $0,1—0,5$, для открытых водоемов малой минерализации оно меньше единицы. Отношение $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$ в природных водах различного генезиса, состава и минерализации (за небольшим исключением) колеблется в довольно узком интервале. Характерно то, что пресные воды мало отличаются от рассолов. Это еще раз доказывает решающую роль процессов концентрирования вод в накоплении брома. В этом заключается одна из особенностей гидрохимии брома, отличающая его от йода, относительная роль которого в химическом составе поверхностных вод падает с увеличением их минерализации. В силу этого воды с неодинаковым содержанием солей имеют бром-йодный коэффициент разной величины. Причем мак-

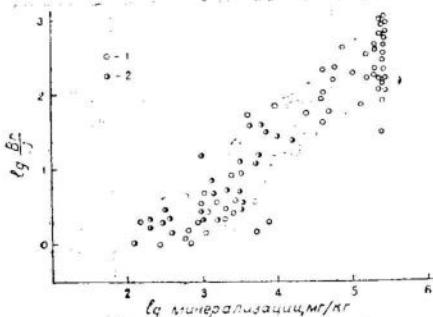


Рис. 22. Бром-йодный коэффициент в поверхностных водах разной минерализации. 1 — озера, 2 — пруды.

Приведенные данные свидетельствуют о невозможности использования рассматриваемого коэффициента в качестве поискового признака на нефть. По сведениям [19], в водах нефтяных месторождений Средней Азии отношение брома к йоду не превышает 35. Для вод, не связанных с нефтью, эта величина бывает больше 100, но не меньше 85. На этом основании автор предлагает использовать отношение брома к йоду в поисковых целях. Однако обнаруженное им различие могло получиться в результате колебаний минерализации изученных вод. Действительно, наблюдения в других нефтеносных районах страны не подтвердили коррелирующего значения бром-йодного отношения, так как оно меняется в широких пределах (1—300), не обнаруживая никаких закономерностей [18].

Сумму по вполне ясной причине приходится на наиболее концентрированные растворы (рис. 22).

В озерах и прудах с $\Sigma_{\text{сол}} < 1\%$ отношение $\frac{\text{Br}^-}{\text{J}}$ составляет в среднем от 1 до 10. В таких же пределах меняется соотношение между процентным содержанием брома и йода в подземных водах небольшой солености (термальные и холодные источники Восточного Казахстана, минеральные воды Кавказа и Памира). Бром-йодные воды нижнепермских отложений Актюбинского Приуралья характеризуются отношением брома к йоду, равным 1,6—3,8 [141]. В водах осадочных толщ разного возраста (Белоруссия) оно в основном меньше 10 [245, 246]. Перечень таких примеров можно было бы продолжить, но в этом, пожалуй, нет необходимости. Ограничимся указанием, что относительно низкие величины бром-йодного коэффициента характерны для природных вод малой минерализации. Только в рассолах количество брома в десятки, а иногда и в сотни раз превышает содержание йода.

Приведенные данные свидетельствуют о невозможности использования рассматриваемого коэффициента в качестве поискового признака на нефть. По сведениям [19], в водах нефтяных месторождений Средней Азии отношение брома к йоду не превышает 35. Для вод, не связанных с нефтью, эта величина бывает больше 100, но не меньше 85. На этом основании автор предлагает использовать отношение брома к йоду в поисковых целях. Однако обнаруженное им различие могло получиться в результате колебаний минерализации изученных вод. Действительно, наблюдения в других нефтеносных районах страны не подтвердили коррелирующего значения бром-йодного отношения, так как оно меняется в широких пределах (1—300), не обнаруживая никаких закономерностей [18].

Согласно представлениям некоторых исследователей [92], величину отношения брома к йоду определяет не степень концентрирования в водоемах, а характер их питания (грунтовое или поверхностное). Более того, увеличение концентрации брома относительно йода они связывают с глубиной залегания грунтовых вод. С объяснениями такого рода трудно согласиться. В самом деле, став на эту точку зрения, необходимо признать, что подземные воды беднее поверхностных йодом по отношению к брому, а это противоречит многочисленным фактам.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМА В ИЛОВЫХ РАСТВОРАХ И ОСАДКАХ ОЗЕР

Многие исследователи [74, 76, 81, 82, 98, 101, 102, 131—133, 136, 185—187, 379—381, 457] установили общие закономерности в гео- и биогеохимии брома. Однако многочисленные данные, касающиеся этого элемента, относятся преимущественно к природным водам. Известно также распространение брома в почвах, торфах, углях и различных горных породах. Данные по содержанию брома в осадках некоторых морей и океанов приведены в работе [437]. Некоторое представление об осадках водоемов континентального типа можно получить по анализу девяти проб речных илов [381].

Распределению брома в иловых водах уделялось гораздо больше внимания, но объектами исследований были главным образом моря и океаны [411—413, 438, 439, 442].

О. В. Шишкина [439] на примере дальневосточных морей показала накопление брома в водах осадков, богатых органическим веществом и тонкой фракцией. В других условиях иловые растворы не обогащаются бромом по сравнению с морской водой. Позднее к аналогичным выводам пришли авторы [411—413], изучавшие иловые растворы целого ряда морей. Они рассмотрели также вертикальное распределение брома в иловых водах.

По континентальным водоемам известны данные Л. С. Селиванова [381], который, проанализировав несколько проб иловых растворов рек и пресных озер, указывает на обогащение их бромом сравнительно с придонными водами. Недавно было изучено распределение брома в жидкой фазе илов по глубине в трех колонках, взятых в Перекопских соляных озерах Старое и Красное [264]. Других сведений об этом нет.

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения геохимии брома в иловых растворах и осадках разнообразных озер Казахстана [35, 277, 280, 304]. Основной задачей было выяснение закономерностей поведения брома в процессе осадкообразования в водоемах. В этой связи нами подробно изучалось влияние целого ряда факторов на распределение его в иловых растворах и илах пресных и соляных озер. Большое внимание уделялось вопросам восстановления солености древних водоемов и диагностики осадочных отложений по содержанию брома, бром-хлорному и бром-йодному коэффициентам в осадках. В результате удалось показать преимущества и недостатки этих геохимических индикаторов. Кроме того, опираясь на полученные данные, мы убеждаемся в реальной возможности оценивать гидрохимический режим водоемов в недалеком прошлом по характеру измене-

ния концентрации брома в водах, погребенных в их осадках [281, 304].

Иловые растворы озер. По мнению автора [381], количество органического вещества в илах не влияет на распределение брома между двумя водными фазами пресных водоемов. Однако им проанализировано небольшое число проб, в которых к тому же разница в содержании органического углерода была мала.

Для уточнения этого вопроса мы сочли целесообразным обратиться к органогенным осадкам. Были отжаты воды из сапропелей пяти пресноводных озер. Иловые растворы и воды соответствующих бассейнов сопоставлены по абсолютному и относительному содержанию брома (табл. 33).

Таблица 33

Распределение брома между растворами, пропитывающими сапропелевые отложения, и водами озер (июль 1963 г.)

Озеро	Жидкая фаза*	$\text{Br}^- \cdot 10^5$, %	Cl^- , %	$\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Br}}{\text{J}}$
Боровое	1	1,9	$9,3 \cdot 10^{-4}$	20	2,0
	2	6,2	$9,4 \cdot 10^{-4}$	67	1,7
	2	6,8	$1,7 \cdot 10^{-3}$	40	1,7
Щучье	1	2,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	12	3,8
	2	9,2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	36	2,3
Котырколь	1	2,1	$5,2 \cdot 10^{-3}$	3,9	2,5
	2	5,4	$5,3 \cdot 10^{-3}$	10	2,0
	2	6,4	$5,3 \cdot 10^{-3}$	12	2,0
М. Чебачье	1	3,1	0,10	0,31	2,4
	2	9,8	0,10	0,98	1,2
	2	5,6	0,10	0,56	1,3
Жукей	1	3,1	0,058	0,53	1,4
	2	7,2	0,060	1,2	2,4
	2	8,6	0,059	1,4	2,3

* 1 — вода озера, 2 — иловый раствор.

Как видно из данных таблицы, во всех иловых водах брома оказалось значительно больше, чем в водных массах озер. По содержанию хлора воды озер не отличаются от иловых растворов. Следовательно, в сапропелевых отложениях мы имеем дело с поступлением брома из осадка. Поскольку броморганические соединения трудно растворимы в воде,

данный процесс можно связать только с переходом брома в минеральную форму, т. е. с минерализацией остатков растительного и животного организмов.

Таким образом, нужно считать выясненной роль органического вещества осадка как источника брома в иловых водах. Однако следует подчеркнуть, что с проявлением биогенного фактора мы сталкиваемся не во всех водоемах. Оно обнаруживается в пресноводных озерах.

Совершенно иначе ведет себя бром в иловых растворах соляных озер: здесь органическое вещество не имеет никакого значения.

Таблица 34

Распределение $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\text{Cl}^-}$ в иловых растворах
соляных озер

Озеро, дата взятия пробы	Жидкая фаза*	$\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\text{Cl}^-}$	
		пределы	среднее
Селетытениз август 1962 г.	1(3) 2(12)	2,8—3,0 2,6—3,2	2,9 2,9
Б. Тенгиз август 1961 г. июль 1962 г.	1(3) 2(10) 1(2) 2(14)	0,98—1,2 0,95—1,4 1,0—1,1 0,90—1,2	1,0 1,1 1,1 1,0
М. Тенгиз август 1961 г. июнь 1962 г.	1(2) 2(2) 1(3) 2(5)	1,1—1,3 1,0—1,2 1,0—1,3 0,93—1,2	1,2 1,1 1,1 1,1
Жалаулы июль 1963 г.	1(3) 2(9)	2,0—2,1 1,8—2,3	2,1 2,0
Калибек июль 1960 г.	1(3) 2(3)	3,7—4,0 3,9—4,1	3,9 4,0

* 1 — рапа озера, 2 — иловый раствор; в скобках указано количество проб.

В таблицу 34 сведены результаты анализов более 50 проб из пяти озер с минерализацией от 3 до 26 %. При рассмотрении их обращают на себя внимание следующие особенности. В озерах Селетытениз, Б. Тенгиз, а также М. Тенгиз абсолютное содержание брома в иловых растворах больше, чем в рапе, а иловые рассолы оз. Жалаулы, напротив, обеднены этим элементом. Наконец, в оз. Калибек бром распределяется равномерно между двумя водными фазами.

Чтобы разобраться в причинах такого различия, посмотрим, как распределяется в этих озерах бром относительно хлора. Из таблицы 34 видно, что по величине отношения $\frac{\text{Br}^- \cdot 10^3}{\text{Cl}^-}$ иловые растворы идентичны озерным рассолам.

Значит, различный характер распределения брома между двумя жидкими фазами, наблюдаемый в разных водоемах, обусловливается соотношением общей минерализации иловых растворов и озерных вод. Выделение брома из осадка незаметно. В изученных илах содержание органического углерода колебалось в пределах, характерных для соленоводных осадков (0,4—2,5 %). Таким образом, можно считать, что вообще в соляных бассейнах иловые рассолы не обогащаются бромом по сравнению с рапой. То же самое установлено для подавляющего большинства морских иловых вод [413, 439]. Относительное накопление брома в некоторых случаях следует отнести за счет более выраженных биогенных процессов в осадках морей, богатых органическим веществом.

В предыдущей главе было показано, что йод накапливается (по отношению к минерализации) во всех иловых растворах озер независимо от степени их минерализации и обогащенности осадков органическим веществом. С другой стороны, абсолютное содержание йода в жидкой фазе осадков, образованных в различной водной среде, почти одинаково, так как йод не накапливается в поверхностных водах параллельно росту общей минерализации. Содержание брома в иловых растворах определяется соленостью водоемов, другие же факторы отходят на задний план. Поэтому мы встречаем иловые растворы с широким диапазоном колебаний концентраций брома. Иными словами, в иловых растворах проявляются существенные различия в поведении брома и йода, обусловленные относительно большим сродством йода к живому веществу и лучшей сорбцией его органическими и минеральными коллоидами.

Озерные осадки. Вопрос о том, связано ли содержание брома в осадках современных водоемов с органическим веществом, оставался открытым. Правда, Л. С. Селиванов [381] указывал на корреляцию между Br и C_{org} в речных илах, но изученные им восемь образцов были различного механического состава, на что обращает внимание и сам автор.

Мы определили общий и водорастворимый бром в 25 пробах илов, взятых из семи пресноводных озер. Полученные цифры изображены на рисунке 23, который показывает отсутствие какой-либо зависимости: количество органического углерода в илах меняется от 0,5 до 8 %, а содержание

брома остается без изменений. Это наблюдается и в случае илов одного и того же озера Кургальджин.

Известно, что биогенное накопление химических элементов в донных отложениях происходит за счет содержания этих элементов в остатках отмирающих организмов, а также путем сорбционного извлечения их из воды органическим материалом. Поэтому прежде всего мы должны знать содержание брома в тех растениях, с которыми непосредственно связано поступление его в осадки изучаемых озер. К сожалению, наземные и пресноводные растения в районах расположения изученных озер с этой точки зрения не были охарактеризованы, и мы вынуждены пользоваться литературными сведениями общего характера.

Рис. 23. Содержание общего (1) и водорастворимого (2) брома в пресноводных илах с различным количеством органического углерода.

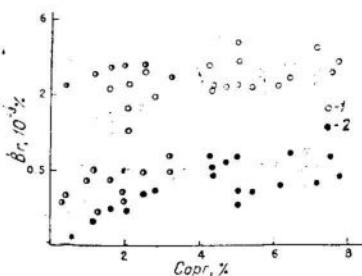
По данным различных авторов, содержание брома в наземных и пресноводных растениях подвержено сильнейшим колебаниям (табл. 35).

По содержанию брома различаются более чем в 10 раз не только разные виды одного и того же семейства. Это наблюдается и для одного вида, собранного в различных местностях. То же самое относится к пресноводным растениям.

Таблица 35
Содержание брома в наземных и пресноводных растениях [379]

Растения	Br, % на сухое вещество		
	максимум	минимум	среднее
Наземные	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
Пресноводные	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Поэтому следовало ожидать, что привнос брома в донные отложения растительными остатками будет зависеть не только от количества, но и от характера последних. Однако не это главное. Наиболее важным моментом для нас является то, что наземная растительность и пресноводные растения не концентрируют бром.



Кроме того, илы с различным содержанием органического вещества поглощают бром из водных растворов одинаково. Влияние типа осадка на этот процесс обнаруживается лишь при сравнительном изучении илов и сапропелей. Вероятно, из-за указанных обстоятельств богатые и бедные органическим веществом илы пресноводных озер не отличаются друг от друга по содержанию брома. Однако эти данные не исключают возможности влияния органического вещества на накопление брома в осадках континентальных водоемов, ибо в отдельных растениях брома намного больше, чем в илах и почвах.

Таблица 36
Содержание брома в органогенных осадках, $n \cdot 10^{-3}\%$

Тип осадка	Количество проб и водоемов	Общий		Водорастворимый	
		пределы	среднее	пределы	среднее
Сапропель	17(6)	3,4—7,0	4,9	0,56—0,89	0,78
Торф	12(4)	2,3—6,7	5,1	0,55—0,89	0,60

В морских организмах брома содержится больше, чем в пресноводных и наземных, — $(1,5 \cdot 10^{-3}—5 \cdot 10^{-2}\%)$, в среднем $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ на сухое вещество. В водорослях морей концентрация его доходит до $n \cdot 10^{-2}\%$. Поэтому следует предположить относительное накопление данного элемента в морских осадках, богатых остатками организмов. Будущие наблюдения покажут, насколько обоснованы наши соображения, а пока обратимся к фактическому материалу, относящемуся к горным породам. Хотя состав органического вещества различного генезиса и возраста неодинаков, сопоставление современных осадков с древними безусловно представляет интерес.

В глинах и аргиллитах из разных горизонтов палеозоя Волго-Уральской области установлена отчетливая связь брома с количеством органического углерода [185—187]. Все эти породы являются отложениями морских бассейнов. Напротив, пресноводные глинистые породы Зея-Буреинской впадины не показывают такой корреляции [132].

В связи с выяснением отношения брома к органическому веществу осадков нами изучались сапропели и торфы (табл. 36), тем более что сапропели почти не охарактеризованы по брому (имеется всего несколько цифр [93, 491]).

Данные таблицы свидетельствуют о довольно значительном накоплении брома в пресноводных сапропелях. Содержание его в последних составляет $(3,4—7,0) \cdot 10^{-3}\%$, в

Таблица 37

Содержание брома, отношения $\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$ и $\frac{\text{Br}}{J}$ в илах пресноводных и соленых озер Казахстана

Озеро	№ пробы	Осадки			Водные вытяжки			$\text{Br}, \% \text{ от общего количества}$
		$\text{Br} \cdot 10^3$ %	$\text{Br} \cdot 10^3$ Cl	Br J	$\text{Br} \cdot 10^3$ %	$\text{Br} \cdot 10^3$ Cl	Br J	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пресноводные илы								
Сасыкколь	190	3,8	88	1,9	0,57	13	1,9	15
	191	2,5	69	1,6	0,38	10	1,9	15
	193	3,6	72	1,6	0,44	8,8	1,6	12
	202	2,5	58	1,3	0,42	9,8	1,6	17
	200	2,0	52	1,7	—	—	—	—
	204	1,3	—	1,2	—	—	—	—
Уялы	109	2,5	12	1,5	0,32	16	1,4	13
	129	1,9	14	1,7	0,22	16	1,5	12
	143	—	—	—	0,45	30	2,2	—
	146	—	—	—	0,41	22	1,9	—
	167	3,3	19	2,2	0,54	32	2,2	17
Жукей	225	3,3	42	2,5	0,38	4,9	2,1	11
	275	2,3	42	1,2	0,30	5,5	1,1	13
Балхаш, за- падная часть	210	3,8	65	1,9	0,79	14	2,9	21
	211	3,1	49	1,5	0,70	11	2,3	22
	213	3,7	62	1,4	0,65	11	1,9	17
Щучье	434	2,4	57	2,2	0,54	13	2,7	22
	436	2,9	58	1,8	0,48	9,6	1,3	17
Имантау	416	2,5	—	1,9	0,54	—	2,4	22
Кургальджин	73	2,5	35	2,6	0,37	5,2	1,7	15
	103	2,0	25	2,0	0,28	3,5	1,4	14
	105	2,3	27	2,5	0,50	5,9	1,4	13
	107	3,2	27	2,7	0,69	5,7	2,3	21
	108	3,0	30	1,8	0,59	5,9	1,7	20
	112	3,1	34	1,6	0,44	4,9	1,1	14
	124	3,0	20	1,2	0,59	3,9	1,6	20
	125	3,5	35	1,5	0,38	3,8	1,2	11
Соленоводные илы								
Селетынез	161	6,0	2,4	2,1	3,5	1,4	5,9	58
	165	10	3,2	3,4	4,0	1,3	6,5	40
	170	8,9	3,0	3,3	5,8	1,9	8,9	65
	172	11	3,5	3,5	4,8	1,5	5,9	43
	174	7,1	4,4	2,8	4,0	2,5	6,9	56

среднем $4,9 \cdot 10^{-3}\%$ (17 проб), что в два раза больше средней концентрации брома в пресноводных растениях. Остается предположить, что водные организмы, участвующие в формировании сапропелей озер района курорта Боровое, содержат бром в больших количествах. Например, зеленые водоросли некоторых озер Московской и Калининской областей концентрируют до $3,2 \cdot 10^{-2}$ — $1,5 \cdot 10^{-1}\%$ Br [379]. Кроме того, должен быть принят во внимание дополнительный источник брома в осадках — извлечение его из водной среды органическими коллоидами. Опыты показали, что торф и сапропель обладают большей способностью к поглощению брома, чем илы.

Л. С. Селиванов [379, 381] убедительно доказал фиксацию брома торфом. По его определениям, среднее содержание брома в торфе, равное $n \cdot 10^{-3}\%$ (в расчете на сухой материал), иногда повышалось почти до $1 \cdot 10^{-2}\%$. Эти величины намного превышают содержание брома в осадочных породах и почвах.

В настоящей работе изучен торф, взятый в различных районах Северного и Юго-Восточного Казахстана. Полученные цифры ($2,3 \cdot 10^{-3}$ — $6,7 \cdot 10^{-3}\%$ Br на сухое вещество) хорошо согласуются с данными Л. С. Селиванова.

По своей природе и содержанию брома торф очень близок к сапропелям. Только при пересчете количества брома на зольный остаток заметно различие между ними, связанное с неодинаковым содержанием в них органического материала. Этим же объясняется и большая емкость поглощения торфа в сравнении с сапропелями. По нашим данным, торф извлекает до 30—40% брома из водных растворов.

Аккумуляция брома в сапропелевых отложениях и торфяниках говорит о том, что нельзя игнорировать роль живого вещества в накоплении брома в континентальных отложениях, как делают некоторые авторы [132]. Но эта роль проявляется четко лишь при больших содержаниях органического вещества.

В таблице 37 представлены результаты изучения илов пресноводных и соленоводных озер, содержания общего и водорастворимого брома и коэффициенты $\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$ и $\frac{\text{Br}}{J}$.

В илах обследованных нами пресных озер валовое содержание брома варьирует в узком интервале ($1,3 \cdot 10^{-3}$ — $3,8 \cdot 10^{-3}\%$). Это значительно выше, чем в илах р. Клязьмы, в которых определено ($0,15$ — $2,3 \cdot 10^{-4}\%$ Br [380]. Вода названной реки имеет $n \cdot 10^{-6}\%$ Br, а в озерах, илы которых мы сейчас рассматриваем, анализы показали $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}\%$ Br. В этом и кроется причина различного содержания брома в илах р. Клязьмы и пресноводных озер.

Окончание таблицы 37

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Б. Тенгиз	137	8,6	2,6	3,6	2,5	0,77	6,9	29
	138	10	3,2	3,1	2,3	0,74	3,1	23
	141	7,3	2,1	2,5	2,1	0,62	5,7	29
	142	7,4	2,8	2,8	2,4	0,91	4,2	33
	149	6,3	2,0	2,1	2,2	0,70	5,1	35
Кулундинское	110	10	1,8	4,4	6,5	1,2	11	65
	128	8,3	1,7	3,3	5,3	1,1	10	64
М. Тенгиз	129	10	1,3	3,7	6,4	0,83	11	64
	130	12	1,4	4,1	6,0	0,72	7,0	50
	131	11	1,3	4,4	5,5	0,65	8,1	50
	132	8,5	1,2	2,7	6,1	0,87	9,3	72

Примечание. Содержание органического углерода и пелитовой фракции в илах дано в таблице 25.

Современные морские и океанические осадки содержат в среднем $5,3 \cdot 10^{-3}\%$ J [437]. С другой стороны, как показали наши исследования, в донных отложениях водоемов брома больше, чем йода, иногда в десятки раз. Принимая во внимание эти сведения, следует считать, что в осадках морей бром должен быть представлен в среднем в количествах, близких к $n \cdot 10^{-2}\%$. В пользу этого говорит и фактический материал, полученный на озерах Селетытениз, Тенгиз, Кулундинское. Их рассолы содержат $(2-5) \cdot 10^{-3}\%$ брома, приближаясь к морской воде ($6,5 \cdot 10^{-3}\%$). По степени минерализации они также близки к средней солености морской воды. В илах этих водоемов определено $6,0 \cdot 10^{-3}-1,1 \cdot 10^{-2}\%$ общего брома. Эти цифры превышают содержание брома в пресноводных осадках в 3—5 раз.

Таким образом, сравнение осадков двух типов убедительно показывает зависимость количества брома в осадках от солености бассейна (точнее, концентрации брома в воде).

В этой связи заслуживают внимания илы водоемов с еще большим содержанием брома в рапе. Выяснилось, что в осадках таких озер (Калибек и Жалаулы) накопления брома еще более значительные, чем в илах озер Селетытениз и Б. Тенгиз. Особенно много брома найдено в илах оз. Калибек ($3,8 \cdot 10^{-2}-4,4 \cdot 10^{-2}\%$). Здесь, как и в оз. Жалаулы, осадки и рапа обогащены бромом почти в равной степени.

Увеличение количества общего брома в озерных осадках сопровождается повышением его водорастворимой части. Из илов пресноводных озер водой вымывается 9—25% находящегося в них брома. Это соответствует средней концентрации

растворимого брома в пресноводных илах $5 \cdot 10^{-4}\%$. В засоленных осадках резко увеличивается подвижность брома: в водную вытяжку переходит до 23—76% от его общего количества. Все это наглядно иллюстрирует рисунок 24, на который нанесены средние содержания общего и водорастворимого брома в илах в зависимости от концентрации брома в рассолах (Селетытениз, Б. Тенгиз, Сейтень, Кулундинское, М. Тенгиз, Жалаулы и Калибек).

Содержание брома в осадках зависит от их литологической характеристики, что видно из сравнения глинистых илов с песчанистыми илами, отобранными в одно и то же время на двух озерах (табл. 38).

Оказывается, грубозернистые осадки содержат брома в 3—5 раз меньше, чем глинистые илы. В силу этого о влиянии гидрохимических условий седimentации на перенос брома, равно как и многих других микроэлементов, в грунт можно говорить только для осадков близкого гранулометрического состава.

Таблица 38:

Содержание брома в озерных осадках разных типов, $n \cdot 10^{3}\%$

Озеро	Количество проб	Общий Br	Водорастворимый Br	Тип осадка
Б. Тенгиз	5	6,3—10	2,1—2,5	Ил глинистый
	4	2,0—3,0	0,50—0,90	Ил песчанистый
Селетытениз	5	6,0—11	3,5—5,8	Ил глинистый
	5	2,2—3,8	0,45—0,79	Ил песчанистый

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БРОМА, БРОМ-ХЛОРНОГО И БРОМ-ЙОДНОГО КОЭФФИЦИЕНТОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

По Н. С. Страхову [398], бассейновые осадки образуют главную массу осадочных пород литосфера и поэтому восстановление условий их возникновения представляет главную задачу фациального анализа. К определению физико-географического типа древнего бассейна привлекаются палеонтологические, минералогические и геохимические методы.

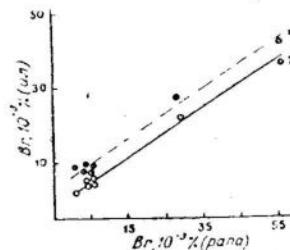


Рис. 24. Содержание общего (1) и водорастворимого (2) брома в илах озер в зависимости от концентрации его в рапе.

Палеонтологические критерии, до недавнего времени бывшие почти единственными при изучении фациальной обстановки осадконакопления, основаны на зависимости состава фауны от солености водоема. Однако органический мир пресноводных озер в основном не сохраняется в искональном состоянии. Организмы же, обитающие при солености более 5%, вообще лишены твердой минеральной раковины, так что осадки, образованные в такой водной среде, становятся палеонтологически немыми. Кроме того, даже родственные ископаемые организмы могли находиться в разных условиях.

Физико-химические особенности водоемов накладывают отпечаток также на минеральные новообразования. Отсюда и возникла идея привлечения минералов-индикаторов для определения прежней солености водоемов. Например, сочетание аутигенного глауконита с фосфоритами — явный признак морского генезиса осадочной толщи, а каолинит является надежным показателем пресноводного бассейна. Однако это бывает довольно редко. В большинстве случаев минералогические методы не дают однозначного решения вопроса об условиях древнего осадконакопления. Причина прежде всего в том, что различия в комплексах минералов, образованных в водоемах разной солености, носят в основном не качественный, а количественный характер. Нередко одни и те же минералы накапливаются в морских и озерных бассейнах. В этом отношении использование аутигенных минералов оказывается малочувствительным методом распознавания типов древних водоемов.

Указанные обстоятельства и обусловили поиски новых показателей палеосолености. За последние годы исследователи шли в направлении привлечения химических элементов для выяснения фациальной природы осадочных пород. Предложен ряд геохимических показателей, по которым можно различать отложения морских и пресноводных бассейнов [136, 196, 389, 390].

Л. А. Гуляева [136] считает, что содержание хлора и бром-хлорный коэффициент в осадочных отложениях можно использовать для оценки гидрохимических условий древних водоемов. По ее мнению, для этой цели можно применять бром и отношение брома к йоду [135]. Однако рекомендации брома и бром-йодного коэффициента основываются лишь на сопоставлении глинистых пород морского и пресноводного происхождения, залегающих в различных гидрологических условиях.

Мы подробно изучали зависимость указанных геохимических показателей в осадках от различных факторов [301]. Это необходимо, тем более что возможность оценить соле-

ность бассейнов седиментации по содержанию хлора и бром-хлорному коэффициенту в породах была подвергнута критике рядом исследователей [398, 421]. Основные возражения Н. С. Страхова [398] сводятся к тому, что геохимические методы определения физико-химического типа водоемов еще не получили научного обоснования, и опыты их применения носят «поисковый характер». В то же время Н. С. Страхов отмечает, что «геохимические методы только начали разрабатываться и достоверное определение их возможностей — дело будущего. Перспективы здесь во всяком случае интересные и обнадеживающие» [398, стр. 160].

Таблица 39
Общий бром, бром-хлорный и бром-йодный коэффициенты в разнотипных осадках водоемов

Тип осадка	Br·10 ³ , %	Br·10 ³ Cl		Br J	
		в осадке	в водной вытяжке	в осадке	в водной вытяжке
Ил пресноводный	1,3—3,8 2,8	12—88 43	3,5—32 11	1,2—2,7 2,2	1,1—2,9 2,2
Ил соленоводный	6,0—12 8,9	1,2—4,4 2,4	0,62—2,5 1,1	2,1—4,4 3,2	3,1—11 7,1
Сапропель пресноводный	3,4—7,0 4,9	7,0—290 120	2,2—48 11	1,1—1,9 1,5	1,0—1,6 1,3
Торф	2,3—6,7 5,1	210—520 350	29—67 49	1,0—1,3 1,1	1,1—1,5 1,2

Примечание. В знаменателе даны средние величины.

Из данных таблицы 39 видно, что в соленоводных илах отношение брома к хлору в десятки раз меньше, чем в илах пресноводных озер. В последних оно колеблется от 12 до 88, составляя в среднем 43. В сапропелях и, в особенности, торфах оно повышается до нескольких сот. Но это не является следствием влияния органического вещества, а объясняется различной минерализацией водоемов. В илистых осадках органическое вещество вовсе не влияет на бром-хлорный коэффициент, что вполне закономерно, если учесть отсутствие корреляции между бромом и углеродом в илах материальных водоемов.

В морских осадках, богатых органическим материалом, брома будет, вероятно, несколько больше, чем в бедных органикой осадках, но это никогда не приведет к повышению

бром-хлорного коэффициента до величин, характерных для пресноводных отложений. Таким образом, можно не сомневаться в возможности использования рассматриваемого показателя из-за различного отношения брома и хлора к органическому веществу. На это обстоятельство следует делать упор, поскольку главным препятствием на пути применения бром-хлорного коэффициента в палеогидрохимических исследованиях считается изменение этого показателя при колебании количества органического материала в породах [157].

Заметим, что различие в механическом составе осадков или пород также существенным образом не отражается на величине бром-хлорного коэффициента, ибо содержание брома и хлора в них изменяется почти одинаково в зависимости от степени дисперсности частиц.

Как уже указывалось, накопление брома в илах тесно связано с соленостью водоемов. Поступление же йода в осадки мало зависит от условий их образования. В силу этого бром-йодный коэффициент заметно растет с увеличением

солености бассейна седimentации (на рис. 25 изображены усредненные данные для 12 озер). Его величина в засоленных илах составляет в среднем около 3, тогда как для пресноводных илов он меньше 2. Для осадков, выпадающих в озерах, содержащих бром в концентрациях, близких к содержанию его в морской воде, бром-йодный коэффициент колеблется в пределах от 2,5 до 4,4, т. е. близок

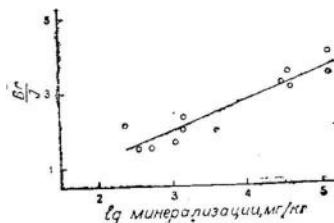


Рис. 25. Бром-йодный коэффициент в илах озер различной минерализации (усредненные данные для 12 озер).

к бром-йодному отношению осадочных пород морского происхождения.

Следует особо подчеркнуть, что свойства осадков не сказываются на отношении брома к йоду, в частности, оно не зависит от количества органического углерода. В этом нас убеждают как результаты изучения пресноводных илов, так и сопоставление органогенных осадков с минеральными. Напротив, в морских осадках, где биогенный фактор играет более значительную роль, с увеличением количества органического вещества это отношение несколько понижается. Так, например, в глинистых породах Волго-Уральской области, богатых органикой, брома больше, чем йода, в 5–6 раз, а для большинства бедных углеродом глин $\frac{\text{Br}}{\text{J}} > 10$ [132].

В связи с выяснением возможностей восстановления солености древних бассейнов необходимо знать влияние диагенетических и гидрогеологических процессов на геохимические критерии.

Хорошо известно, что хлор в глинах целиком находится в водорастворимой форме, а бром вымывается водой только частично. Поэтому понятно, что соотношения содержаний брома и хлора, отражающие первичные условия осадкообразования, будут сохранены лишь в породах, не подвергающихся воздействию воды. В промытых пресными водами засоленных глинах хлора может быть нисколько не больше, чем в породах пресноводного происхождения. Иными словами, при оценке фациальных обстановок отложений по величине бром-хлорного отношения должна учитываться степень гидрогеологической закрытости структуры.

Бром-йодный коэффициент практически имеет одну и ту же величину в осадках и их водных вытяжках (табл. 39) вследствие большого сходства в формах нахождения брома и йода в осадочных образованиях. Только из илов высокоминерализованных озер они выносятся в соотношениях, несколько отличных от таковых для твердой фазы. Следовательно, процессы выщелачивания не будут оказывать заметного влияния на отношение $\frac{\text{Br}}{\text{J}}$ в породах. В самом деле, в пресноводных глинах зоны свободного водообмена Зея-Буреинской впадины оно составляет 1,1–2,7 [132], т. е. столько, сколько в осадках пресных и солоноватых озер. Таким образом, гидрогеологические условия нахождения пород не имеют принципиального значения, и в этом отношении бром-йодный коэффициент мог бы оказаться более надежным показателем физико-химических особенностей бассейнов осадконакопления, чем, скажем, хлор-бромное отношение. Однако по величине этого коэффициента не всегда можно отличить соленоводные (морские и озерные) осадки от пресноводных.

Теперь о распределении брома, отношений $\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$ и $\frac{\text{Br}}{\text{J}}$ в толще донных отложений (табл. 40), и прежде всего — относительно иловых растворов. В вертикальном распределении бром строго следует за общей минерализацией иловых растворов. Так, в озерах Селетытениз и Б. Тенгиз концентрация брома с глубиной возрастает, а в оз. Жалаулы она изменяется в обратном направлении — в соответствии с характером распределения хлора. В пресноводных и сапропелевых отложениях можно заметить лишь незначительные колебания в содержании брома по профилю. В результате аналогичного поведения Br и Cl иловые растворы из разных

Таблица 40

Вертикальное распределение брома в иловых растворах и осадках пресноводных и соляных озер Казахстана

Озеро и № колонки	Слой ила, см	Иловые растворы		Водные вытяжки			Илы		
		Bг·10³ Cl	Bг J	Bг·10³, % Cl	Bг·10³ J	Bг·10³, % Cl	Bг J		
		1	2	3	4	5	6	7	8

Соленоводные илы

Селеты-тениз, 165	0—15	2,8	Нет данных	4,0	1,3	6,4	10	3,2	3,4		
	20—35	2,9	»	3,5	1,2	5,2	8,2	2,8	3,0		
	40—55	3,0	»	3,1	0,85	5,2	7,3	2,0	3,0		
	65—80	3,1	»	2,5	0,87	5,0	5,6	1,9	2,8		
	85—100	—	»	1,5	0,52	4,0	3,2	1,1	2,7		
Б. Тенгиз, 138	0—15	1,1	3,7	2,3	0,74	3,0	10	3,2	3,1		
	15—30	1,1	3,4	2,6	0,79	4,3	9,3	2,8	2,4		
	30—45	1,0	3,0	2,6	0,87	6,3	7,5	2,5	2,3		
	45—60	1,1	3,2	2,9	0,90	7,6	5,5	1,7	1,8		
	60—80	1,2	3,3	2,8	0,83	7,8	6,2	1,8	2,1		
	80—100	1,2	3,2	2,3	0,66	8,0	—	—	—		
	100—110	—	—	2,5	0,72	8,6	4,0	1,1	1,8		
М. Тенгиз, 129	0—15	1,1	3,7	6,4	0,83	8,0	10	1,3	3,7		
	20—35	1,1	3,2	6,0	0,82	7,9	12,3	1,7	5,3		
	40—55	1,1	2,7	—	—	—	—	—	—		
	60—75	1,2	3,0	3,8	0,72	5,4	7,5	1,4	3,8		
	85—100	—	—	3,4	0,77	4,7	6,0	1,4	3,5		
Жалаулы, 155	0—20	2,1	140	25	1,8	29	27	19	9,0		
	20—40	1,9	100	20	1,7	28	22	19	13		
	40—60	2,2	110	18	1,7	39	17	14	18		
	60—80	2,1	130	15	1,3	34	—	—	—		
	80—100	—	—	15	2,2	38	13	19	19		

Пресноводные илы

Балхаш, западная часть 211	0—15	Нет данных	0,70	11	2,3	3,1	49	1,5			
	10—15		0,76	13	2,7	3,0	53	1,9			
	20—25		0,67	11	2,4	2,7	46	2,2			
	40—45		—	—	—	2,5	30	2,8			
	45—50		0,77	8,8	2,3	2,0	23	2,7			
	55—60		0,60	8,4	4,3	2,0	28	3,1			
Сасык-коль 198	20—35		0,85	16	2,4	2,9	50	1,4			
	35—40		0,80	14	2,1	2,7	47	2,2			
	55—60		1,0	20	2,6	2,6	52	2,3			
	70—75		1,2	17	3,0	2,2	31	2,2			
	85—90		1,0	15	3,3	2,0	30	2,7			
	95—100		0,80	13	2,9	1,6	27	2,4			

Окончание таблицы 40

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Пресноводные сапропели									
Щучье, 249	0—50	37	2,4	0,44	34	0,9	7,0	540	1,2
	50—100	43	3,5	0,52	37	1,2	6,0	430	1,1
	100—150	—	—	0,56	56	1,1	5,5	550	1,1
	150—200	38	3,8	0,52	55	1,0	4,2	440	1,1
Боровое, 217	0—50	33	1,7	0,87	29	16	7,0	230	1,3
	50—100	41	1,9	0,84	21	1,3	6,5	160	1,3
	100—150	50	2,3	0,63	23	1,2	6,4	240	1,4
	150—200	49	2,5	0,70	26	1,3	6,0	220	1,3
	200—250	39	2,5	0,92	28	1,3	5,7	170	1,3

горизонтов терригенных отложений имеют практически одинаковые величины бром-хлорного коэффициента. К такому же выводу мы приходим, просматривая табличные материалы, приведенные в работе [264]. Судя по трем скважинам, пробуренным в Перекопских соляных озерах Старое и Красное, содержание брома в иловых рассолах понижается с глубиной параллельно изменению концентрации хлора.

Идентичный характер вертикального распределения брома и хлора в иловых водах, выявленный нами в озерах, наблюдается и в морских отложениях. Чтобы убедиться в этом, обратимся к литературным источникам. Мы уже не раз отмечали, что в иловых водах Черного моря концентрация хлора с глубиной непрерывно понижается, тем самым отображая геологическую историю Черноморского бассейна. Из работ [411, 442] следует, что в иловых водах этого моря бром распределяется так же, как и хлор. В других водоемах (северные и дальневосточные моря, Тихий и Северный Ледовитый океаны [413, 438, 439]), соленость которых во времени оставалась без изменений, концентрация брома в иловых растворах по глубине постоянна.

Из изложенного ясно, что для изучения гидрохимических режимов водоемов в прошлом могут быть использованы данные о распределении брома в водах, погребенных в их донных отложениях. Во всяком случае, этот способ окажется не менее чувствительным, чем определение палеосолености по содержанию хлора в иловых растворах, предложенное С. В. Бруевичем [58, 59].

В отличие от иловых растворов, бром в осадках озер не отражает изменения их водного режима во времени. Во всех изученных озерах отмечена одна и та же картина: илы в колонках с глубиной несколько обедняются бромом. По его

содержанию в осадочных отложениях можно дифференцировать лишь породы, образованные в пресноводных и соленоводных условиях. Это осуществимо благодаря тому, что первичная разница между содержаниями брома в осадках водоемов разных физико-географических типов сохраняется в процессе диагенеза, так как при этом в илах пресных и соляных озер количества брома изменяются в одном направлении и почти в одинаковой степени.

Для подтверждения возможности использования содержания брома в породах в генетических целях нами изучались непромытые глины морского и пресноводного происхождения (Кызылкумская впадина, Южный Казахстан). Приводим результаты анализа (табл. 41).

Таблица 41

Содержание брома в глинах Кызылкумской впадины

Генезис, количество проб	$\text{Br} \cdot 10^4$, %	$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$	$\frac{\text{Br}}{\text{J}}$	Соотн., %
Морской, 13	1,5–2,9	2,5–6,0	1,4–3,1	1,1–3,0
Пресноводный, 9	0,20–0,52	7,0–18	0,70–1,3	0,10–4,2

Сравнивая бром с хлором как геохимические показатели, мы должны отметить определенное преимущество первого, так как бром в породах находится главным образом в нерасторимой форме и при действии воды его количество не уменьшится более чем на 50 %. Следовательно, разница между соленоводными (морскими и континентальными) и пресноводными отложениями (в 3–5 раз) сохранится и в зоне открытых структур. Хлор же в породах, как известно, полностью вымывается водой и поэтому непригоден для пород, подвергающихся выщелачиванию.

Уплотнение осадка приводит к большей потере брома, чем хлора, в силу чего бром-хлорное отношение постепенно снижается, все более отклоняясь с глубиной от исходных величин. Но это не имеет принципиального значения в оценке гидрохимических условий древних водоемов по рассматриваемому показателю. Дело в том, что, насколько можно судить по нашим данным, диагенетические изменения мало влияют на первоначальное соотношение между бромом и хлором в пресноводных и соленоводных осадках.

Поскольку в ходе преобразования осадков в горные породы вода бассейна, захваченная илом при его седиментации, не теряется полностью, нужно полагать, что породы морского происхождения (если, конечно, они не подверглись выщелачиванию) всегда будут содержать хлора боль-

ше, чем пресноводные отложения. Поэтому, как нам кажется, бром-хлорное отношение может быть использовано для диагностики осадочных пород любого возраста. При этом, разумеется, речь идет не об определении конкретной величины солености древних водоемов. Отношение брома к хлору, как и другие геохимические показатели, позволит лишь отличить пресноводные отложения от пород, генетически связанных с соленоводными бассейнами.

Наши исследования на озерах разной солености показали, что для маломощных отложений недавнего прошлого соотношение общих количеств брома и йода остается практически неизменным. В дальнейшем необходимо изучить более мощные отложения в морских и континентальных бассейнах.

В заключение сопоставим морские и пресноводные осадочные породы.

Как видно из данных таблицы 41, глины пресноводного генезиса Кызылкумской впадины характеризуются более низкими величинами бром-йодного коэффициента в сравнении с морскими глинами того же региона.

На различие между морскими и пресноводными глинистыми псродами по бром-йодному отношению указывали Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина [132] при геохимическом изучении осадочных толщ Волго-Уральской области и Зея-Буринской впадины. Они сравнивали промытые пресноводные глины с морскими глинами из закрытых зон. Но поскольку бром-йодный коэффициент определяется главным образом соленостью водоемов, в которых образовались осадки, а степень их промытости не имеет значения, его можно рассматривать как критерий для изучения генезиса глинистых образований. Только пользоваться им нужно с учетом малой чувствительности этой методики: изменение солености бассейна не всегда сказывается на соотношении количества брома и йода в его осадках.

Таблица 42

Содержание фтора в озерах и реках Казахстана

Глава V

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ФТОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Фтор, как и йод, имеет важное значение для организма человека и животных. Хотя биологическая роль фтора изучена недостаточно, давно было установлено [504, 505], что избыток или недостаток его в питьевой воде является причиной тяжелых эндемических заболеваний (флюороз и карриес). Указанный факт послужил толчком к систематическому изучению природных вод на содержание фтора.

Изучение фтора в водах представляет также большой геохимический интерес. Первые и самые полные исследования с этой точки зрения были предприняты Н. В. Тагеевой [408, 409], которая рассматривает фтор как ценный критерий при изучении генезиса природных вод.

Некоторые авторы придают фтору корреляционное и поисковое значение. По мнению авторов работы [20], особенности распределения фтора в подземных водах позволяют устанавливать наличие поблизости фосфоритных отложений.

Поскольку фтор привлекал внимание исследователей главным образом с санитарно-гигиенической стороны, были изучены в основном питьевые воды и минеральные источники. О рассолах же, как поверхностных, так и подземных, не было сведений, кроме определения фтора в водах морей и океанов [101] и озерах Баскунчак и Индер [154]. Только в 1962 г. были опубликованы данные по содержанию фтора в соляных озерах [32].

Здесь приводятся сведения по содержанию фтора в озерах, реках и источниках Казахстана [285], и на их основе сделаны попытки разобраться в вопросах миграции фтора в гипергенных условиях. Нас интересовали в первую очередь связь фтора с главнейшими ионами, влияние солености вод и характера горных пород на распределение фтора в природных водах. Таким образом, основное внимание было обращено на выяснение роли тех факторов в миграции фтора, которые необходимо знать при изучении его поведения в осадочных процессах.

Озеро 1	Дата взятия пробы 2	$\Sigma_{\text{сол}}$, % 3	F · 10 ⁴ % 4	$F \cdot 10^4 / \Sigma_{\text{сол}}$ 5	Тип воды 6

1. Пресные и солоноватые озера

Прииртышье

Бегень	1. VII 1962	0,62	3,6	5,8	Карбонатный
Костаутерек	1. VII 1962	0,25	2,0	8,0	*
Канонерка	29. VI 1962	0,018	0,50	22	*
Малыбай	29. VI 1962	0,56	2,5	4,5	*
Пшенды	30. VI 1962	0,54	4,4	8,1	*
Шагалалы	1. VII 1962	0,52	9,7	19	*
Жалтарь	29. VI 1962	1,71	4,1	2,4	*

Казахское нагорье

Боровое	8. VI 1953	0,014	2,2	160	Карбонатный
восточный берег	2. VII 1960	0,016	2,0	130	*
там же	10. VIII 1961	0,015	1,8	120	*
Б. Чебачье	8. VI 1953	0,054	6,0	110	*
с.-в. берег	2. VII 1960	0,053	5,0	94	*
там же	10. VII 1961	0,050	5,4	110	*
М. Чебачье	2. IX 1953	0,27	6,4	24	Сульфатный
западный берег	2. VII 1960	0,27	7,6	28	*
там же	10. VII 1961	0,22	7,6	34	*
Щучье	11. VI 1953	0,026	4,0	150	Карбонатный
середина	2. VII 1960	0,025	3,6	140	*
северный берег	2. VII 1960	0,026	3,2	120	*
там же	10. VII 1961	0,026	3,6	140	*
Зерендинское	15. VII 1961	0,095	3,1	33	*
Арыкбалык	14. VII 1961	0,070	1,6	23	*
Имантау	14. VII 1961	0,065	0,84	13	*
Шалкар	12. VII 1961	0,50	4,9	9,8	Сульфатный
Лобаново	14. VII 1961	0,061	3,0	49	Карбонатный
Айдаболь	15. VII 1961	0,076	0,78	10	*
Котырколь	11. VII 1961	0,048	0,72	15	*
Жукей	11. VII 1961	0,37	1,4	3,8	Сульфатный
Тасшалкар	11. VII 1961	0,46	2,2	4,8	*
Шолакшалкар	8. VII 1960	0,14	0,65	4,6	*
Кургальджин	8. VII 1960	0,18	0,80	4,4	*
Кургальджин	21. VII 1960	0,13	0,79	6,1	*
Жаныбекшалкар	8. VII 1960	0,060	0,59	9,8	*
Коржунколь	16. VI 1961	0,10	0,82	8,2	Карбонатный
Борхоколь	16. VI 1961	0,12	0,92	7,6	*
Сабындыколь	29. VI 1951	0,11	7,0	64	*
Сабындыколь	14. VII 1959	0,12	6,2	52	*
Турайгыр	20. VI 1961	0,17	8,3	49	*
Джасыбай	14. V 1952	0,11	9,8	89	*
середина	13. VII 1959	0,11	6,5	59	*
там же	19. VI 1961	0,12	9,0	75	*

Продолжение таблицы 42

1	2	3	4	5	6
Балхаш (бухта Бертыс)	15. VI 1962	0,035	1,7	48	Сульфатный
Балхаш (бухта Бурлютобе)	17. VI 1952	0,56	3,8	6,8	*
Карасор	28. VI 1960	0,19	1,5	7,9	*
Джаманколь	1951	—	0,56	—	
Арыктыколь	1951	—	0,36	—	
Ботакара	1951	—	0,50	—	
Бульколъ	1951	—	0,72	—	
Копа	1951	—	1,20	—	

Юго-Восточный Казахстан

Сасыкколь	15. VII 1962	0,037	0,41	11	Карбонатный
Уялы	30. VI 1962	0,13	0,78	6,0	Сульфатный
Алаколь	13. VII 1962	1,10	1,8	1,6	*
Алматинское	10. VIII 1962	0,019	0,75	40	Карбонатный
Иссык	10. VI 1962	0,018	0,50	28	*

2. Соляные озера

Прииртышье

Жалаулы	17. VII 1959	26,17	7,4	0,28	Сульфатный
Теке	20. VII 1959	27,46	12	0,44	*
Селетынез	19. VII 1959	4,07	1,9	0,47	*
Анжубат	26. VI 1959	27,06	16	0,59	*
Б. Таволжан	25. VI 1959	26,04	16	0,61	*
Коряковское	27. VI 1959	26,83	24	0,89	*
М. Калкаман	20. VI 1961	26,20	19	0,72	*
Б. Калкаман	11. VII 1959	26,09	17	0,65	*
Маралды	23. VI 1959	24,65	11	0,45	*
Ямышево	22. VI 1959	21,83	8,1	0,37	*
Туз	29. VI 1959	22,99	5,9	0,26	*
Шарбакты	22. VI 1959	6,27	7,6	1,2	Карбонатный
северный берег	6. VII 1960	5,93	7,9	1,3	*
там же	18. VI 1961	6,29	7,3	1,2	*
Чушкалы	5. VII 1960	2,85	3,6	1,3	*
северный берег	20. VI 1961	2,50	2,3	0,92	*
Сейтень	28. VI 1962	14,62	15	1,0	*
Бурлю	28. VI 1962	7,43	4,4	0,59	*
Сор	30. VI 1962	10,47	2,9	0,28	*
Улькенсор	1. VII 1962	19,14	6,2	0,32	*
Жолдама	4. VII 1962	2,83	8,0	2,8	*
Озеро № 1	30. VII 1962	3,32	4,4	1,3	*

Продолжение таблицы 42

1	2	3	4	5	6
Казахское нагорье					
Б. Тенгиз южный берег	29. VII 1959	5,59	2,9	0,52	Сульфатный
северный берег	29. VII 1959	4,29	2,0	0,46	*
М. Тенгиз с.-в. берег	20. VII 1959	13,09	8,3	0,64	*
там же	27. VII 1960	13,18	7,6	0,58	*
Актайлак	16. VIII 1960	28,83	4,1	0,14	*
Калмакты	16. VIII 1960	23,70	4,2	0,18	*
Тениз-Коржункольский	9. VII 1960	1,84	0,47	0,25	*
Кобейтуз	17. VI 1961	27,11	13	0,48	*
Кишикарой	1. VIII 1958	26,51	7,8	0,29	*
Жолдыбай	24. VII 1958	6,07	1,9	0,31	*
Сексембайсэр	29. VII 1958	5,80	3,5	0,60	*
Калибек северный берег	1. VIII 1958	25,24	22	0,87	Хлоридный
западный берег	9. VIII 1960	20,09	18	0,89	*
южный берег	9. VIII 1960	22,40	16	0,72	*
середина	9. VIII 1960	23,20	19	0,82	*
Уштаган середина	22. VII 1958	25,87	25	0,97	*
там же	17. VI 1961	5,65	6,3	1,1	*
Экибастуз западный берег	15. VII 1959	27,76	33	1,2	*
там же	2. VII 1960	12,41	13	1,0	*
середина	2. VII 1960	12,23	16	1,3	*
западная часть	18. VI 1961	16,73	20	1,2	*

Кулундинская степь

Кучук	14. VI 1959	21,74	2,4	0,11	Сульфатный
Кулундинское	14. VI 1959	5,25	0,86	0,16	*
Б. Яровое	1. VII 1961	17,88	11	0,62	*
М. Яровое	1. VII 1961	16,75	8,4	0,50	*
Малиновое	1. VII 1961	26,80	7,0	0,26	*
Танатар I	28. VI 1961	19,18	35	1,8	Карбонатный
Танатар VI	21. VI 1959	4,27	3,9	0,91	*

3. Реки

Залийский и Джунгарский Алатау

Б. Алматинка	12. VI 1960	0,016	0,78	49	Карбонатный
М. Алматинка	12. VI 1960	0,018	0,70	39	*
Талгар	12. IV 1960	0,016	0,80	50	*
Тургень	15. IV 1960	0,017	0,52	31	*
Чилик	29. V 1961	0,018	0,45	25	*
Чилик	13. VI 1960	0,015	0,34	23	*
Чарын	15. VI 1960	0,045	0,20	4,4	Сульфатный
Чарын	29. V 1961	0,034	0,18	5,3	*
Каркара	13. VI 1960	0,037	0,15	4,0	*

Окончание таблицы 42

1	2	3	4	5	6
Узунагач	18.VI 1960	0,023	0,48	21	Карбонатный
Кегень	26.V 1960	0,041	0,18	4,4	Сульфатный
Иссык	13.VI 1960	0,014	0,50	36	Карбонатный
Каскелен	30.V 1961	0,018	0,35	19	»
Аксу	15.VI 1962	0,013	0,89	30	»
Тентек	15.VI 1962	0,020	0,15	7,5	»
Коксу	16.VI 1962	0,012	0,17	14	»
Лепса	16.VI 1962	0,020	0,12	6,0	»
Баскан	16.VI 1962	0,015	0,36	24	»
Урджарка	20.VI 1962	0,015	0,28	19	»

Центральный Казахстан

Селеты	20.VII 1959	0,097	0,50	5,2	Сульфатный
Ишим (Целиноград)	31.VII 1959	0,054	0,42	7,8	»
Нура (Кургальджин)	18.VII 1960	0,11	0,57	5,2	»
Нура (Кургальджин)	17.IV 1961	0,095	0,52	5,5	»
Иртыш (Павлодар)	18.VII 1960	0,010	0,10	10	»
Чурубайнура	1951	—	0,64	—	»
Чидерты	1951	—	0,80	—	»
Уленты	1951	—	0,70	—	»
Сарапан	1951	—	0,64	—	»

Другие районы Казахстана [207, 226]

Или (у пос. Или)	17.IV 1952	0,030	0,56	19	Сульфатный
Или (у пос. Или)	15.VI 1960	0,021	0,20	10	»
Урал	24.III 1961	0,048	0,35	7,3	»
Эмба	6.IV 1961	0,041	0,26	6,3	»
Чу	31.III 1961	0,090	0,65	7,2	»
Уил	5.IV 1961	0,047	0,23	4,9	»
Б. Узень	24.IV 1961	0,034	0,10	2,9	»
Аму-Дарья	25.VII 1955	0,032	0,30	9,4	»
Сыр-Дарья	21.V 1955	0,045	0,32	7,1	»

Примечание. Данные за 1951—1953 гг. взяты из работы [226]. Места отбора проб указаны в таблицах 1, 8 и 9.

Исследования показали, что в пресных и солоноватых озерах Казахстана фтора* содержится от $2 \cdot 10^{-5}$ до $9,7 \cdot 10^{-4}\%$. В подавляющем большинстве пресноводных водоемов его меньше $1 \cdot 10^{-4}\%$. Только в семи крупных пресноводных озерах содержание фтора превышает допустимый для питьевых вод предел ($1,5 \cdot 10^{-4}\%$). Это Джасыбай и Сабындыколь в Баян-Аульском районе Павлодарской области, Б. Чебачье, Щучье, а также Боровое вблизи города Щучинска, Зерендинское, Лобаново и западная часть оз. Балхаш (в табл. 42 приведены данные и по соляным озерам и рекам).

* Фтор в водах определяли колориметрическим методом [164].

Среди них богаче всех фтором оказались озера Джасыбай, Сабындыколь и Б. Чебачье, где летом 1959—1961 гг. обнаружено $(5,0—9,0) \cdot 10^{-4}\%$ F. Далее идут озера Щучье и Боровое ($3,6—2,0) \cdot 10^{-4}\%$ %. В 1951—1953 гг. в них было столько же фтора.

Интересно отметить, что столь высокие концентрации фтора обнаружены только в пресных поверхностных водах указанных районов. Например, в озерах, реках и источниках Хибин количество его составляет не более $5 \cdot 10^{-5}\%$ [142, 160, 268], несмотря на наличие здесь огромных запасов фторапатита, а также нефелина и флюорита, являющихся основными источниками фтора в природных водах.

Озера Щучье, Боровое, Б. Чебачье, Джасыбай и Сабындыколь находятся среди гранитных массивов. В этом и кроется причина обогащения их фтором. Однако известны факты иного порядка. Мы уже говорили, что воды Хибинского района не отличаются по содержанию фтора от вод местностей, где отсутствуют черные слюды, алюмосиликаты и другие минералы и породы, содержащие повышенные количества фтора.

В северных цепях Тянь-Шаня, по данным И. И. Бока [48], все рудные месторождения, рудные проявления и горные породы объединены одним общим закономерным для данной провинции признаком — высоким содержанием фтора. Поэтому можно было бы предполагать здесь повсеместное распространение вод, обогащенных фтором, чего в действительности нет.

В связи с этим мы специально обследовали в ряде районов Казахстана пресноводные водоемы, в бассейнах которых имеются выходы на дневную поверхность изверженных пород. Наши наблюдения подтвердили связь повышенного содержания фтора в водах с кислыми кристаллическими породами. В таких водах фтора относительно общей минерализации в несколько раз больше, чем в озерах, не связанных с богатыми источниками (табл. 43).

При рассмотрении влияния химических пород на концентрацию фтора в водах предыдущие исследователи [225, 226] не учитывали роль химического состава в этом процессе. Или, наоборот, содержание фтора в водах оценивалось в зависимости от pH воды без учета состава водовмещающих пород [160]. Между тем накоплению фтора в гидросфере, как будет показано ниже, способствуют не только породы с повышенным содержанием фтора, но и щелочная реакция сальных вод.

Богатые фтором озера Казахстана (Щучье, Боровое, Сабындыколь и др.) питаются трещинными водами, приобретающими минерализацию вследствие растворения продук-

Таблица 43
Содержание фтора в поверхностных водах Казахстана

Тип озера	Коли- чество озер	$\Sigma_{\text{сол.}}$, %	$F \cdot 10^4$, %	$\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол.}}}$		Породы
				пределы	сред- нее	
Соляные озера						
Карбонат- ный	10	2,50—19,18	2,9—35	0,28—2,8	1,3	Глинистые
Сульфат- ный	24	4,07—27,45	0,86—24	0,11—0,89	0,47	»
Хлоридный	3	5,65—27,76	6,3—33	0,76—1,3	1,0	»
Пресные и солоноватые озера						
Карбонат- ный	14	0,015—0,18	0,50—9,0	13—140	54	Извержен- ные
Карбонат- ный	9	0,11—0,79	0,41—9,7	3,1—22	8,8	Глинистые
Сульфат- ный	12	0,13—1,15	0,58—3,2	3,8—10	5,5	»
Сульфат- ный	2	0,25—0,50	4,9—7,3	9,8—34	23	Извержен- ные
Реки						
Карбонат- ный	14	0,012—0,023	0,12—0,80	6,0—50	26	Извержен- ные
Сульфат- ный	3	0,034—0,045	0,15—0,20	4,0—5,3	4,5	»
Сульфат- ный	11	0,032—0,097	0,10—0,65	2,9—10	6,9	Глинистые

тов выветривания изверженных пород, и относятся к карбонатному типу. Поскольку эти два фактора действуют в одном направлении, было изучено распределение фтора и в карбонатных озерах, не связанных с кристаллическими породами. Это мелкие пресные и солоноватые озера правого Прииртышья и озера Тениз-Коржункольского угольного бассейна. Для них отношение $\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол.}}}$ меняется от 3,1 до 22, среднее для девяти водоемов — 8,8. В соловых озерах, приуроченных к гранитам, этот же коэффициент варьирует в пределах 13—140, в среднем >50. Данное сопоставление однозначно указывает на обогащение природных вод фтором в результате выщелачивания кислых горных пород. Однако граниты по количеству фтора мало отличаются от осадочных

пород (глин и сланцев). Средние его содержания в них составляют соответственно $8 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-2}\%$ [103]. Такие же цифры для гранитов и глин приводят авторы [457, 500].

Если исходить из этого, повышенное содержание фтора в озерах, связанных с гранитами, следует объяснять двояко: либо тем, что изверженные породы, участвующие в формировании ионного состава вод этих озер, содержат фтора больше, чем глинистые отложения (это вполне возможно), либо более интенсивным выщелачиванием его из гранитов по сравнению с глинами. Ясно одно, что кислые кристаллические породы являются более богатыми фтором источниками.

Известно много фактов [5, 20, 113, 207], свидетельствующих о выносе этого элемента из пород, хотя его соединения устойчивы и плохо растворяются в воде. Из илов, по нашим анализам, водой вымывается в среднем <3% F от общего количества. Необходимо только заметить, что раньше обогащенные вод фтором связывали в основном с такими минералами, как фторапатит и фосфорит [5, 122, 160, 268]. Наблюдения последних лет показали, что для этого вовсе не обязательно наличие указанных носителей фтора. Авторами работ [435] и позже [20] установлено, что главным источником фтора в водах каменноугольных отложений Подмосковной палеозойской котловины является рассеянный в карбонатных породах и связанный с ними флюорит. В этих водах встречается до $6 \cdot 10^{-4}\%$ F. Разумеется, для перехода фтора из пород в воду должны быть соответствующие условия. Если их нет, то воды могут и не обогащаться фтором. Примером тому служат некоторые реки Хибин, сравнительно бедные фтором. В. В. Данилова [142] находит возможным объяснить это быстрым течением рек. Следует учесть также и промытость пород, контактирующих с речными водами. Вероятно, поэтому реки Заилийского и Джунгарского Алатау по относительному содержанию фтора беднее соловых озер, связанных с изверженными породами (табл. 42).

В 1937 г. А. П. Виноградов [106] писал, что, очевидно, щелочные воды (минерализованные) будут содержать особенно много фтора. Позднее он указывал, что подвижность фтора в почвах усиливается присутствием в них щелочных вод. По этому вопросу накоплен значительный материал, который в основном подтверждает гипотезу А. П. Виноградова. Но эти данные касаются главным образом подземных вод [65, 408, 409]. Для открытых водоемов подобные сведения ограничиваются весьма скучными цифрами. К тому же рассмотрены лишь пресные воды [116, 172]. В работах же [272, 314] полностью отрицается наличие связи фтора с химическим составом воды.

Обратимся теперь к нашим данным. При их анализе видно, что больше всего обогащаются фтором карбонатные (солевые) озера. В них отношение $\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ в среднем в 2—3 раза больше, чем в сульфатных озерах (табл. 43).

Накопление фтора в щелочных водах по сравнению с сульфатно-натриевыми имеет место и в реках, хотя здесь оно менее заметно. В большинстве рек, берущих начало с гор Заилийского и Джунгарского Алатау, $\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ больше 20, тогда как для рек сульфатного типа (Кегень, Чарын, Каркара) оно равно 4,0—5,3.

Необходимо оговориться, что влияние химического состава вод на миграцию в них фтора не всегда можно заметить. Например, некоторые сульфатные озера Центрального Казахстана не уступают водоемам карбонатного типа, так как не для всех изученных щелочных вод характерна большая величина pH.

Накопление фтора в водах с уменьшением концентрации водородных ионов связывают с ростом его подвижности в гидрокарбонатных водах [106]. Такая точка зрения отражена во многих работах. Но основным фактором, определяющим обогащенность вод фтором, нужно считать процесс выщелачивания его из пород. Количество фтора, извлекаемого водой из пород, находится в прямой зависимости от величины pH вытяжки.

В мацестинских водах наблюдается постоянство отношения $\frac{F^-}{Cl^-}$ [122], но эта зависимость прослеживалась в узком интервале минерализации (1—8 г/л Cl⁻). Фтор следует за режимом минерализации и в водах каменноугольных месторождений [20]. Здесь колебания солености были несколько больше (8—50 мг-экв/л). Зато для вод с минерализацией, превышающей 30 мг-экв/л, получены всего три цифры.

В противоположность этим результатам, в статье [272], подводящей итоги работ по распространению фтора в поверхностных водах нашей страны, отмечается отсутствие определенной зависимости между содержаниями солей и фторида. Но вывод автора основан на сравнении вод одной группы — пресных. К тому же воды были различного происхождения.

Таким образом, в вопросе корреляции между концентрацией фтора в водах и их минерализацией не было достаточной ясности. Полученный нами материал для вод с минерализацией всех градаций — от пресных до рассолов — позволяет выяснить затронутый вопрос. Оказывается, фтор следует за изменениями солености воды только в пределах

одного и того же водоема (это было показано на примере озер Экибастуз, Калибек и др.) или в случае вод, одинаковых по составу и формирующихся в аналогичных литологических условиях. Хотя поверхностные рассолы содержат больше фтора, чем слабоминерализованные воды, в Центральном Казахстане нашлось немало пресноводных озер, по количеству фтора не уступающих соляным водоемам (см. табл. 42).

Отсутствие прямой связи между концентрацией фтора в природных водах и их минерализацией (рис. 26) обусловлено двумя причинами: зависимостью миграции этого элемента от солевого состава воды и литологической характеристики водосборных площадей озер (о чем уже говорилось) и извлечением фтора из водной среды при ее концентрировании. Роль последнего фактора иллюстрируется рисунком 27, на котором изображено отношение $\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ для вод разной минерализации.

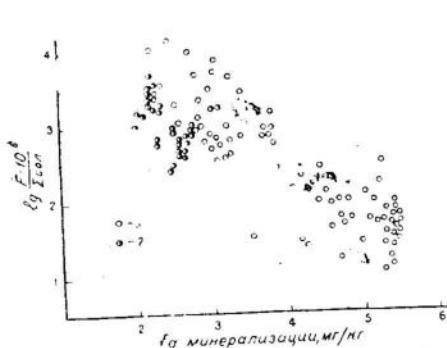


Рис. 27. Относительное содержание фтора в поверхностных водах разной минерализации. 1 — озера, 2 — реки.

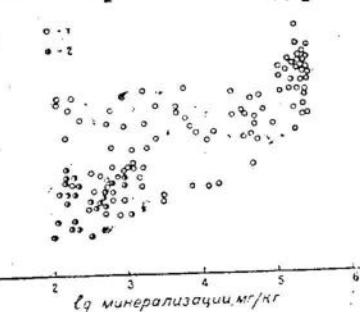


Рис. 26. Содержание фтора в поверхностных водах различной минерализации. 1 — озера, 2 — реки.

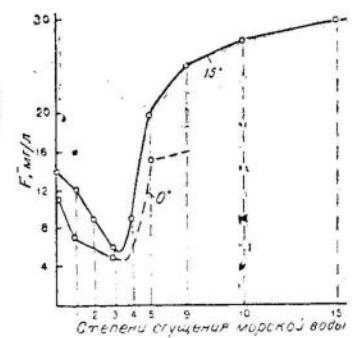


Рис. 28. Растворимость флюорита в морской воде различной солености (по [189]).

Возникает вопрос о путях выделения фтора в водных бассейнах. По данным [189], растворимость флюорита в чистой воде по F составляет 1 мг/л при 0° и 15 мг/л при 20°. В пресных и солоноватых водах Казахстана содержится

Таблица 44

Содержание фтора в водах источников Джунгарского и Заилийского Алатау (1962 г.)

Источник	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$F \cdot 10^4, \%$	$\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$	Водовмещающие породы
Термальные источники				
Горельник	0,015	4,8	320	
Алмаарасан	0,021	7,0	330	
Талгарский	0,024	3,8	160	
Копальский	0,028	20	710	Гранитоиды
Ойсазский	0,042	14	330	
Коксуйский	0,057	15	260	
Копаларасанский	0,067	9,6	140	
Джамантинский	0,046	12	260	
Тастынтерекский	0,055	12	220	
Борохудзирский	0,10	5,8	58	
Тургенский	0,11	5,2	47	Кислые и средние эфузивы
Барлыкский	0,17	3,8	22	
Айнабулак	0,22	5,2	24	
Аяккалкан	0,40	3,2	8	Пески, глины
Холодные источники				
В р-не Горельника	0,031	0,28	9	Гранитоиды
В р-не Коксуйских терм	0,0090	0,48	53	
У р. Талгар	0,010	0,68	68	
С.-в. склон хр. Койтас	0,035	0,30	8,6	
С.-в. склон гор Баянжу- рек	0,049	0,49	10	
У подножия гор Алтын- Эмель	0,041	0,48	11	Кислые эфузивы
Южный склон гор Сары- чабан	0,024	0,080	3,3	
Верховые р. Текели	0,040	0,40	10	Конгломераты, песчаники, слан- цы
С.-з. склон гор Лобаше- ны	0,046	0,60	13	

Таким образом, термальные источники Казахстана по количеству фтора превосходят большинство углекислых минеральных вод Памира и весьма близки к некоторым высокотемпературным ($65-70^\circ$) азотным водам того же региона, содержащим $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$ F [216]. Они не уступают и Пиренейским термам, которые также отличаются повышенным содержанием фтора — $(5-8) \cdot 10^{-4} \%$ [5]. В известных минеральных источниках Кавказа (Пятигорск, Ессентуки, Кисловодск, Железноводск) присутствует всего $2 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-4} \%$ F [66].

<10 мг/л фтора (за исключением термальных источников). В этих условиях возможность осаждения CaF_2 исключается.

Как видно из рисунка 28, растворимость флюорита в морской воде падает до определенной степени ее сгущения. В дальнейшем она существенно возрастает и при солености примерно 15—25% достигает 20—25 мг/л F. В некоторых соляных озерах Казахстана концентрации фтора достигают таких величин, и в них возможно осаждение флюорита.

Содержание 2,88—11,09 г/л CaCl_2 в воде снижает растворимость флюорита почти в четыре раза. В том же направлении действуют другие кальциевые соли. Отсюда можно было ожидать подавления подвижности фтора в хлор-кальциевых рассолах. Но наши наблюдения почему-то не показали такой корреляции. Хлоридные озера Калибек, Уштаган и Экибастуз оказались в группе соляных озер, обогащенных фтором. По отношению к общей массе солей в этих водоемах фтора даже больше, чем в сульфатно-натриевых рассолах, и они в этом плане приближаются к содовым озерам. На обогащение фтором сильноминерализованных вод с высоким содержанием Ca^{2+} , Mg^{2+} и SO_4^{2-} указывается в работах [113, 268].

Анализами 8 проб [408] установлено 0,5—1,6 мг/л фтора в хлор-кальциевых водах нефтяных месторождений и 2,3—10,4 мг/л в щелочных нефтяных водах. Эти цифры для рассолов хлоридного типа кажутся заниженными, ибо они даже ниже минимальной растворимости CaF_2 в водных растворах: 2,6—3,4 мг/л F при содержании CaCl_2 от 2,88 до 11,09% [189], а ведь натриевые и магниевые соли увеличивают растворимость флюорита в значительных размерах. Может быть, по этой причине в некоторых рассолах хлоридного типа повышенено содержание фтора. Для уточнения данного вопроса необходимо знать влияние кальциевых солей на растворимость флюорита в присутствии главнейших ионов природной воды.

Авторы [225, 226, 318, 446] изучали содержание фтора в некоторых подземных водах Казахстана (колодцы, источники и скважины). Содержание фтора в казахстанских термах впервые изучено нами [276].

Проведенные в 1962 г. исследования показали, что термальные воды Джунгарского и Заилийского Алатау характеризуются высокими концентрациями фтора ($3,2 \cdot 10^{-4}$ — $2,0 \cdot 10^{-3} \%$). Наиболее богатыми оказались источники Копальский, Ойсазский, Коксуйский, Тастьнтерекский и Джамантинский, за ними идут Алмаарасан и Копаларасан ($7,0 \cdot 10^{-4}$ — $9,6 \cdot 10^{-4} \%$). В значительно меньших количествах фтор присутствует в термах Аяккалкан, Талгарский, Барлыкский и др. (табл. 44).

При сравнении термальных источников с холодными привлекает внимание тот факт, что в последних концентрация фтора в десять и более раз ниже, несмотря на формирование их в тех же литологических условиях, что и теплые минеральные воды. Далее, холодные источники, связанные с гранитоидами, имеют отношение $\frac{F \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}} \approx 10-50$, а в термальных водах предгорных районов оно достигает нескольких сот. Эти различия вызваны тем, что растворимость фторита — основного носителя фтора в горных породах Тянь-Шаня — в водно-солевых растворах довольно заметно увеличивается с повышением температуры.

Значение состава контактирующих горных пород и химического типа вод в содержании фтора, ярко проявляющееся в поверхностных водах и рассолах, хорошо видно и на примере изученных терм. Воды источников Айнабулак, Аяккалкан, Тургенский, Бар-

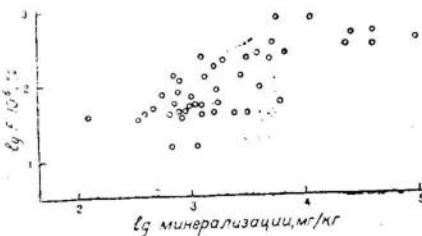
Рис. 29. Содержание фтора в грунтовых водах Казахского нагорья и Прииртыша.

лыкский и др., расположенные в районах распространения глинистых отложений и эфузивов, намного беднее фтором (с учетом минерализации), чем воды содового типа, изливающиеся по трещинам в гранитах.

Мы уже отмечали, что неодинаковый химический состав вод и различие условий, в которых они формируются, являются одной из основных причин отсутствия прямой связи между фтором и суммой главнейших ионов в водах. В связи с этим определенный интерес представляют воды, приуроченные к однотипным породам. К сожалению, полученный материал (изучено всего несколько соляных источников) не позволяет прийти к определенному выводу. Но все же, судя по рисунку 29, на котором представлены грунтовые воды озерно-аллювиальных отложений, можно говорить о тенденции фтора к повышению его количества в сторону более минерализованных источников.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ОСАДКАХ И ИЛОВЫХ РАСТВОРАХ ОЗЕР

В геохимии фтора одной из существенных задач является выяснение условий его концентрации в осадках. Я. В. Саймолов [375] считал, что фтор не является редким элементом



для осадочных серий, и накопление его, так же как и фосфора, возможно, происходит при помощи живых организмов. Такого же мнения был А. Е. Ферсман, который придавал большое значение биогенному фактору в образовании флюорита.

Однако не все исследователи придерживаются такой точки зрения. Авторы [70, 267, 360] считают, что выделение флюорита в осадках происходит химическим путем одновременно с накоплением карбонатных отложений, гипсов и ангидритов в остаточных морских бассейнах. Правда, Г. И. Бушинский не исключает возможности участия организмов в концентрации фтора в осадочных породах с образованием флюорита [70].

В последние годы фтор в осадочных породах изучался в основном В. В. Даниловой [143], С. Коритингом [490], Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной [131—133, 184]. Важные экспериментальные исследования, проливающие свет на условия образования флюорита и фторапатита в осадочных породах, выполнены авторами [188, 189].

Современные осадки изучены гораздо хуже. Е. Шеферд [503] и Р. Сералин [502] изучали содержание фтора в морских отложениях. Кейт и Дегенс [203] приводят среднее содержание фтора в пресноводных глинах. Е. С. Залманзон [162] проанализированы некоторые илы оз. Балхаш. В работе [437] обобщены данные по содержанию фтора в иловых водах и осадках ряда океанов.

Мы совместно с З. А. Базилевич и А. Л. Мазуровой изучали накопление фтора в озерных осадках [35, 299, 304]. В первую очередь нас интересовало, зависит ли содержание фтора в осадках от солености водоемов, т. е. можно ли его использовать в качестве генетического критерия глинистых отложений. По мнению американских исследователей [203], фтор в осадочных породах указывает на их генезис. В то же время авторы [133] не обнаружили никакого различия в содержании фтора в глинах морского и пресноводного происхождения.

Объектами для нашей работы послужили крупные водоемы Казахстана, различающиеся по степени минерализации и условиям питания.

В таблице 45 приведены результаты определения фтора в илах пресных и соляных озер Казахстана. Во всех изученных нами пресноводных осадках содержание его колеблется в довольно узких пределах: от $4,0 \cdot 10^{-2}$ до $8,7 \cdot 10^{-2}\%$. Лишь в двух образцах, взятых из оз. Уялы в Алакольской впадине, количество фтора было несколько повышенено (до 0,10%). Наши данные совпадают с данными для оз. Балхаш, в илах которого найдено $(3,7-12) \cdot 10^{-2}\%$ F [162], в среднем 6,4.

Таблица 45
Содержание фтора в озерных илах, $10^{-2}\%$

Озеро	Коли- чество проб	Общий		Водорастворимый		
		пределы	сред- нее	пределы	сред- нее	% к обще- му коли- честву
Пресноводные илы						
Сасыкколь*	3	4,8—8,0	6,9	0,12—0,14	0,13	1,5—2,9
Уялы	5	5,6—10	8,3	0,18—0,17	0,15	1,3—2,5
Кургальджин	12	4,0—8,7	6,9	0,10—0,20	0,14	1,5—3,2
Жукей	2	5,0—5,9	5,4	0,17—0,20	0,18	2,9—4,0
Балхаш*	10	3,7—12	6,4	—	—	—
Среднее	32		6,4		1,15	2,2
Соленоводные илы						
Селетытениз	3	4,9—7,1	5,8	0,19—0,22	0,20	3,1—4,1
Б. Тенгиз	4	5,2—7,6	6,8	0,12—0,20	0,15	1,6—2,7
М. Тенгиз	3	6,1—6,5	6,3	0,13—0,21	0,16	2,1—3,2
Калибек	3	5,4—6,5	5,5	0,11—0,19	0,14	1,7—3,5
Жалаулы	3	5,9—6,8	6,3	0,15—0,24	0,20	2,5—3,5
Среднее	16		6,1		0,17	2,8

* Данные [162].

$\cdot 10^{-2}\%$. Среднее содержание фтора в четырех других водоемах составляет $(5,4—8,2) \cdot 10^{-2}\%$. По анализам 32 проб, среднее количество фтора в пресноводных илах характеризуется цифрой $6,4 \cdot 10^{-2}\%$.

Для изучения соленоводных илов были выбраны озера Селетытениз, Б. Тенгиз, М. Тенгиз, Жалаулы и Калибек. Здесь, так же как и в пресноводных озерах, валовое содержание фтора практически не меняется при переходе от одного объекта к другому. Между тем указанные озера отличаются не только различной соленостью, но и неодинаковыми концентрациями фтора в водных массах. В Селетытенизе и Б. Тенгизе установлено $(1,9—2,9) \cdot 10^{-4}\% F$, т. е. на порядок меньше, чем в оз. Калибек. Не обнаруживается никакой разницы даже между пресноводными и соленоводными илами.

Таким образом, гидрохимические условия седиментации совершенно не влияют на поступление фтора в донные отложения озер. Объясняется это тем, что в осадках его в сотни и тысячи раз больше, чем в озерных водах и рассолах, а также тем, что фтор, как и хлор, не обладает способностью

к сорбции минеральными коллоидами. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что в пресноводных и соленоводных илах фтор в водорастворимой форме находится в одинаковых количествах, а бром, обогащающий илы в результате адсорбции, вымывается водой из илов соляных озер больше, чем из пресноводных осадков.

По А. В. Казакову [188], в морских бассейнах нормальной солености широко протекает садка фторапатита. В континентальных водоемах также может образовываться это трудно растворимое соединение, ибо не только в соляных, но и во многих пресных и солоноватых озерах фтора столько же, сколько в морях ($6,0 \cdot 10^{-5}—1,2 \cdot 10^{-4}\%$) [101]. Они близки и по содержанию фосфора. Кроме того, в соляных озерах в отличие от пресноводных не исключена возможность выпадения флюорита, о чем говорилось при разборе условий миграции фтора в водах. Но эти процессы не влияют на содержание фтора в озерных илах.

Таблица 46
Содержание фтора в осадках и горных породах, по данным разных авторов

Тип осадков и пород	Коли- чество образцов	$F \cdot 10^2, \%$		Литератур- ный источник
		пределы	среднее	
Илы пресноводных озер Ка- захстана	22	4,0—10	6,6	[299]
Илы оз. Балхаш	10	3,7—12	6,4	[162]
Илы соляных озер Казахстана	17	4,9—7,6	6,1	[299]
Глинистые осадки Тихого и Атлантического океанов	34	2,0—11	4,7	[503]
Красные глины Тихого океа- на	8	3,1—7,1	5,4	[441]
Глинистые осадки Тихого и Индийского океанов	2	5,8—6,0	5,9	[441]
Глинистые и глинисто-карбо- натные осадки Черного мо- ря	35	3,0—7,1	5,5	[441]
Осадочные породы (глины, сланцы)			5,0	[103]

Интересно отметить, что Е. Шеферд [503] среднее содержание фтора в осадках Тихого и Атлантического океанов определяет в $4,7 \cdot 10^{-2}\%$ (34 образца). Океанические и морские осадки содержат в среднем $(5,4—5,9) \cdot 10^{-2}\% F$ при колебании от $3,0 \cdot 10^{-2}$ до $7,1 \cdot 10^{-2}\%$ [441].

Таким образом, сравнивая данные отсечения, образованные в водоемах разных физико-географических типов, мы приходим к важному выводу, что фтор в современных осад-

ках находится вне зависимости от условий их образования: континентальные (пресноводные и соленоводные) и морские отложения весьма близки друг к другу. В таблицу 46 сведены данные, иллюстрирующие это положение.

Весьма примечательно, что присутствие фтора в горных породах тоже не связано с их генезисом и условиями залегания. Так, в пресноводных отложениях Забайкальских и Зея-Буреинских впадин, подвергавшихся промыванию пресными водами, Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина [133] нашли в среднем $(2,7-9,0) \cdot 10^{-2}\%$ F. В морских породах мела Бухаро-Хибинской области, залегающих в зоне свободного водообмена, среднее содержание фтора равно $4,5 \cdot 10^{-2}\%$.

Таблица 47

$\frac{F \cdot 10^2}{Cl}$ в илах пресноводных и соляных озер

Тип ила	Количество проб и озер	Cl, %	$\frac{F \cdot 10^2}{Cl}$
Пресноводный	16(4)	0,014—0,19	48—510
Соленоводный	13(4)	1,61—8,35	0,73—4,3

Примечание. Пресноводные озера: Сасыкколь, Уялы, Балхаш, Кургальджин; соляные озера: Селетынез, Кулундинское, Б. Тенгиз, М. Тенгиз.

В свете приведенных результатов мы должны отметить ошибочность вывода Кейта и Дегенса [203], предлагающих использовать фтор в качестве критерия для выделения пород морского и пресноводного происхождения. Этот вывод сделан на основании таких данных: в морских сланцеватых глинах пенсильванской формации содержится $8,2 \cdot 10^{-2}\%$ F (среднее для 15 проб), а в пресноводных сланцеватых глинах — $6,4 \cdot 10^{-2}\%$ F (15 образцов).

Если же взять отношение фтора к хлору, то мы видим совершенно иную картину, а именно: илы соляных озер с минерализацией 3—10% характеризуются $\frac{F \cdot 10^2}{Cl} < 5$, в то время как для пресноводных илов этот коэффициент составляет 50—500 (табл. 47).

При гравитационном уплотнении илов фтор-хлорный коэффициент в значительной степени меняется, так как в ходе диагенеза не сохраняется первоначальное содержание хлора в осадках. Но все же, пользуясь этим показателем, можно получить некоторое указание относительно генезиса пород [281]. На наш взгляд, он не будет уступать бром-хлор-

ному коэффициенту, предложенному для этой цели рядом авторов (см. главу IV).

По мнению Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной, «высокое содержание фтора в золе битума (до 1,05%) и углей выдвигает вопрос о связи с органическими компонентами. Вопрос этот совершенно не изучен и требует дальнейших исследований» [131, стр. 352].

В работе [184] рассматривается взаимоотношение фтора с органическим веществом, но четких выводов не делается. Так, в глинах Волгоградской области корреляция между F и C_{org} не была обнаружена, тогда как в породах Зея-Буреинской впадины фтор находится в некоторой зависимости от количества углерода. Оказалось, что содержанию последнего до 1% соответствует $2 \cdot 10^{-2}\%$ фтора (среднее из 7 образцов), а при 1—5% C_{org} фтора содержится в среднем $3,5 \cdot 10^{-2}\%$ (8 образцов). В современных морских осадках, содержащих 0,2—2,2% C_{org} , органика на фтор не влияет [437, 441].

Как видно из рисунка 30, в пресноводных илах какой-либо зависимости между фтором и органическим материалом не улавливается. Во всяком случае образцы, содержащие от 0,35 до 7,9% углерода, имеют одинаковые количества фтора. Эта черта геохимии фтора ярко проявляется не только при сравнении осадков четырех различных озер, она наблюдается и в пределах одного озера Кургальджин ($C_{org} = 0,35-3,2\%$).

Далее, мы решили обратиться к органическим осадкам. Кстати, заметим, что наши сведения дают первое представление о нахождении фтора в торфах и сапропелях.

Из таблицы 48 видим, что сапропели четырех водоемов содержат от $4,7 \cdot 10^{-2}$ до $15 \cdot 10^{-2}\%$ F (на сухой материал). Средняя величина для 16 проб составляет $9,6 \cdot 10^{-2}\%$. Таким образом, в пресноводных сапропелях фтора в среднем в 1,5 раза больше, чем в илах. Максимальные количества фтора найдены в оз. М. Чебачье (0,11—0,15%), данные отложения которого наиболее обогащены органическим материалом. Мы рассчитали соотношение между фтором и органической частью сапропелей (за ее количество условно принята потеря при прокаливании сухого материала), которое оказалось практически одинаковым для изученных осадков. Все это достаточно убедительно свидетельствует об обогащении са-

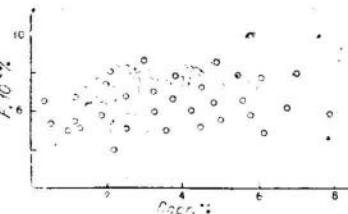


Рис. 30. Содержание фтора в пресноводных илах с различным количеством органического вещества.

Таблица 48

Содержание фтора в сапропелях и торфах, $10^{-2}\%$

Водоем	№ пробы	Общий		Водорастворимый к сухому веществу	% к общему количеству	Зола, %	$F \cdot 10^3$ органическое вещество
		на сухое вещество	на золу				
Пресноводные сапропели							
Котырколь	260	8,3	18	—	—	46,2	1,6
	259	8,7	28	0,46	5,3	30,6	1,3
	258	7,2	14	0,52	7,2	50,3	1,4
	261	8,6	19	—	—	46,0	1,6
Жукей	222	7,5	20	0,30	4,0	37,2	1,2
	273	7,4	22	0,28	3,8	33,9	1,1
М. Чебачье	218	13	50	—	—	25,9	1,7
	220	13	47	0,44	3,4	28,1	1,8
	269	15	54	0,44	2,9	28,3	2,1
	270	12	42	—	—	28,8	1,7
Б. Чебачье	272	11	29	0,38	3,4	38,7	1,8
	271	15	38	0,36	2,4	39,5	2,5
Боровое	265	4,7	9	0,25	5,3	52,1	1,9
	266	7,6	22	0,23	3,0	34,4	1,2
	217	4,9	10	0,20	4,1	47,9	0,96
	267	8,0	—	—	—	—	—
Среднее		9,6	28	0,35	4,0	—	1,5
Торфы							
Еркен	12	4,3	21	0,21	4,9	20,8	0,56
	14	3,8	25	0,23	6,0	15,2	0,45
	15	3,8	8,6	—	—	44,2	0,68
	17	3,5	8,0	0,26	7,4	43,8	0,63
	19	3,9	24	—	—	16,4	0,47
Тентек	11	3,5	22	0,30	8,6	16,3	0,42
	10	3,0	—	0,22	7,3	—	—
	9	5,0	29	0,37	7,4	17,2	0,60
	8	5,0	38	—	—	13,0	0,57
Среднее		4,0	22	0,26	6,9	—	0,55

пропелей фтором. Биогенный путь накопления фтора особенно заметен при пересчете его содержания на минеральный остаток. При этом количество фтора повышается до $(9,0 - 54) \cdot 10^{-2}\%$, и среднее его содержание достигает уже

$0,28\%$, т. е. в 4 раза больше, чем в обычных илах ($6,4 \cdot 10^{-2}\%$).

Фтор был обнаружен во всех проанализированных торфах, но в гораздо меньшем количестве, чем в сапропелях ($3,0 \cdot 10^{-2} - 5,0 \cdot 10^{-2}\%$). Если же расчет вести с учетом процента зольности, то цифры резко возрастают и приближаются к показателям по сапропелям.

Обычно химические элементы могут концентрироваться в органогенных осадках за счет исходного растительного материала и путем сорбции их коллоидными частицами. Наши опыты показали, что фтор практически не поглощается торфом и сапропелем. Поэтому обогащение последних фтором можно расценивать только как результат повышенного его содержания в растительных и животных организмах.

В свете приведенных результатов бесспорный интерес представляют данные по каменным углем. Особого внимания заслуживает тот факт, что угли Кузбасса, Донбасса и Караганды содержат фтор в тех же количествах, что сапропели и торф. В золах этих углей находится $(5,4 - 64) \cdot 10^{-2}\% F$, в среднем больше $0,02\%$ [131]. Можно думать, что органическое вещество прочно связывает фтор и он фиксируется в каустобиголитах. Во всяком случае, из органических осадков современных водоемов фтор вымывается горячей водой очень мало ($2,4 - 8,6\%$ от общего количества).

Растения (наземные, пресноводные и морские) до сих пор почти не охарактеризованы по содержанию фтора. Но мы исходя из результатов изучения торфов и сапропелей склонны допускать значительную роль фтора в жизнедеятельности организмов. Причем в растениях он должен быть представлен больше, чем в породах и почвах. Цифры, приведенные в работе [144]: $3,7 \cdot 10^{-3}\% F$ в наземных и $4,0 \cdot 10^{-3}\% F$ в пресноводных растениях (на сухое вещество), мы считаем сильно заниженными. Они, вероятно, показывают нижний предел содержания фтора в растениях.

Вертикальное распределение фтора изучалось нами в осадках различного типа: в сапропелевых отложениях трех водоемов, в пресноводных илах оз. Кургальджин и в илах четырех крупных соляных озер Центрального Казахстана. Во всех изученных колонках по глубине отмечаются лишь небольшие колебания в ту или другую сторону [299]. Иначе говоря, процесс диагенеза не отражается на содержании фтора в осадках (Приложение 8). Отсутствие вертикальной стратификации нужно рассматривать как следствие прочной связи фтора с компонентами осадка. В озерных илах водорастворимой части фтора всего $(1,0 - 2,0) \cdot 10^{-3}\%$ (см. табл. 45). Основными носителями фтора в современных осад-

Таблица 49

Распределение фтора в иловых растворах верхних горизонтов озерных отложений (1962—1963 гг.)

Озеро	Жидкая фаза*	$F \cdot 10^4$, %	Cl^- , %	$\frac{F \cdot 10^4}{Cl^-}$	Тип осадка
Пресные озера					
Боровое	1(2) 2(3)	1,8—2,0 1,9—2,3	$(7,5—8,5) \cdot 10^{-4}$ $(8,0—17) \cdot 10^{-4}$	$(22—24) \cdot 10^2$ $(12—24) \cdot 10^2$	Сапропель
Щучье	1(2) 2(3)	3,2—3,6 3,6—5,0	$(14—19) \cdot 10^{-4}$ $(21—35) \cdot 10^{-4}$	$(20—24) \cdot 10^2$ $(10—20) \cdot 10^2$	»
Б. Чебачье	1(2) 2(2)	5,0—5,4 6,2—6,9	$(7,2—7,8) \cdot 10^{-3}$ $(8,0—9,0) \cdot 10^{-3}$	$(7,0—7,4) \cdot 10^2$ $(7,7—7,8) \cdot 10^2$	»
М. Чебачье	1(2) 2(2)	7,4—7,6 8,2—8,6	$(9,4—9,8) \cdot 10^{-2}$ $(9,0—10) \cdot 10^{-2}$	77—81 82—86	»
Котырколь	1(1) 2(4)	3,8 $\frac{3,8—4,8}{4,3}$	$52 \cdot 10^{-4}$ $(52—53) \cdot 10^{-4}$	7,3 $\frac{7,3—9,1}{8,5}$	»
Жукей	1(2) 2(5)	1,4—1,7 $\frac{1,7—2,6}{1,9}$	$(5,8—6,3) \cdot 10^{-2}$ $(5,4—7,5) \cdot 10^{-2}$	24—27 $\frac{25—44}{34}$	Ил
Кургальд-жин	1(3) 2(4)	0,78—0,8 $\frac{1,5—1,7}{1,6}$	$(7,4—7,6) \cdot 10^{-2}$ $(7,5—13) \cdot 10^{-2}$	$\frac{11—26}{15}$	»
Соляные озера					
Селетытениз	1(1) 2(2)	1,7 2,8—3,0	1,64 $2,03—2,17$	1,1 $1,4—1,5$	Ил
Б. Тенгиз	1(3) 2(7)	1,6—1,8 $\frac{2,3—3,3}{2,6}$	1,75—1,78 $2,36—2,57$	0,90—1,1 $\frac{0,96—1,3}{1,0}$	»
М. Тенгиз	1(3) 2(5)	4,8—5,6 $\frac{2,9—7,4}{4,9}$	3,65—3,67 $4,51—5,12$	1,1—1,3 $\frac{0,81—1,5}{1,2}$	»
Бурлю	1(2) 2(6)	4,5—5,6 $\frac{3,2—4,9}{4,1}$	2,81—3,0 $1,31—2,30$	1,5—2,0 $\frac{1,7—3,2}{2,5}$	»
Калибек	1(2) 2(2)	16—18 17—21	13,89—14,30 $13,49—15,07$	1,1—1,3 $1,3—1,4$	»

* 1 — вода озера, 2 — иловый раствор, в скобках указано количество проб.

Примечание. В знаменателе дано среднее содержание F и $\frac{F \cdot 10^4}{Cl^-}$.

ках, очевидно, являются, труднорастворимые фторсодержащие минералы. Вследствие этого и растворимая часть фтора в озерных осадках со временем подвергается лишь небольшим колебаниям.

В сапропелях, как мы уже отмечали, значительная доля фтора приходится на органическое вещество. Но последнее, по-видимому, довольно прочно удерживает фтор, ибо горячими водами из сапропелей его вымывается меньше 4%. Возможна, в силу этого в иловых и сапропелевых отложениях фтор распределяется одинаково. Непонятно другое. Иод и бром тоже входят в состав органических соединений сапропелей и прочно захватываются ими. Тем не менее озерные осадки вообще и сапропели в частности со временем теряют часть йода и брома.

Переходим к обсуждению фактического материала, полученного при изучении иловых растворов озер. Распределение фтора между водами и придонными иловыми растворами изучалось в семи пресноводных озерах сульфатного и карбонатного типов, донные отложения которых представляют собой сапропели (5 озер) и илы (оз. Кургальджин и Жукей). В качестве соляных озер были выбраны Селетытениз, Б. Тенгиз, М. Тенгиз, Бурлю и Калибек, представляющие все химические типы озер.

Данные таблицы 49 позволяют получить представление о зависимости распределения фтора в иловых растворах от химических особенностей водоемов и характера донных отложений.

Фтор не накапливается в жидкой фазе донных отложений. Отношение $\frac{F \cdot 10^4}{Cl^-}$ в иловых растворах и водах соответствующих озер имеет близкие величины. Даже воды, пропитывающие сапропели (озера Боровое, Щучье, Б. Чебачье и др.), не обогащаются фтором и, таким образом, совершенно не отличаются от вод, выделенных из минеральных осадков озер Кургальджин и Жукей. Этот факт заслуживает внимания в связи с тем, что йод и бром выделяются из осадков, богатых органическим веществом.

Другой вывод касается взаимоотношения фтора и главнейших ионов иловых растворов. Собранный материал убеждает нас в том, что химический состав воды озер и другие их особенности не имеют никакого значения в миграции фтора в иловых водах и рассолах. В частности, хлор-кальциевые иловые рассолы (оз. Калибек), содержащие 0,25—0,31% Ca^{2+} , не обедняются ионами фтора. Возможные причины этого явления разобраны выше. С другой стороны, щелочные иловые рассолы не накапливают фтор по отношению к рапе.

Изучение озерных иловых растворов позволило отметить,

что морские иловые воды тоже не будут обогащены фтором [299]. Это предположение логически вытекает из следующих сопоставлений. Биологические процессы, протекающие в разных масштабах в морях и континентальных водоемах, не контролируют распределение фтора в иловых растворах. Далее, морские и озерные осадки содержат одинаковые количества фтора. Указание на обогащение океанических иловых вод фтором в среднем в два раза по сравнению с водой океана опирается на сопоставление среднего содержания фтора в иловых растворах и водах океана [441]. Между тем концентрация этого элемента в иловых водах Атлантического, Индийского и Тихого океанов колеблется в довольно широких пределах ($1 \cdot 10^{-4}$ — $5,2 \cdot 10^{-4}\%$). При сравнении иловых растворов и вод одного и того же бассейна результат получился бы другой.

Вертикальное распределение фтора в иловых растворах изучалось в пресноводных озерах с сапропелевыми отложениями и в соляных озерах Б. Тенгиз, М. Тенгиз и Жалаулы. Оказалось, что иловые воды сапропелевых отложений сохраняют концентрацию фтора по всей длине колонок (2—3,5 м). В жидкой фазе соленоводных осадков наблюдаются лишь небольшие колебания с глубиной в соответствии с изменением солености иловых растворов. По-видимому, фтор, так же как и хлор, не участвует в процессе диагенеза осадков.

В иловых водах Черного моря содержание фтора с глубиной понижается. Некоторые исследователи пытаются это связать с увеличением концентрации ионов кальция в жидкой фазе осадков по вертикали и осаждением фтора в виде флюорита. Однако в данном случае CaF_2 не может осаждаться. В самом деле, растворимость флюорита в морской воде в присутствии CaCl_2 (0,1 % Ca^{2+}) составляет $(3—4) \cdot 10^{-4}\%$ по F [188], а в черноморских иловых растворах на глубине 5—9 м содержится $(1—2) \cdot 10^{-4}\%$ F и 0,01—0,09 % Ca^{2+} .

Вертикальную зональность в иловой толще Черного моря можно понять, учитывая прямую связь между F^- и Cl^- в жидкой фазе осадков. Дело в том, что глубинные иловые воды этого моря опреснены в 1,5—2 раза по сравнению с иловыми водами верхних горизонтов.

Глава VI

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ БОРА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Распространение бора в рассолах и водах Казахстана изучено крайне неудовлетворительно. Имеющиеся сведения были далеко не полными и относились преимущественно к соляным озерам. Охарактеризованы в основном поверхностные рассолы Западного Казахстана [233, 241, 242, 423—425].

Для остальных районов нашей республики были известны только ориентировочные данные по некоторым соляным озерам [192].

Еще хуже обстояло дело с изучением пресноводных водоемов (которыми изобилует территория северных районов Казахской ССР) и многочисленных крупных и малых рек. В этих водах почти не определялось содержание бора. В литературе мы нашли данные лишь для рек Урала, Аму-Дары и Сыр-Дары [206, 423]. Очень мало работ посвящено слабоминерализованным водам, за исключением минеральных.

В 1956—1962 гг. нами совместно с Р. Е. Жайминой [282] изучалось распределение бора в поверхностных и подземных водах северных, центральных и юго-восточных районов Казахстана и Кулунды.

Соляные озера. Содержание бора* в соляных озерах Казахстана колеблется в широких пределах. В большей части озер находится $(5—20) \cdot 10^{-4}\%$ бора, а в отдельных случаях — $(3,5—6,9) \cdot 10^{-3}\%$. Наиболее обогащены этим элементом озера Танатар, Сейтенъ, Маралды, Анжбулат, Малиновое. Повышенная бороносность отмечена для озер бассейна как современной, так и древней Аму-Дары [423]. Богата бором рапа оз. Султан-Санджар: $\frac{\text{B} \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}} > 10$. В некоторых озе-

* Бор в водных и донных отложениях определялся колориметрическим методом [209, 364].

рах Челкарской группы концентрация бора превышает $3 \cdot 10^{-3}\%$. Накопление бора в ряде соляных озер Западного Казахстана, очевидно, связано с их питанием за счет подземных вод, выщелачивающих пермские соляные отложения. Следует иметь в виду и то обстоятельство, что здесь не только глубинные, но и поверхностные воды, почвы и растения также сравнительно богаты бором.

На рисунке 31 показано содержание бора в соляных озерах Казахского нагорья, Прииртышья и Кулундинской степи. Как видно, бор в рассолах не коррелируется со степенью минерализации.

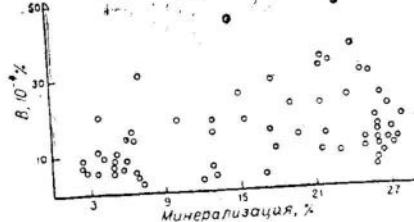


Рис. 31. Содержание бора в рапе соляных озер Центрального и Северного Казахстана и Кулунды.

химический состав воды и условия его формирования. На этих факторах необходимо остановиться.

Влияние ионного состава воды на миграцию бора известно сравнительно давно. Л. А. Гуляева [129], изучив воды Азербайджанских нефтяных месторождений, обнаружила, что содержание в них бора зависит от химического типа воды. Такой же вывод следует из данных [408, 414, 433]. Щелочные нефтяные воды по количеству бора богаче хлор-кальциевых, хотя первые менее минерализованы. К настоящему времени накоплен значительный материал [249, 328, 416, 453], бесспорно доказывающий приуроченность бора к щелочным водам. Но все эти данные получены для нефтяных вод и минеральных источников, поверхностные воды и рассолы с этой стороны не были изучены. Кроме того, в литературе имеются самые разноречивые сведения относительно влияния ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на подвижность бора. Все это побудило нас специально изучить вопрос о взаимосвязи бора с главнейшими ионами в природных водах (в табл. 50 приведены лишь данные по пресным озерам и рекам Казахстана).

Полученные результаты сведены в таблицу 51, где содержание бора в озерах рассмотрено в зависимости от их химического типа.

Таблица 50

Содержание бора в пресных и солоноватых озерах и реках Казахстана

Озеро	Дата отбора пробы	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$B \cdot 10^4$	$\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$	$B \cdot 10^4$	Тип воды
			1	2	3	

Пресные и солоноватые озера

Прииртышье

Бегень	1. VII 1962	0,64	1,1	1,7	115	Карбонатный
Костаутерек	1. VII 1962	0,25	2,9	12	453	*
Канонерка	29. VI 1962	0,018	0,14	7,8	25	*
Малыйбай	29. VI 1962	0,56	0,87	1,6	3,3	*
Пшенды	30. VI 1962	0,54	2,9	5,3	57	*
Шагалалы	1. VII 1962	0,52	7,7	15	700	*

Казахское нагорье

Боровое	11. VIII 1962	0,016	0,022	1,4	26	Карбонатный
восточный берег	5. VII 1962	0,018	0,030	1,7	30	*
середина						
Б. Чебачье	28. VII 1958	0,063	0,13	2,1	15	*
с.-в. берег	11. VIII 1962	0,053	0,079	1,5	11	*
там же						
М. Чебачье	12. VII 1961	0,27	0,45	1,7	4,7	Сульфатный
ю.-з. берег	10. VIII 1962	0,29	0,44	1,5	4,6	*
там же						
Щучье	10. VII 1961	0,029	0,042	1,4	28	Карбонатный
середина	11. VIII 1962	0,027	0,035	1,3	27	*
там же						
Зерендинское	15. VII 1961	0,095	0,24	2,5	15	*
Арыкбалык	14. VII 1961	0,070	0,11	1,6	16	*
Имантау	22. VII 1958	0,095	0,16	1,7	10	*
Шалкар	12. VII 1958	0,50	0,78	1,5	2,6	Сульфатный
ю.-в. берег	15. VII 1961	0,49	0,53	1,1	2,2	
там же						
Лобаново	14. VII 1961	0,061	0,11	1,8	7,8	Карбонатный
Айдаболь	15. VII 1961	0,076	0,24	3,1	16	*
Котырколь	10. VII 1961	0,048	0,32	6,7	78	*
Салмалколь	23. VII 1958	0,87	1,6	1,8	3,1	Сульфатный
М. Кошкол	23. VII 1958	0,38	0,90	2,4	5,2	*
Чаглытенгиз	31. VII 1958	0,51	0,88	1,7	3,7	*
Жукей	11. VII 1961	0,37	0,60	1,6	4,6	*
Тасшалкар	11. VII 1961	0,46	1,1	2,4	6,3	*
Кургальджин	15. VII 1960	0,12	0,27	2,2	3,6	*
Кургальджин	28. VII 1961	0,19	0,34	1,8	4,5	*
Шолак	29. VII 1961	0,53	0,87	1,6	4,1	*
Жаныбекшалкар	18. VII 1960	0,080	0,14	2,3	5,0	Карбонатный
Коржунколь	23. VII 1958	0,11	0,55	5,0	50	*
Коржунколь	16. VI 1961	0,10	0,53	5,3	63	*
Боржокуль	16. VI 1961	0,12	0,28	2,3	23	*
Сабындыколь	29. VI 1960	0,14	0,33	2,4	51	*
Джасыбай	1. VII 1960	0,12	0,32	2,6	30	*
Джасыбай	19. VI 1961	0,13	0,29	2,2	22	*

Продолжение таблицы 50

1	2	3	4	5	6	7
---	---	---	---	---	---	---

Балхаш (п-в Тас-арал)	15. VII 1963	0,094	0,34	3,6	26	Сульфатный
Шолакшалкар	18. VII 1960	0,16	0,35	2,2	7,4	*
Шолакшалкар	29. VII 1961	0,11	0,19	1,7	5,3	*
Жалтырь	29. VI 1962	1,71	14	8,2	38	Карбонатный
Жаланашколь	5. VII 1958	0,25	3,0	12	12	*

Юго-Восточный Казахстан

Сасыкколы	15. VII 1962	0,037	0,19	5,1	59	Карбонатный
Уялы	30. VI 1962	0,13	0,27	2,1	22	*
Алаколь	13. VII 1962	1,10	2,3	2,1	15	Сульфатный
Алматинское	10. VIII 1962	0,019	0,023	1,2	92	Карбонатный
Иссык	8. VIII 1962	0,016	0,020	1,3	83	*

Реки

Зайлийский Алатау

Б. Алматинка	29. V 1961	0,016	0,020	1,2	77	Карбонатный
М. Алматинка	9. VIII 1962	0,018	0,024	1,3	83	*
Иссык	26. V 1961	0,014	0,025	1,8	92	*
Тургень	26. V 1961	0,013	0,026	2,0	70	*
Талгар	12. VI 1960	0,016	0,048	3,0	48	*
Узунагач	13. VI 1960	0,023	0,036	1,6	54	*
Каскелен	30. V 1961	0,020	0,039	1,9	100	*
Чилик	13. VI 1960	0,015	0,015	1,0	24	*
Чилик	29. V 1961	0,018	0,015	0,83	33	*
Алмаарасан	30. V 1961	0,013	0,017	1,3	52	*
Чарын	29. V 1961	0,041	0,050	1,2	14	Сульфатный
Чарын	3. VIII 1962	0,040	0,072	1,8	14	*
Каркара	13. VI 1960	0,037	0,032	0,86	20	*

Джунгарский Алатау

Аксу	17. VII 1962	0,013	0,035	2,7	159	Карбонатный
Тентек	17. VII 1962	0,020	0,034	1,7	261	*
Коксу	28. VII 1962	0,012	0,020	1,7	117	*
Лепса	17. VII 1962	0,020	0,020	1,4	82	*
Баскан	17. VII 1962	0,015	0,037	2,5	185	*

Центральный Казахстан

Или (пос. Или)	5. VIII 1962	0,021	0,064	3,0	42	Сульфатный
Иртыш (Павлодар)	18. VII 1960	0,020	0,043	2,1	37	*
Ишим (Целиноград)	31. VI 1959	0,054	0,23	4,2	*	*
Ишим (Целиноград)	10. VIII 1960	—	0,19	3,8	12	*

Окончание таблицы 50

1	2	3	4	5	6	7
Селеты (пос. Бес-тобе)	20. VII 1959	0,097	0,24	2,5	10	*
Селеты (пос. Бес-тобе)	10. VIII 1961	0,15	0,47	3,1	11	*
Нура (Кургаль-джин)	18. VII 1960	0,10	0,18	1,8	8,5	*
Нура (Кургаль-джин)	10. IV 1961	0,055	0,16	2,9	10	*
Чаглинка	13. VII 1961	0,11	0,50	4,5	41	*
Джабай	17. VII 1961	0,076	0,15	2,0	13	*

Примечание. Места взятия проб указаны в таблицах 8 и 9.

Таблица 51
Влияние химического состава воды на содержание бора в озерах Казахстана и Кулунды

Тип озера	Количе- ство озер	$\Sigma_{\text{сол}}$, %	$B \cdot 10^4$, %	$\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$	
				пределы	среднее
Соляные озера					
Карбонатный	12	2,83—22,99	4,8—69	1,8—4,7	2,9
Сульфатный	5*	4,14—29,06	5,2—34	1,2—2,1	1,5
Сульфатный	30	5,06—28,83	4,4—49	0,24—2,1	0,83
Хлоридный	4	8,48—25,87	1,7—12	0,21—0,90	0,44
Пресные и солоноватые озера					
Карбонатный	25	0,016—1,71	0,020—14	1,8—15	4,3
Сульфатный	13	0,030—1,10	0,19—2,3	1,1—3,6	2,0

* Озера речного питания.

Из этих данных следует, что в условиях поверхности земли наблюдается то же самое, что и в глубинных водах. Наиболее высоким содержанием бора характеризуются карбонатные водоемы, в которых отношение $\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ доходит до 4,7. Щелочные рассолы в среднем в три раза богаче (относительно солености) морской воды, являющейся одним из первоисточников бора. Неслучайно крупные скопления бора связаны именно с галогенезом карбонатного типа. Ярким примером накопления бора в соловых рассолах является знаменитое озеро Сирлз в Калифорнии. В озерах

сульфатного типа бор концентрируется в гораздо меньших количествах. Для них отношение $\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ лежит в интервале от 0,24 до 2,1. Однако встречаются озера, более богатые бором (относительное содержание), чем море.

Хлор-кальциевые озера Экибастуз, Калибек, Уштаган и Кипшак (Казахское нагорье) имеют $\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$, равные 0,21—0,90, в среднем 0,44, т. е. в несколько раз меньше, чем в карбонатных озерах. Если же взять озера сульфатного и хлоридного типов, мы не видим большой разницы между ними. Многие крупные (Жалаулы, Теке, Кызылкак, Бурлинское и др.) и мелкие (Калмакты, Жамантуз, Кобейтуз и др.) сульфатные озера содержат бора относительно минерализации нисколько не больше хлор-кальциевых водоемов Центрального Казахстана.

По А. Е. Ферсману, присутствие осадителей, особенно солей магния и частично кальция, является одним из факторов, вызывающих накопление боратов и их вторичное осаждение. Опираясь на данные по нефтяным водам, он отмечал, что «противопоказанием при нахождении бора является наличие в растворе ионов кальция и магния» [426, стр. 61]. Очевидно, после этого указания, основанного на фактических материалах [408, 414], распространилось мнение, что подвижность бора уменьшается в присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В действительности, обогащение щелочных пластовых вод бором связано не с малым содержанием щелочноземельных металлов, а с более интенсивным выщелачиванием его из горных пород гидрокарбонатно-натриевыми водами и с тем, что в щелочной среде резко подавлено сорбционное извлечение борат-ионов.

Известно, что при сгущении морской воды бор переходит в осадок в карбонатно-сульфатную стадию седиментации, а при дальнейшем галогенезе он удерживается до самой эвтоники. Первичная садка боратов может происходить только при испарении эвтонического раствора, хотя концентрация его в эвтонике во много раз превышает растворимость соответствующих боратов магния.

Большое содержание бора в растворе А. В. Николаев [313] относит за счет процессов комплексообразования. Того же мнения придерживается и М. Г. Валяшко [75], который полагает, что при значительных концентрациях сульфатов и хлоридов магния в растворе последние могут вступать во взаимодействие с анионами полиборных кислот, образуя комплексные соединения, чем содействуют скоплению бора в эвтонических рассолах. Только в особо благоприятных условиях обнаруживается выделение бора в ассоциации с

магнием (борацит, сульфоборит, преображенскит, калиборит). По наблюдениям М. Г. Валяшко [78], из эвтонического раствора оз. Индер борат выделился только через несколько лет стояния.

Несмотря на обширные исследования сложных водно-солевых систем, содержащих бор [373], характер взаимоотношения последнего с различными солями пока еще не раскрыт до конца. Но фактов, подтверждающих высказывания А. В. Николаева, М. Г. Валяшко и других, можно привести немало.

В накоплении бора в природных водах, наряду с их химическим составом, важную роль играет источник пополнения его запасов. Как показали наши исследования, соляные озера сульфатного типа, имеющие $\frac{B \cdot 10^4}{\text{Cl}} > 2,3$ (величина, характерная для воды океана), питаются водами преимущественно с повышенным содержанием бора. Об этом свидетельствуют, в частности, озера речного питания — Б. Тенгиз, Селетынен, Кулундинское, Анжбулат и др. (см. табл. 51). Высоким бор-хлорным коэффициентом обладают также кочевые соляные озера р. Аму-Дары и озера Сарыкамышской впадины [423].

Яркой иллюстрацией роли источника питания в обогащении вод бором является оз. Индер в Западном Казахстане. В химическом составе его рапы ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} занимают примерно такое же место, как во многих других сульфатных соляных озерах. Между тем поверхностная и донная рапа оз. Индер содержит повышенные количества бора. Можно назвать еще оз. Сирлз (США), в рапе которого присутствует 1,1—1,4% бора. На значение источника питания в бороносности водоемов обращает внимание и Т. Ф. Бойко [47].

По наблюдениям [409], в озерах, связанных с вулканизмом, бор концентрируется независимо от состава вод и жесткость воды не препятствует его накоплению в ней. В этой связи заслуживают серьезного внимания результаты изучения подземных вод Прикаспийской низменности Туркмении. Авторы [81] показали, что в хлор-кальциевых рассолах этого региона $\frac{B \cdot 10^4}{\text{Cl}}$ лежит в пределах 2,3—6,3 при содержании бора $(3,2-7,1) \cdot 10^{-3}\%$. Повышенное содержание бора обнаружено и в некоторых хлор-кальциевых рассолах Иркутского амфитеатра [76]. Наконец, высокоминерализованные воды месторождений Ишимбай содержат $1 \cdot 10^{-2}\%$ B, хотя они относятся к хлоридному типу [403].

Таким образом, на основании фактических наблюдений мы должны признать, что щелочноземельные элементы не препятствуют накоплению бора в природных рассолах. Пра-

вильность этого вывода подтверждается сопоставлением максимальных концентраций бора в природных рассолах с растворимостью боратов. Известно, что в ряду кальциевых боратов наибольшей устойчивостью обладает пандермит, а у магниевых минералов — ашарит. По данным [392], растворимость ашарита в воде составляет 0,008% B_2O_3 . А. Б. Здановский и Е. И. Ляховская [163] получили такие же значения растворимости: ашарит — 0,0085% B_2O_3 и пандермит — 0,04% B_2O_3 при 25°. В присутствии большого количества $MgCl_2$ концентрация B_2O_3 может достигать 0,5—0,2%, так как происходит комплексообразование. Воды нефтяных месторождений обычно содержат $n \cdot 10^{-8}$ — $n \cdot 10^{-2}\%$ бора, а содержание бора в поверхностных рассолах редко составляет $n \cdot 10^{-2}\%$. Следовательно, природные рассолы обогащены бором в количествах, не достигающих пределов концентраций, допускаемых произведением растворимости наименее растворимых боратов.

Некоторые авторы связывают миграцию бора в водах с анионным составом. Г. С. Коновалов и О. С. Огурцова [210] полагают, что увеличение концентрации ионов SO_4^{2-} в прудах вызывает повышение подвижности бора, а ионы хлора, наоборот, уменьшают его содержание, что не совсем понятно. Влияние анионов на распределение бора в природных водах требует дальнейшего изучения.

Пресные и солоноватые озера. В Центральном и Северном Казахстане, Заилийском Алатау и Балхаш-Алакульской впадине было обследовано 40 пресных и солоноватых озер. На их примере мы стремились разобраться в вопросах, не получивших разрешения при изучении соляных бассейнов. Это прежде всего влияние литологического характера водосборных площадей на привнос бора в озера. Важно было выяснить поведение бора в водах открытых водоемов при широких колебаниях общей минерализации.

В изученных пресноводных озерах бор представлен в количествах $2,0 \cdot 10^{-6}$ — $5,5 \cdot 10^{-5}\%$, в среднем $> 1 \cdot 10^{-5}\%$. В солоноватых водах с минерализацией до 1,1% (оз. Алаколь) найдено $2,7 \cdot 10^{-4}$ — $7,7 \cdot 10^{-5}\%$ B. Соляные озера содержат бора на один-два порядка выше, чем пресные и солоноватые. Таким образом, если мы выше говорили об отсутствии связи между концентрацией бора и соленостью воды при колебании ее приблизительно от 3 до 26%, то в данном случае, сравнивая отдельные группы озер (пресные, солоноватые и соляные), констатируем четкое различие между ними (рис. 32).

Особый интерес представляет сравнение вод малой минерализации с рассолами по относительной обогащенности их бором. На рисунке 33 приведены данные для озер Казах-

стана и Кулундинской степи [273, 282], Юго-Восточного Забайкалья [108] и Крыма [348], а также содержание бора в прудах засушливых районов юго-востока европейской части СССР [210]. График свидетельствует об обратной зависимости относительной концентрации бора от солености водоемов. В пределах вод одного типа можно проследить явное отставание роста концентрации бора от роста общей минерализации при осолонении водоема. Подавляющее большинство

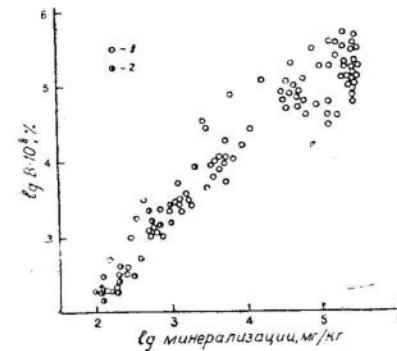


Рис. 32. Зависимость содержания бора в пресных и солоноватых озерах от солености (по данным разных авторов).

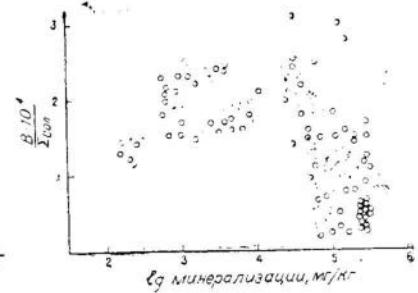


Рис. 33. Относительное содержание бора в озерах и прудах (по данным разных авторов).

ство некарбонатных соляных озер имеет отношение $\frac{B \cdot 10^4}{Cl} < 1$, а в пресных и солоноватых озерах и прудах сульфатного типа оно составляет в среднем 1,5—3,0. Уменьшение величины бор-хлорного коэффициента с повышением концентрации хлора отмечалось в подземных водах [128, 221]. В открытых водоемах эта зависимость игнорировалась. Мы имеем в виду работы [108] и [273], в которых рассматривается роль химического состава вод в миграции бора без учета общей минерализации, и в результате этого авторы приходят к неправильным выводам.

При изложении данных по соляным озерам подчеркивалось, что наиболее благоприятные условия для накопления бора создаются в рассолах карбонатного типа. Это положение справедливо (хотя в меньшей степени) и по отношению к водоемам слабой минерализации. Так, соловые озера правого Прииртыша (Пшенды, Шагалалы, Костаутерек, Жалтыры), а также Жаланашколь и Коржунколь имеют $\frac{B \cdot 10^4}{Cl_{сол}} \approx 3,5—15$. Примерно в таких же пределах колеблется этот коэффициент в солоноватых озерах Юго-Восточного Забай-

калья и Кулундинской степи. Иначе ведет себя бор в водах сульфатного типа: для них $\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ составляет всего 1,1—3,6, хотя они находятся в тех же литологических условиях, что и перечисленные содовые озера. Однако многие озера содового типа не выделяются среди других водоемов. Объясняется это тем, что в формировании их солевого состава участвуют в основном изверженные породы. Если же сравнить воды одного типа, но приуроченные к разным породам, видна четкая разница между ними. Содержание бора в карбонатных озерах, расположенных среди глинистых отложений, при прочих равных условиях явно превалирует над содержанием бора в озерах, водообороты которых сложены гранитоидами (табл. 52). Эта зависимость прослеживается и в речных водах, где породы играют решающую роль, а влияние

Таблица 52

Влияние пород на содержание бора в водах пресных и солоноватых озер и рек Казахстана

Порода	Химический тип воды	Количество водом	$B \cdot 10^4$, %	$\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$	
				пределы	среднее
О з е р а					
Извещенные	Карбонатный	14	0,22—3,3	1,2—2,6	1,7
Глинистые	Карбонатный	9	1,9—30	1,6—15	6,3
Р е к и					
Извещенные	Карбонатный	14	0,15—0,48	0,83—2,7	1,7
Глинистые	Сульфатный	7	0,13—0,50	2,0—4,5	3,1

химического типа воды не существенно [282]. Известно, что глины и почвы богаче бором, чем изверженные породы. Основная причина наблюдаемого явления заключается скорее всего в различии форм нахождения бора в породах. В магматических образованиях он представлен в виде труднорастворимых алюмоборосиликатов и боросиликатов. В глинистых породах и почвах содержание водорастворимого бора в среднем больше 10% [102, 323].

Таким образом, процессы выщелачивания горных пород имеют большое значение в накоплении бора не только в подземных [291, 402], но и в поверхностных водах. В свете этих результатов нельзя согласиться с указаниями некоторых исследователей. Авторы [453] считают, что миграция бора в пластовых водах не зависит от литологического состава пород. М. Г. Гуревич и др. [140], изучив минеральные воды

Северного Кавказа, приходит к заключению, что наибольшие концентрации бора характерны для вод, контактирующих с кристаллическими породами. Если это действительно так, то данный случай нужно рассматривать как частный.

Подземные воды. Некоторое представление о распространении бора в подземных водах Западного Казахстана дают работы [112, 386, 423]. В водах ряда полиметаллических месторождений в Центральном Казахстане содержится от 0,01 до 10 мг/л В. [118]. Первые ориентировочные сведения по термальным и холодным источникам Джунгарского и Заилийского Алатау находим в работе [357].

В 1961—1962 гг. нами получены новые, более полные данные о боре в подземных водах Северного Тянь-Шаня и прииртышских районов (табл. 53).

В термальных источниках Казахстана содержание бора колеблется в широких пределах. В двух сероводородных Чуль-Адырских термах, минерализованных до 1,77—8,36%, присутствует $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ В [174]. За ними идут Аяккалкан, Айнабулак и Копаларасан — $(3,4—1,2) \cdot 10^{-4}\%$ В. В остальных источниках бора мало: $1,4 \cdot 10^{-6}$ — $5,5 \cdot 10^{-5}\%$.

Различаются термы и по величине $\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$. Наиболее обогащены этим элементом щелочные воды Копаларасанских и Копальских источников ($\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}} = 18—19$).

Для сравнения отметим, что в минеральных источниках Северного Кавказа (Кисловодск, Ессентуки, Пятигорск и др.) содержится $(1,2—6,4) \cdot 10^{-4}\%$ В [140], т. е. больше, чем в термальных водах Казахстана. Многие из них уступают минеральным источникам Кавказа и по относительному содержанию боратов.

Особенно интересно сопоставить термы Северного Тянь-Шаня с камчатскими источниками, которые по условиям образования в большинстве случаев принадлежат к группе вод, связанных с магматическими очагами. Естественно было предположить накопление в них бора. Б. И. Пийп [349] в трех горячих источниках Камчатки обнаружил $(2,5—7,1) \cdot 10^{-3}\%$ бора. Позднее наличие в этом районе источников с высоким содержанием бора отмечал В. В. Иванов [171]. По многочисленным анализам О. Н. Толстухина [420], в минеральных водах Камчатки, непосредственно связанных с вулканическими эксплозиями, содержится $(5—75) \cdot 10^{-4}\%$ В при небольшой минерализации вод ($0,24—0,58\%$). Кларковое содержание бора в источниках этого района составляет $4 \cdot 10^{-4}\%$ (среднее для 40 источников).

Таким образом, термальные воды Северного Тянь-Шаня по содержанию бора намного беднее камчатских терм. Этот

Таблица 53

Содержание бора в термальных и холодных источниках Казахстана

Источник	%	%	B·10 ⁴	B·10 ⁴	Тип воды
	Σсол.	B·10 ⁴	Cl	Σсол	
1	2	3	4	5	6

Термальные источники Джунгарского и Заилийского Алатау (лето 1962 г.)

Горельник	0,015	0,022	52	1,5	Карбонатный
Хоргосский	0,024	0,12	—	5,0	*
Алмаарасан	0,021	0,022	52	1,0	*
Талгарский	0,024	0,070	58	2,9	*
Копальский	0,028	0,53	190	19	*
Рахмановский	0,016	0,16	—	10	*
Ойсазский (западный)	0,042	0,095	86	2,3	*
Ойсазский (восточный)	0,039	0,060	60	1,5	*
Копаларасанский	0,067	1,2	100	18	*
Коксуйский	0,057	0,21	57	3,7	*
Тастырекский	0,055	0,30	43	5,5	*
Большеусекский	0,013	0,014	34	1,1	*
Джамантинский	0,046	0,20	6,9	4,3	Сульфатный
Борохудзирский (Ку-Арасан)	0,10	0,55	34	5,5	*
Тургенский	0,11	0,35	35	3,2	*
Барлыкский	0,17	0,30	9,1	1,8	*
Айнабулак	0,22	1,8	23	8,2	*
Аяккалкан	0,40	3,4	25	8,5	*
Чуль-Адырский	6,29	10	—	1,6	*

Холодные источники Джунгарского и Заилийского Алатау (лето 1962 г.)

В р-не Горельника	0,031	0,075	20	2,4	Карбонатный
У р. Талгар	0,010	0,022	65	2,2	*
С.-в. склон хр. Кайтас	0,035	0,038	97	1,1	*
С.-в. склон гор Баянжу- рек	0,049	0,096	94	1,9	*
У подножия гор Алтын- Эмель	0,041	0,030	92	1,5	*
Южный склон гор Сары- чабан	0,029	0,021	57	0,73	Сульфатный
Водораздел рек Текели и Биже	0,032	0,10	137	3,1	Карбонатный
С.-з. склон гор Лобаше- ны	0,032	0,070	88	2,2	*
Верховые р. Текели	0,030	0,027	93	0,90	Сульфатный

Окончание таблицы 53

1	2	3	4	5	6
Грунтовые воды (источники и колодцы) в Прииртышье (1961—1962 гг.)					
Ю.-з. берег оз. Бурлю	—	0,36	360	—	Карбонатный
С.-в. берег оз. Шарбакты	0,12	0,12	80	1,0	*
Северный берег оз. Туз	—	0,32	160	—	*
Северный берег оз. Ка- понерка	—	0,042	42	—	*
Восточный берег оз. Чушкалы	0,096	0,28	173	2,9	*
Ю.-в. берег оз. Чушкалы	0,053	0,16	200	3,0	*
В бассейне оз. Теке	0,078	0,20	—	2,6	Сульфатный
В бассейне оз. Теке	0,63	0,25	—	0,39	*
В бассейне оз. Кызылкак	0,076	0,15	—	2,0	*
В бассейне оз. Кызылкак	0,17	2,3	—	14	Карбонатный
В бассейне оз. Кызылкак	0,11	1,9	—	17	*
В бассейне оз. Кызылкак	0,31	2,4	—	7,8	*
В бассейне оз. Кызылкак	0,075	0,40	—	5,3	*
В бассейне оз. Жалаулы	0,071	0,21	—	2,9	*
В бассейне оз. Жалаулы	0,089	0,30	—	3,4	*
В бассейне оз. Жалаулы	0,078	0,18	—	2,3	*
В бассейне оз. Жалаулы	0,17	0,27	—	1,6	Сульфатный
В бассейне оз. Жалаулы	0,13	0,86	—	6,6	*
В бассейне оз. Калкаман	0,12	0,56	19	4,7	*
В бассейне оз. Калкаман	0,11	0,57	19	5,2	*
В бассейне оз. Калкаман	1,1	1,0	21	0,90	*

Источники соляного месторождения Чуль-Адыр (1961 г.)

Сай 1, источник 3	0,51	3,0	94	5,9	Сульфатный
Узун-Булак, источник 24	0,62	1,1	23	1,8	*
Сай 4, источник 39	1,62	8,0	31	5,0	*
Узун-Булак, источник 16	2,81	4,1	3,3	1,5	*
Сай 5, источник 49	3,31	3,9	4,0	1,2	*
Сай 5, источник 55	3,29	17	14	5,2	*
Сай 2, источник 10	5,54	6,2	3,6	1,1	*
Сай 2, источник 9	6,80	7,0	3,1	1,0	*
Сай 7, источник 72	6,75	8,0	2,1	1,2	*
Сай 7, источник 75	10,37	7,9	2,0	0,76	*

факт также подтверждает, что ювенильные воды не участвуют в формировании терм Казахстана; по мнению [354], последние — атмосферного происхождения. В связи с этим приведем высказывание А. А. Саукова [376]: «... нет никаких серьезных оснований утверждать, что горячие водные растворы в природе могут образоваться лишь магматогенным путем, т. е. в результате выделения из остывающих магматических масс». Наконец, А. М. Овчинников [324] убедительно доказал, что воды, никак не связанные с магматиче-

ской деятельностью, могут иногда иметь высокую температуру и химический состав, какие обычно приписывают ювенильным водам.

В холодных источниках Джунгарского и Заилийского Алатау бора гораздо меньше, чем в термальных источниках того же района. По-видимому, температура благоприятно оказывается на выносе бора из водовмещающих пород. Воды холодных источников горных районов беднее бором и по сравнению с грунтовыми водами озерно-аллювиальных отложений Прииртышья. Это различие заметно и при рассмотрении концентраций бора с учетом минерализации вод. Повышенное (абсолютное и относительное) содержание бора в подземных водах, как и в поверхностных, в результате выщелачивания его из глинистых пород видно из следующего сопоставления. Термальные источники Айнабулак и Аяккалкан, вытекающие из осадочных отложений, имеют отношение $\frac{B \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ в несколько раз большее, чем для термальных вод, приуроченных к изверженным породам. Исключение составляют только Копаларасанские и Копальские термы, расположенные недалеко от г. Талды-Кургана.

Сравнительно повышено содержание бора в водах соляных источников Чуль-Адырского месторождения (Алматинская область). Как уже отмечалось в главе I, они формируются среди соленосных и соляных отложений, представленных в основном галитом и сульфатом натрия. Источником бора в этих водах, вероятно, являются глинистые породы.

Выше было показано наличие корреляции между концентрацией бора в поверхностных водах и их общей минерализацией. Данные, касающиеся подземных вод, носят разноречивый характер. По мнению [221], накопление бора в минеральных водах не зависит от степени их сгущения. Аналогичный вывод сделан ранее Л. А. Гуляевой [129] на основании изучения вод нефтяных месторождений Азербайджана. В противоположность этому, в углекислых водах некоторых артезианских бассейнов армянской складчатой зоны авторы [218] наблюдали отчетливую зависимость содержания бора от общей минерализации и концентрации хлора.

На рисунке 34 показано содержание бора в термальных и холодных источниках различной солености. Он также иллюстрирует литературные данные, относящиеся к подземным водам низовья р. Аму-Дары [423], Индерского поднятия [386] и других районов Западного Казахстана [233]. Как видно, с повышением минерализации воды концентрация бора возрастает.

Изученные нами подземные воды имеют самый различный химический состав, но говорить о его влиянии на содержание бора в них затруднительно, так как они формируются в различной геологической обстановке. Все же можно отметить некоторую тенденцию бора накапливаться в водах карбонатного (содового) типа.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В ИЛОВЫХ РАСТВОРАХ ОЗЕР

До недавнего времени мы не знали о геохимическом поведении бора в иловых растворах. Были лишь отдельные определения его в водах, заключенных в донных отложениях. Только в 1959 г. В. В. Красинцева и О. В. Шишкина [222] провели первые исследования, позволившие иметь представление о миграции бора в жидкой фазе морских осадков. Позднее Н. В. Тагирова и М. М. Тихомирова [410—413] изучали иловые воды Каспийского, Черного, Берингова, Баренцева, Карского и Чукотского морей. Таким образом, общий характер распределения бора между придонными водами и иловыми растворами в морях известен, только мало данных о распределении бора в жидкой фазе морских осадков по мере их уплотнения. Совершенно иначе обстояло дело с изучением иловых растворов озер, о которых до начатых нами в последние годы исследований не было никаких сведений. Целью этих работ было изучение геохимических особенностей миграции бора в жидкой фазе озерных осадков и выяснение возможностей использования его для палеогидрохимических реконструкций. Условия накопления бора в иловых растворах важно знать и в связи с изучением его источников в подземных водах.

Исследования проводились на крупных пресноводных и соленоводных озерах с различным химическим составом вод и разнотипными донными отложениями. Наряду с водами и рассолами, пропитывающими осадки верхних горизонтов, было изучено вертикальное распределение бора в иловойтолще.

В крупных соляных озерах, которые за летний испарительный сезон очень мало изменяют соленость воды, иловые

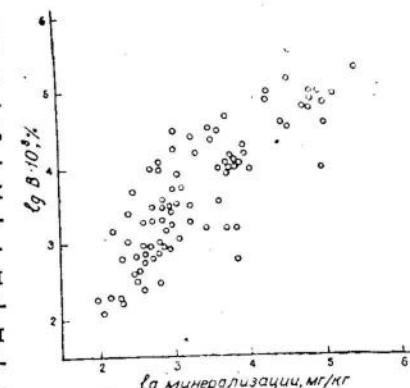


Рис. 34. Содержание бора в подземных водах ряда районов Казахстана.

Таблица 54

Распределение бора между рапой и иловыми растворами соляных озер

Озеро, дата взятия проб	Жидкая фаза	$\frac{B \cdot 10^4}{Cl}$	Химический тип озера
Чушкалы, июль 1963 г.	1(1) 2(2)	6,8 6,0—7,0	Карбонатный
Бурлю, июль 1963 г.	1(1) 2(2)	5,4 6,3—13	»
Уялы, июль 1963 г.	1(1) 2(3)	16 11—24	»
Шарбакты, август 1960 г.	1(1) 2(1)	4,4 4,9	»
июль 1963 г.	1(1) 2(1)	4,9 5,0	»
Калибек, август 1960 г.	1(3) 2(2)	0,72—0,75 0,77—0,97	Хлоридный
Экибастуз, июль 1960 г.	1(2) 2(3)	0,39—0,41 0,52—0,80	»
Селетытениз, август 1959 г.	1(2) 2(2)	3,9—4,1 4,8—6,9	Сульфатный
август 1962 г.	1(3) 2(6)	3,2—4,2 4,2—6,5	»
Б. Тенгиз, август 1961 г.	1(3) 2(4)	2,4—2,9 2,2—4,0	»
июль 1962 г.	1(1) 2(4)	3,1 3,4—4,3	»
Жалаулы, август 1962 г.	1(3) 2(6)	0,62—0,70 0,62—0,74	»
Актайлак, июль 1960 г.	1(1) 2(1)	1,4 1,1	»
Калмакты, июль 1960 г.	1(1) 2(1)	0,83 0,91	»

* 1 — рапа озера, 2 — иловый раствор; в скобках указано количество проб (то же в табл. 55).

растворы обычно обогащены бором по отношению к природным рассолам (табл. 54). Чаще всего это связано с увеличением общей минерализации рапы, пропитывающей осадки (Селетытениз, Б. Тенгиз, М. Чебачье).

В озерах Жалаулы, Шарбакты и Уялы иловые растворы, наоборот, менее минерализованы, чем рапа, и между двумя жидкими фазами наблюдается обратное соотношение в распределении бора.

В соляных озерах Актайлак, Калмакты, Чушкалы и др. иловые и озерные рассолы очень близки по содержанию хло-

Таблица 55

Распределение бора между водами и иловыми растворами пресноводных озер

Озеро, дата взятия проб	Жидкая фаза	$\frac{B \cdot 10^4}{Cl}$, %	Cl^- , %	$\frac{B \cdot 10^4}{Cl}$	$C_{org} в илах, \%$
Иловые отложения					
Балхаш, западная часть, август 1965 г.	1(2) 2(4)	0,22—0,24 0,37—0,50	0,020—0,022 0,024—0,027	10—12 15—19	0,80— —2,4
Кургальджин, июль 1962 г.	1(3) 2(1) 2(1) 2(1) 2(1)	0,33—0,38 0,52 0,87 0,90 1,4	0,074—0,076 0,12 0,14 0,13 0,19	4,5—4,9 4,8 6,2 6,7 5,6	0,54 1,2 1,5 1,8 2,0
Сапропелевые отложения					
Котырколь, июль 1963 г.	1(2) 2(3)	0,24—0,27 0,35—0,48	$(5,0—5,2) \cdot 10^{-3}$ $(5,0—5,3) \cdot 10^{-3}$	46—54 70—90	
М. Чебачье, июль 1963 г.	1(2) 2(4)	0,45—0,47 0,87—1,2	0,090—0,10 0,10—0,12	4,7—5,0 9,4—12	Нет дан- ных
Б. Чебачье, июль 1963 г.	1(1) 2(2)	0,13 0,24—0,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$ $(8,0—9,0) \cdot 10^{-3}$	18 27—37	
Щучье, июль 1963 г.	1(2) 2(2)	0,042—0,048 0,12—0,15	$(1,6—1,8) \cdot 10^{-3}$ $(2,5—3,5) \cdot 10^{-3}$	25—27 42—48	

ра. Поэтому иловые растворы и рапа одного и того же озера имеют одинаковую концентрацию бора.

Таким образом, приходим к выводу, что в общем случае характер распределения бора в иловых растворах определяется соотношением величин минерализации двух жидких фаз озер [304, 305].

В то же время иногда наблюдается отклонение от этого положения. В отдельных пробах иловых растворов (например, соляные озера Селетытениз и Б. Тенгиз) содержание бора повышенено и по отношению к степени минерализации.

Для выяснения причин этого явления были изучены воды, выделенные из илов с различным содержанием органического вещества. Данные, полученные на оз. Кургальджин, служат прямым указанием о поступлении бора в иловый раствор из органического вещества ила в результате его микробиологического разложения.

Учитывая роль биогенного фактора в накоплении бора в иловых растворах, мы не ограничились изучением одних илов, в разной степени обогащенных органическим веществом. Были проанализированы воды, отжатые из сапропелей четырех озер Боровской группы. Вывод о связи бора иловых растворов с органическим веществом осадка подтвердился (табл. 55).

В морских иловых водах бор частично накапливается биогенным путем [411, 412]. Концентрация биогенных элементов (особенно аммиачного азота и фосфора) в грунтовых растворах морей также зависит от количества органического вещества осадков [57, 161].

В работе [222] отмечается, что бором обогащаются щелочные иловые воды Черного моря, а в растворах хлор-кальциевого типа он не накапливается. В иловых растворах хлоридных озер содержание бора повышенено по сравнению с водами озер. Кроме того, содовые озера Чушкалы, Бурлю, Шарбакты и другие не отличаются от водоемов сульфатного и хлоридного типов в смысле накопления бора в иловых рассолах. Если же в щелочных иловых растворах Черного моря бора оказалось больше, чем в хлор-кальциевых, то это может быть связано с неодинаковым содержанием органического вещества в осадках. В самом деле, глинистые илы, из которых были отжаты иловые растворы хлоридного типа, имели всего 0,45—0,57 % углерода, в то время как в осадках, содержащих щелочные воды, было более 1 % С_{орг}.

Согласно данным [77, 345], а также нашим [274, 305а], бор хорошо соосаждается с гидроокисью железа, которая, восстанавливаясь в анаэробных условиях осадков, будет выделять бор в иловую воду, поэтому возможно некоторое повышение концентрации его в жидкой фазе осадка. Видимо, этим и вызвано накопление бора в водах, выделенных из глубоководных красных глин Тихого океана, бедных органическим веществом (0,05—0,14 % С_{орг}). К сожалению, мы не имели возможности подобрать образцы ила с различным содержанием Fe(OH)₃. Но уже сейчас, опираясь на данные по тихookeанским красным глинам [222], можно сказать, что накопление в иловых водах бора, так же как и других элементов, соосаждаемых с гидроокисями металлов, до некоторой степени будет обязано круговороту железа и марганца в озерах.

В иловых растворах северных морей бора в 3—5 раза больше, чем в морской воде [413]. В Каспийском море иловая вода современных осадков обогащается бором в 2—10 раз больше по сравнению с морем [60]. В осадках Черного моря иловые растворы имеют $\frac{B \cdot 10^4}{Cl} = 2,0—16$ [222, 411].

Таким образом, морские иловые растворы накапливают бора намного больше, чем иловые растворы озер. Это объясняется различной интенсивностью биохимических процессов в морских и озерных бассейнах.

Теперь сравним иловые растворы морей и соляных озер с водами нефтяных месторождений. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, нефтяные воды содержат $n \cdot 10^{-3}—n \cdot 10^{-2}$ % бора. В морских и озерных иловых растворах обнаружено $1 \cdot 10^{-4}—10^{-3}$ % и $5 \cdot 10^{-4}—2 \cdot 10^{-3}$ % бора. Очевидно, нефтяные воды обогащаются бором не всегда за счет погребенных иловых растворов, в отдельных случаях нужно искать дополнительный источник. В. А. Сулин [402] накопление бора в водах нефтяных месторождений частично связывает с процессом выщелачивания глинистых отложений, который немаловажен и в обогащении бором минеральных вод.

В главе II говорилось о том, что содержание в иловых растворах хлора, так же как и Br⁻, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, в известной мере отражает историю изменений режима водоемов. К числу таких же элементов можно отнести и бор. Это предположение подтверждается данными, полученными на озерах Алаколь, Жалаулы, Б. Тенгиз, Селетынез, Сейтень и Кулундинское. Здесь было пробурено 15 скважин, в среднем по 2—3 в каждом озере, глубиной от 0,5 до 2,0 м.

Установлено, что бор в колонках распределяется по вертикали аналогично хлору. Иначе говоря, характер изменения общей минерализации иловых растворов со временем и определяет вертикальное распределение в них бора. Другие же процессы, протекающие в осадках при их диагенезе, фактически не влияют на распределение бора. Это заключение иллюстрируется рисунком 35, на котором представлены шесть колонок — по одной из каждого озера. Видно, что в озерах Алаколь и Жалаулы иловые растворы с глубиной

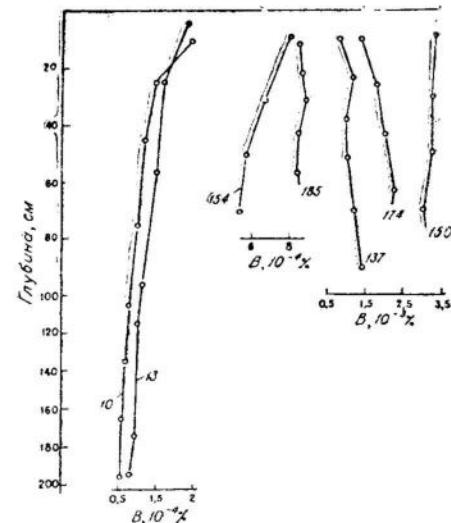


Рис. 35. Вертикальное распределение бора в иловых растворах соляных озер. 137 — Б. Тенгиз, 154 — Жалаулы, 174 — Селетынез, 10, 13 — Алаколь, 150 — Сейтень, 185 — Кулундинское.

обедняются бором. Колонки 174 и 137, относящиеся соответственно к озерам Селетытениз и Б. Тенгиз, наоборот, показывают увеличение концентрации бора сверху вниз. В расцветах илов озер Кулундинское и Сейтень стратификация не наблюдается. Все это полностью соответствует характеру вертикального распределения хлора в жидкой фазе осадков этих озер (Приложение 9). Выявленная связь между бором и хлором (который в данном случае рассматривается как показатель степени минерализации) имеет силу для водопоказов любого типа и генезиса.

Таблица 56

Вертикальное распределение бора в иловых водах Черного моря и Тихого океана (по данным [222])

№ станции	Слой в осадках, см	$B \cdot 10^4$, ‰	Ci	$B \cdot 10^4$, ‰ Ci	Тип осадка
Черное море					
4	50—72	4,2	1,21	3,5	
	72—81	4,5	1,21	3,7	
	204—222	3,0	1,16	2,6	
	287—310	4,1	1,08	3,8	
	351—382	3,8	1,03	3,2	
11	440—450	2,4	1,02	2,3	
	550—560	0,6	0,93	0,6	
	650—660	1,5	0,88	1,7	
Тихий океан					
3893	13—42	6,4	1,96	3,3	Красная глина
	42—50	6,7	1,96	3,4	
	95—118	5,5	1,94	2,8	
	214—235	5,2	1,96	2,7	
4000	2—15	5,0	1,96	2,5	Диатомовый ил
	102—132	3,8	1,95	1,9	
	223—252	4,0	1,94	2,1	
	350—380	4,5	1,93	2,3	
	460—490	4,8	1,94	2,5	
3949	0—15	6,0	1,94	3,1	Глинисто-известковый ил
	117—147	6,7	1,98	3,4	
	218—247	6,0	1,96	3,1	
	273—298	6,0	1,96	3,1	

Как видно из таблицы 56, в иловых водах Тихого океана хлор распределяется равномерно до весьма глубоких горизонтов. В соответствии с этим содержание бора по вертикали

остается практически без изменений (особенно на станции № 3949). В Черном море, которое было менее минерализованным бассейном, иловые воды на глубине 4—6,5 м от дна моря содержат бора в 1,5—2 раза меньше, чем в верхних горизонтах. Непрерывное понижение концентрации этого элемента в жидкой фазе илов Черного моря видно также из таблиц [411].

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ БОРА В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Геохимией бора в современных осадках занимались многие ученые как у нас, так и за рубежом. Еще в тридцатые годы В. М. Гольдшмидт [124] вскрыл роль морской воды в акумуляции бора в осадках, впервые показав возможность использования содержания бора для фациального анализа. Впоследствии в этом направлении работали Ландергрен [495, 496], Дегенс и др. [203, 462—464], Л. А. Гуляева [138], Эрнст и др. [466], Хардер [482—484] и Фредериксон [468—470].

Сведения о континентальных осадках ограничивались в основном небольшим цифровым материалом, полученным для сравнения морских осадков с пресноводными [203, 483, 500]. Данные [137] о содержании бора в озерных органических осадках до недавнего времени были единственными. Известно определение бора в нескольких пробах илов оз. Балхаш [162].

Мы совместно с Р. Е. Жайминой [284, 298] изучали основные условия, от которых зависит накопление бора в осадках, и, опираясь на полученные данные, выяснили вопрос об использовании бора в палеогеографических целях. Для таких исследований озера вследствие большого разнообразия их вод и осадков являются наиболее подходящими объектами.

Пробы илов, по возможности близких по механическому составу, отбирались в десяти озерах разной минерализации и с различным содержанием бора в водах. Бурили иловые отложения в соляных озерах Алаколь, Селетытениз, Б. Тенгиз, М. Тенгиз и Жалаулы, а также в крупных пресноводных озерах Сасыкколь и Кургальджин. Чтобы выяснить роль биогенного фактора в накоплении бора в осадках, наряду с илами, в различной степени обогащенными органикой, изучали сапропели и торфы. Органогенные осадки взяты из семи озер, расположенных в районе курорта Боровое.

Как видно из таблицы 57, изученные пресноводные илы содержат от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $6,8 \cdot 10^{-3}\%$ общего бора (среднее значение $4,2 \cdot 10^{-3}\%$). Можно предположить, что илы пресно-

водных озер и прудов различных физико-географических зон будут мало отличаться по содержанию бора, если осадки близки по гранулометрическому составу.

Поскольку рассолы богаче бором, чем воды, а боронакопление в осадках определяется извлечением его из воды, следовало ожидать обогащения им илов соляных озер. Чтобы убедиться в этом, обратимся к результатам обследования соляных озер с различным содержанием бора в рапе. Из таблицы 57 хорошо видно, что илы озер Селетытениз, Кулундинское, Б. Тенгиз, М. Тенгиз и Калибек содержат $(8,9 - 21) \cdot 10^{-3}\%$ общего бора, в среднем $1,6 \cdot 10^{-2}\%$. В рапе соля-

Таблица 57

Содержание бора в илах пресных и соляных озер
Казахстана (1963—1964 гг.)

Озеро	Количество проб	Общий бор, $n \cdot 10^3$, %	Водорастворимый бор	
			$n \cdot 10^3$, %	% от общего количества
Пресноводные илы				
Балхаш	7	2,4—3,8	Не опр.	—
Кургальджин	7	4,5—6,2	0,37—1,1	9,0—19,3
Сасыкколь	4	3,1—4,0	0,21—0,39	7,0—10,8
Уялы	3	3,9—4,0	0,42—0,51	11,7—13,1
Жукей	4	3,4—6,8	0,45—0,68	6,6—10,0
Среднее		4,2	0,51	11
Соленоводные илы				
Б. Тенгиз	6	8,9—19	2,7—3,3	17,2—25,0
Селетытениз	6	8,9—18	2,2—3,1	15,6—28,2
Кулундинское	2	11—14	4,0—4,2	29,8—36,4
М. Тенгиз	6	9,5—19	3,7—5,6	28,8—41,0
Калибек	3	14—21	3,9—4,5	19,0—27,8
Среднее		16	3,7	26

ных озер Западного Казахстана [37, 241], Крыма [347], Забайкалья [108] и Кулундинской степи [273, 282] находится в среднем $(5—20) \cdot 10^{-4}\%$ В, примерно столько же, сколько и в изученных нами озерах. Поэтому приведенные цифры можно считать характерными для илов и других соляных озер.

Сравнивая осадки, образованные в различной водной среде, видим, что накопление бора в озерных отложениях зависит от химической характеристики водоемов. Однако о прямой пропорциональности между бором в осадках и соленостью бассейнов говорить нельзя. С уверенностью можно

констатировать различие лишь в двух типах осадков: соленоводные илы богаче общим бором, чем пресноводные, в 2—5 раз. Это связано с тем, что концентрация бора в разнообразных водоемах регулируется не только общей минерализацией, но и рядом других факторов, о чем говорилось выше. Поэтому интересно рассмотреть зависимость содержания общего бора в илах не от солености озер, а от концентрации бора в водах. Как мы и ожидали, в этом случае имеет место более четкая корреляция: чем больше бора в воде, тем в больших количествах он переходит в осадок. Выявленную связь иллюстрирует рисунок 36, на котором представлены усредненные данные для семи крупных водоемов Казахстана (Балхаш, Кургальджин, Алаколь, Селетытениз, Тенгиз и др.).

Так как в отдельных водоемах концентрация бора и общая минерализация находятся в прямой зависимости, естественно, изменение солености воды должно приводить к повышению или снижению количества бора в осадках. Об этом свидетельствуют, в частности, наши данные по оз. Балхаш. Осадки менее минерализованной западной части озера содержат в среднем вдвое меньше бора, чем илы, взятые в его восточной части (табл. 58).

Таблица 58

Валовое содержание бора в илах оз. Балхаш, %

Место взятия проб	Вода		Ил	
	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$B \cdot 10^4$	В·10 ³	
			пределы	среднее
Западная часть	0,08—0,1	0,21—0,28	2,9—3,8	2,5
Восточная часть	0,3—0,5	0,90—1,0	3,8—6,1	4,5

Разными исследователями [124, 222, 466, 500] установлены различные количества бора ($1,5 \cdot 10^{-3}$ — $3,0 \cdot 10^{-2}\%$) в морских и океанических осадках. Это, очевидно, обусловлено различными концентрациями бора в водах разных морей.

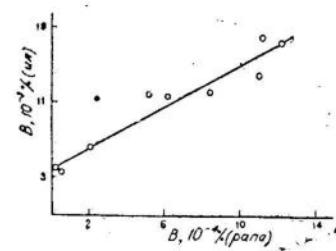


Рис. 36. Зависимость содержания бора в илах от концентрации его в водах озер.

Важное значение могли иметь также условия осадкообразования и механический состав осадков.

Так, в 35 пробах осадков глубоководного Тихого океана [477] определено $(9,6-76) \cdot 10^{-3}\%$ бора, в среднем $3,0 \cdot 10^{-2}\%$. В осадках Черного моря присутствует всего $(6,6-9,8) \cdot 10^{-3}\%$. Среднее валовое содержание бора (анализировано 14 образцов) в морских осадках, согласно [500], составляет $9 \cdot 10^{-3}\%$ при колебании от $5,1 \cdot 10^{-3}$ до $1,3 \cdot 10^{-2}\%$. Эрнст и др. [466] приводят более высокие величины для типичных морских осадков — $(1,0-2,0) \cdot 10^{-2}\%$. Из этих данных следует, что океанические осадки по содержанию бора богаче морских. Очевидно и то, что в осадках морей и соляных озер содержатся приблизительно одинаковые количества бора, хотя в озерах условия для накопления микроэлементов в донных отложениях менее благоприятны. Если в данном случае мы не видим большого различия между ними, то это связано в основном с более высоким содержанием бора в рапе изученных озер по сравнению с морской водой и с тем, что осадки морей богаче, чем озера, пелитовым материалом.

Таблица 59

Распределение бора между иловыми растворами и осадками в озерах и морях

Тип осадка	Иловый раствор		Водные вытяжки осадков		Осадок $B \cdot 10^3$, %
	$B \cdot 10^4$, %	$B \cdot 10^4$ Cl	$B \cdot 10^4$, %	$B \cdot 10^4$ Cl	
Сапропели пресноводные *	0,12-1,2	9,4-9,0	4,4-17	8,1-230	1,4-6,1
Илы пресноводные *	0,38-3,3	3,4-8,4	2,1-11	26-940	2,4-6,8
Илы соленоводные *	4,1-19	0,54-9,0	22-56	2,2-17	8,9-21
Осадки Черного моря и Тихого океана [222]	1,3-6,7	1,4-3,8	6,2-35	10-120	4,0-10
Осадки северных морей [413]	7,2-31	3,1-12	—	—	—
Осадки Каспийского моря [412]	3-18	0,14-6,3	—	—	—

* Данные [298].

В таблице 59 дано сопоставление содержаний бора в иловых растворах, водных вытяжках и осадках озер и морей. Как видим, из отжатых осадков бор вымывается в количествах, намного превышающих его концентрации в их жидкой фазе. Такое соотношение характерно для любых осадков независимо от их характера и происхождения. Водные вытяжки, как правило, богаче иловых растворов бором и по

отношению к хлору. Бор-хлорный коэффициент в водных вытяжках соленоводных илов (озерные и морские) в среднем на порядок выше такового для иловых растворов. Для пресноводных илов это различие становится еще более значительным. Можно думать, что в большинстве случаев для вод выщелачивания глинистых отложений характерны более высокие концентрации бора, чем в пластовых водах, генетически связанных с отжатыми из пород иловыми водами.

Как уже отмечалось, осадки соляных озер богаче общим бором, чем пресноводные илы; соответственно из большинства соленоводных илов в водные вытяжки переходит $(20-50) \cdot 10^{-3}\%$ бора. Это составляет 15-35% общего количества бора, в то время как илы озер малой минерализации содержат $2,1 \cdot 10^{-4}-1,1 \cdot 10^{-3}\%$ бора в водорастворимой форме, т. е. в среднем 10% к его валовому содержанию (табл. 57). Указанное различие обусловлено тем, что часть сорбированного бора связана с осадком непрочно и легко вымывается водой. На наличие такой формы бора в составе глинистых отложений указывал еще В. И. Вернадский [85], только не было известно, в каких количествах она представлена.

Ниже будет показано, что современные осадки по валовому содержанию бора не отличаются от глинистых пород одного и того же генезиса. Следовательно, связь между общим и водорастворимым бором должна соблюдаться и в горных породах. И действительно, как показали наши данные, из глин морского происхождения (Южный Казахстан) бор выщелачивается водой больше, чем из пресноводных глин. Причем и по содержанию растворимой формы бора осадочные породы близки к осадкам, образующимся в морских и континентальных условиях. Из этих наблюдений вытекает интересное заключение, касающееся источников бора в подземных водах. По существующему представлению, подземные бороносные воды формируются в результате выщелачивания осадочных отложений морского генезиса, так как последние сравнительно богаты подвижным бором. Поскольку соленоводные илы (следовательно, и соленосные глины) в этом отношении нисколько не уступают морским осадкам, естественно ожидать, что бором будут обогащаться также воды, находящиеся в контакте с некоторыми глинистыми отложениями континентального происхождения. В этой связи укажем, что содержание водорастворимого бора в осадках зависит не только от его общего количества и механического состава осадков. Определенное значение имеет обогащенность последних органическим материалом: чем больше органики, тем в больших количествах бор вымывается из ила водой. Аналогичное явление наблюдалось в почвах Латвии [333].

Мы уже отмечали, что большая часть морских и озерных соленоводных илов характеризуется валовым содержанием бора, превышающим его количество в пресноводных илах в 3—4 раза. Поэтому даже в промытых засоленных глинах его должно быть больше, чем в пресноводных отложениях, так как в основном из соленоводных осадков горячей водой вымывается не более 25% общего количества бора. В этом отношении бор выгодно отличается от хрома и брома, предложенных в качестве индикаторов гидрохимических условий осадкообразования.

Само собой разумеется, говоря о неодинаковом содержании бора, так же как и брома, в отложениях водоемов разной солености, мы имеем в виду осадки, мало различающиеся по степени дисперсности. В противном случае морские осадочные породы трудно или почти совсем нельзя отличить от пресноводных.

При решении вопроса о применимости того или иного химического элемента в палеогеографических целях нужно знать также роль биогенного фактора в накоплении его в осадках. Для выяснения этого вопроса нами изучены однотипные илы пяти пресноводных озер, расположенных в северных, центральных и юго-восточных районах Казахстана. Полученные данные показывают отсутствие влияния органического вещества на распределение бора в седиментационных процессах. На фоне данных по водорастворимому бору эти результаты, на первый взгляд, кажутся несколько неожиданными. В связи с этим были проанализированы сапропели и торфы (табл. 60). Оказалось, что и в органических отложениях общего бора примерно столько же, сколько в илах, не обогащенных органическим материалом. Полученные нами цифры ($(1,4-6,1) \cdot 10^{-3}\%$ В на сухой материал) несколько выше, чем для сапропелей Латвийской ССР ($2 \cdot 10^{-4}-3,7 \cdot 10^{-3}\%$). Если же расчет вести не на сухое вещество, а на золу, то содержание бора в пресноводных сапропелях доходит до $(3,2-21) \cdot 10^{-3}\%$, в среднем $9,6 \cdot 10^{-3}\%$. Это повышение должно быть отнесено за счет органики. Значит, в данном случае на органическое вещество осадков и их минеральную часть приходятся приблизительно равные количества бора. Этот вывод хорошо согласуется с опытными данными [464]. Названные авторы, выделив из пресноводных, солоноватоводных и морских сланцев органические фракции, показали, что его содержание в золе и натуральных осадках практически одинаково.

Л. А. Гуляева [137] впервые обратила внимание на отсутствие накопления бора в пресноводных сапропелях в отличие от соленоводных. Различное содержание бора в сапропелях пресноводных ($4,6 \cdot 10^{-4}-2,5 \cdot 10^{-3}\%$) и соленоводных

($1,5 \cdot 10^{-3}-2,7 \cdot 10^{-2}\%$), установленное ею, мы рассматриваем как результат различного содержания бора в водах пресных и соляных водоемов [298].

Таблица 60
Содержание бора в органогенных осадках

Водоем	Общий бор, $n \cdot 10^3$, %		Водорастворимый $n \cdot 10^3$, %		Зольность, %
	на сухое вещество	на золу	% к общему количеству		
Пресноводные сапропели					
Б. Чебачье	3,2 1,4	8,3 3,5	0,69 0,47	21,6 33,6	38,7 39,5
М. Чебачье	5,7 6,1 3,2 3,9	20 21 12 14	Не опр. 1,7 1,2 1,6	— 21,0 37,0 41,0	28,8 28,1 25,9 28,3
Котырколь	5,4 3,2 1,5	11 10 3,2	0,63 0,44 Не опр.	11,7 13,7 —	50,3 30,6 46,2
Боровое	1,9 2,1 2,6	4,0 4,0 5,2	0,68 0,70 Не опр.	31,8 33,2 —	47,9 52,1 50,3
Жукей	4,7 3,3	12 8,5	1,6 1,0	23,9 30,2	37,2 33,9
Щучье	3,4	8,7	0,59	17,3	40,4
Среднее	3,4	9,6	0,97	28	
Торф					
Еркен	5,3 2,3 2,4	12 11 16	0,75 0,84 0,85	14,2 14,8 14,5	43,8 20,8 15,2
Тентек	2,4 4,0	15	0,39 0,61	16,2 15,3	16,3 —
Светлое	5,2 3,9	18 14	0,56 0,81	10,7 20,7	29,3 27,3
Среднее	3,6	15	0,54	15	

Что касается органических веществ илов соляных и пресных озер, то они довольно сходны по составу [391]. Органический материал соленоводных сланцев по содержанию бора не отличается от органического вещества пресноводных сланцев. Содержание общего бора в торфах также невелико. Я. В. Пейве и др. [333] приводят пределы колебаний бора от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $2,3 \cdot 10^{-3}\%$.

Таблица 61

Валовое содержание бора в морских осадках *

№ под- станции	Слой в осадках, см	B, 10^{-4} %		Cl, %	$\frac{B \cdot 10^4}{Cl}$	Тип осадка
		общий	водо- раство- римый			
Черное море						
1	78—106	98	30	0,26	112	Глинистый ил
	130—154	—	—	—	—	»
	180—203	93	42	0,18	236	»
	222—242	98	22	0,085	254	»
12	0—15	81	46	0,34	134	Глинистый ил; современные отложения
17	351—382	73	38	0,14	272	Глинистый ил, новоевксинские отложения
12	710—733	64	13	0,22	55	»
11	310—320	66	24	0,19	12	»
	550—560	66	10	—	—	»
	650—660	71	8,7	—	—	»
Тихий океан						
4011	0—22	99	22,1	0,25	89	Красная глина
	113—140	97	19,6	0,45	43	»
	228—252	94	20,8	0,52	40	»
	315—330	98	22,1	0,69	32	»
4000	350—380	110	25,0	0,89	28	Диатомовый ил
	460—490	109	33,4	0,91	37	»

* Данные [222].

опыты, органическое вещество не способствует извлечению бора из водных растворов. В частности, торф и сапропель поглощают его не больше, чем глинистый ил.

Из изложенного следует, что различное содержание органического вещества в осадочных отложениях не будет препятствовать использованию бора в качестве показателя фациальных условий осадкообразования. Необходимо учитывать только механический состав породы, поскольку в последних бор в основном ассоциируется с глинистыми минералами. Песчаники и алевролиты обычно в 1,5—2 раза беднее бором, чем аргиллиты.

Сведения о поведении бора в процессе диагенеза осадков крайне скучны. Известен небольшой материал, полученный

нашими анализами установлено в торфах с зольностью 13—40% ($2,3—5,3 \cdot 10^{-3}$ % B). В осадках Черного моря и Тихого океана валовое содержание бора меняется независимо от количества углерода (0,1—1,4%). Авторы [467, 499] считают, что бор в породах не связан с органическим веществом. В аргиллитах нижнего мела Зея-Буреинской впадины при колебании органического углерода от 0,1—0,2 до 2—3% содержание бора изменяется очень мало [139]. Аналогичные результаты получены в битуминозных отложениях межгорных впадин Забайкалья [342].

Между тем бор довольно заметно концентрируется в растениях. По А. П. Виноградову [99, 100], в золе морских водорослей присутствует 0,015—0,3% бора. Значительные его количества найдены в каустобиолитах. По данным [124], пределы колебаний в содержании бора в золе углей и древесины составляют 0,07—0,15%. В каменных углях Донбасса и бурых углях Украины найдено столько же бора [307]. Гольдшмидт [124] допускает, что обогащение каменных углей бором может происходить за счет исходного растительного вещества. Эксперименты Хавлея [485] показали, что бор сосредоточен в легкой и средней фракциях угля, содержащих основное количество органической массы. Бор постоянно присутствует и в нефтях [139, 170]. Первым в золе нефти его обнаружил С. М. Катченков [197], по мнению которого источниками бора в нефти могут быть, во-первых, окружающие осадочные породы и нефтяные воды, во-вторых, те растительные материалы, из которых образовалась нефть. В залах нефти различных месторождений Дагестана определено $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $1,2 \cdot 10^{-1}$ % бора [114].

Таким образом, участие организмов в круговороте бора бесспорно. Почему же тогда биогенный фактор не контролирует его распределение в современных осадках? Причина, может быть, кроется в характере связи бора с органическими веществами осадка. Видимо, органический материал сапропелей, торфяников и илов не фиксирует его в донных отложениях. На это указывает увеличение водорастворимого бора в осадках с ростом C_{org} . Из почв Латвии в водную вытяжку переходит менее 2% валовых запасов бора. В торфянистых почвах значительно больше растворимого бора (2,5—20%). На основе этих данных Я. В. Пейве [331, 332] заключает, что гуминовое вещество торфов связывает бор менее прочно, чем минеральные соединения почв. По мнению Шаррера и Драке (цитируется по [322]), ни гуминовые кислоты, ни почвенный гумус не образуют с бором прочных и устойчивых соединений. Свободные гуминовые кислоты даже увеличивают подвижность бора и способствуют его вымыванию из почвы. С другой стороны, как показали наши

в Черном море и Тихом океане [222], и данные Ландергрена [496]. Последний, обнаружив небольшие колебания содержания бора в морских илах по вертикали ($0,011$ — $0,020\%$; $0,0055$ — $0,012\%$; $0,02$ — $0,03\%$), связывает их с соленостью моря в период осадкообразования. В то же время, насколько можно судить по двум колонкам в Черном море (табл. 61), пробы, взятые из разных стратиграфических горизонтов, содержат практически одинаковые количества общего бора. Между тем, как уже не раз отмечалось, современные и новоевксинские отложения образовались в условиях различной солености черноморского бассейна.

Вертикальное распределение бора прослеживалось в иловых отложениях соляных озер Селетытениз, Тенгиз, Жалаулы и Алаколь и пресноводных озер Кургальджин, Сасыкколь, Боровое и др. Было пробурено 20 скважин, некоторые глубиной до $2,5$ — $3,5$ м (Алаколь, Карасье, Сасыкколь и др.). В осадках (ил и сапропель) определялось содержание общего и водорастворимого бора (Приложение 10). Часть колонок представлена на рисунке 37. При рассмотрении полученных данных обращает на себя внимание отсутствие стратификации в осадочных толщах изученных озер. Можно говорить лишь о небольших колебаниях в содержании бора по профилю, что легко объясняется неодинаковым литологическим характером осадков. Отсюда вытекают следующие выводы:

1) в ходе диагенеза осадки водоемов сохраняют первоначальные количества бора; 2) на вертикальном распределении бора в илах незначительные изменения солености бассейнов седиментации не отражаются.

Сохранение бора в морских и озерных осадках при их гравитационном уплотнении является вполне закономерным явлением. Ведь основная часть этого элемента прочно удерживается глинистыми минералами. Вследствие этого илы пресных озер невозможно отличить от осадочных пород пресноводного генезиса. Так, например, в аргиллитах из

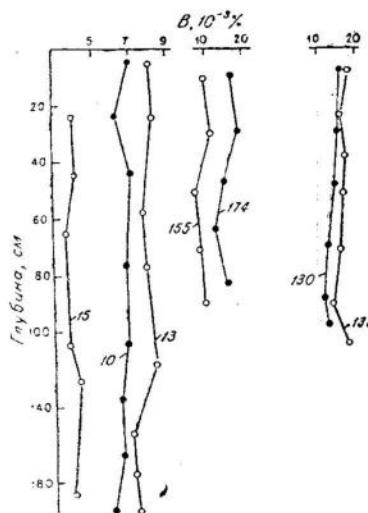


Рис. 37. Вертикальное распределение общего бора в илах соляных озер. 10, 13 — Алаколь, 130 — М. Тенгиз, 138 — Б. Тенгиз, 174 — Селетытениз, 155 — Жалаулы, 15 — Сасыкколь.

Зея-Буреинской впадины [139] находится $(1$ — 8) $\cdot 10^{-3}\%$ В, в среднем $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ (10 образцов) [139], а в современных и древних пресноводных осадках — $4,0 \cdot 10^{-3}$ и $4,6 \cdot 10^{-3}\%$ В (в среднем для 13 проб) [500]. Такие же количества бора в пресноводных глинах и сланцах приведены в работах [203, 483]. Наши данные, характеризующие распространение бора в илах пресноводных озер — $(2,4$ — $6,8) \cdot 10^{-3}$, среднее для 25 проб — $4,2 \cdot 10^{-3}\%$, убедительно доказывают правильность заключения, что бор в глинистых породах сохраняет первичные условия их формирования.

Выше было показано, что в отдельных водоемах бор переходит в осадок в строгой зависимости от минерализации воды. Эта корреляция должна соблюдаться в горных породах. Значит, бор может быть геохимическим индикатором не только морских и пресноводных осадков, как считалось до сих пор. По валовому содержанию бора в глинах, на наш взгляд, можно получить более полные сведения о режиме древних водоемов. Оно позволит легко дифференцировать соленоводные, солоноватоводные и пресноводные отложения [304]. Если же оперировать содержанием не общего бора, а его кислоторастворимой формы, то «чувствительность» рассматриваемой методики значительно повышается (табл. 62).

Таблица 62
Содержание бора в илах озер различной минерализации

Ил	Вода озера		Бор, $10^{-3}\%$	
	Σсол, %	B· 10^4 , %	общий	кислоторастворимый
1	2	3	4	5
Соленоводный (3)	3,4—5,2	5,2—8,4	10—18 (6)	5,9—8,1 (6)
Солоноватоводный (2)	0,20—1,1	0,90—2,5	3,8—8,0 (5)	1,0—1,6 (5)
Пресноводный (3)	0,030—0,10	0,19—0,55	2,9—4,2 (5)	0,46—0,63 (5)

Примечание. В скобках указано количество озер (графа 1) и проб илов (графы 4 и 5); применялся 5% -ный раствор HCl.

Как видно, в илах пресноводных озер кислоторастворимого бора в среднем в 10 раз меньше, чем в илах озер с минерализацией 3—5%. В случае же общего бора эта разница составляет 2—3 раза. Объясняется такое различие тем, что в слабый раствор кислоты переходит в основном бор, извлеченный из воды сорбционным путем. Таким образом, предлагаемым способом можно получить довольно полное представление о гидрохимических условиях ранее существовавших водоемов. Во всяком случае, эта методика может дать

не менее точные результаты, чем определение общего бора в илите, выделенном из глины. Фредериксон [469; 470] считает возможным судить по этой методике о конкретной величине палеосолености.

О СООСАЖДЕНИИ БОРАТ-ИОНОВ С ГИДРООКИСЬЮ ЖЕЛЕЗА

На распределение бора в природных водах, кроме химического типа и условий формирования, влияют сорбционные процессы. В извлечении его из жидкой фазы наряду с глинистыми частицами участвуют гели гидроокисей Fe, Mn, Al и других металлов. Соосаждение бора с этими сорбентами, фосфатами и сульфатами бария и кальция впервые изучали авторы [77], которые показали, что процесс соосаждения

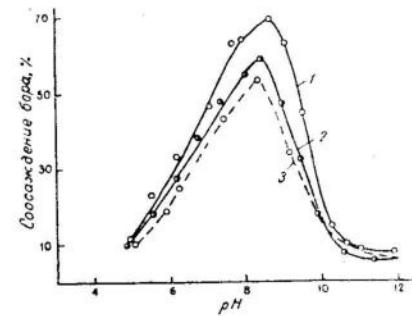


Рис. 38. Соосаждение бора с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в зависимости от pH раствора. 1 — $5 \cdot 10^{-4}\%$ B, 2 — $5 \cdot 10^{-3}\%$ B, 3 — $5 \cdot 10^{-2}\%$ B.

С целью уточнения роли гидроокисей металлов в распределении бора в водоемах мы изучали соосаждение этого элемента [274] по методике, описанной в работе [270].

Бор соосаждается с гидроокисью железа в зависимости от pH раствора. Эта зависимость выражается кривой, проходящей через максимум в интервале pH 7,6—9,0 (рис. 38). В этой области гидроокись железа в условиях опытов извлекает до 60% бора. С увеличением концентрации водородных ионов соосаждение сильно понижается, что можно объяснить влиянием pH раствора на степень диссоциации H_3BO_3 . Выделению бора препятствует и сильнощелочная среда, что, вероятно, обусловлено конкурирующим влиянием гидроксильных ионов.

Что же касается бора, то форма его нахождения в водных растворах сильно зависит от концентрации водородных ионов. В пределах pH от 1 до 6 бор в растворе существует в

виде ортоборной кислоты, при pH 7—11 основной формой существования бора являются тетраборат-ионы, при pH 12—14 — метабораты [83]. Поэтому, естественно, сорбционное извлечение бора из раствора при прочих равных условиях должно зависеть от реакции среды, что нами и установлено. Максимальное количество бора переходит в осадок в том случае, когда он представлен тетраборат-ионами. Кстати, зависимость соосаждения бора от кислотности раствора, наблюдавшаяся в случае гидроокисей металлов, отмечалась также при извлечении боратов анионитами в гидроксильной [316] и Cl-форме [156а].

Нами изучено соосаждение бора при трех его концентрациях: $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-2}\%$. В этих пределах бор обычно содержится в природных рассолах. Как видно из рисунка 38, концентрация бора оказывает небольшое влияние на извлечение его из раствора. При увеличении ее в 100 раз количество соосажденного бора понижается примерно на 15% — это в наиболее оптимальной области, а в кислых и сильнощелочных растворах роль концентрации борат-ионов заметить невозможно.

Соосаждение бора с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ изучалось в присутствии хлоридов и сульфатов Na, K и Mg. В результате выяснилось, что оно не зависит от содержания в растворах NaCl , KCl , Na_2SO_4 и K_2SO_4 при $\text{pH} > 8$. Только сульфат и хлорид магния несколько снижают степень извлечения борат-ионов из кислых растворов, но это обнаруживается при содержании указанных солей более 5%.

Основываясь на приведенных данных, можно отметить большую роль гидроокисей металлов (судя по нашим данным [305а], гидроокиси алюминия и марганца практически не отличаются от $\text{Fe}(\text{OH})_3$) в распределении бора в водоемах сульфатного и хлоридного типов. Лишь в содовых озерах с высоким значением pH будет резко подавлено соосаждение борат-ионов с гелями гидроокисей, что нужно рассматривать как фактор, благоприятствующий обогащению щелочных вод бором. Далее, из природных вод разной степени минерализации бор будет соосаждаться с гидроокисями металлов в почти одинаковых количествах, так как концентрация борат-ионов не оказывает большого влияния на их сорбционное извлечение, тем более что присутствие солей в водах не имеет существенного значения.

Глава VII

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ЛИТИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В осадочном цикле литий нередко концентрируется в рассолах, однако наши знания в этой области ограничены. Например, многочисленные озера, раскинутые на обширной территории Казахской ССР, совершенно не были охарактеризованы по содержанию лития. Поэтому изучение распространения этого элемента в соляных озерах приобретает большой интерес.

Систематическое изучение геохимии и минералогии лития началось сравнительно недавно. Большие заслуги в этой области принадлежат А. И. Гинзбургу [117]. Поведение лития в поверхностных водах и рассолах рассмотрено в книге [47]. Н. П. Морозов [271] исследовал поведение лития в водах и осадках морей. В 1951 г. Н. И. Висягин [107] обследовал соляные озера Кулундинской степи на содержание лития, но фактический материал автор не приводит. Только в работе [273] дается содержание лития в некоторых рассолах этого района. Позднее А. А. Нечаева [322] произвела несколько определений лития в рассолах. Обнаружить литий в озерах Казахстана спектральным методом не удалось [352]. О содержании лития в пресноводных озерах сведений не было.

В связи с этим с 1960 г. мы совместно с Ю. Э. Вильцингом, Л. А. Тонконогой и другими стали изучать миграцию лития в поверхностных и подземных водах ряда регионов Казахстана [276, 293, 302].

Как видно из данных таблицы 63, содержание лития в соляных озерах Казахстана, а также Кулунды колеблется в широких пределах ($3,4 \cdot 10^{-5}$ — $2,7 \cdot 10^{-4}\%$). Большинство озер с минерализацией более 10% содержит $n \cdot 10^{-4}\%$ Li. Такого же порядка достигают концентрации лития в некоторых крымских озерах и Кара-Богаз-Голе. Содержание Li в соляных озерах, приведенное в работах [293, 286], оказалось завышенным. Во избежание ошибок анализа в дальнейшем литий и в водах и илах определялся на пламенном фо-

тометре со спектрографом ИСП-51 и фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

В морской воде в среднем находится $(1,4\text{--}2) \cdot 10^{-5}\%$ Li, т. е. меньше, чем в соляных озерах. По отношению минерализации многие соляные озера близки к морской воде. Так, отношение $\frac{\text{Li} \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ для морской воды составляет в среднем 0,04—0,06, а для соляных озер — 0,03—0,2, в среднем $\sim 0,05$.

Таблица 63

Содержание лития в поверхностных водах Казахстана и Кулунды

Тип водоема	Количество водоемов	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$\text{Li} \cdot 10^4, \%$	$\frac{\text{Li} \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$	Породы
-------------	---------------------	---------------------------	----------------------------	--	--------

Соляные озера

Карбонатный	7	2,85—19,18	0,41—2,1	0,044—0,11	Осадочные
Сульфатный	29	4,14—27,45	0,84—2,7	0,016—0,27	*
Хлоридный	3	7,58—27,76	1,2—2,3	0,066—0,20	*

Пресные и солоноватые озера

Карбонатный	10	0,015—0,18	0,031—0,29	2,3—6,5	Изверженные
Карбонатный	13	0,037—0,76	0,083—0,33	0,37—3,8	Осадочные
Сульфатный	7	0,035—0,53	0,050—0,39	0,70—1,8	*

Реки

Карбонатный	6	0,013—0,017	0,020—0,033	1,0—2,1	Изверженные
Сульфатный	8	0,030—0,22	0,074—0,25	1,1—3,6	Осадочные

Рисунок 39 дает основание утверждать, что в поверхностных рассолах литий непрерывно накапливается по мере их сгущения. Это видно и при сопоставлении соляных озер с пресноводными. Концентрация лития в изученных нами пресноводных озерах колеблется от $3,1 \cdot 10^{-6}$ до $2,4 \cdot 10^{-5}\%$. В водах с минерализацией, превышающей 0,1%, лития несколько больше, но никогда не достигаются его концентрации, наблюдаемые в рассолах. Среди обследованных водоемов беднее всех литием оказались озера Алматинское и Иссык. В июне 1962 г. в их водах было $3,1 \cdot 10^{-6}$ и $3,7 \cdot 10^{-6}\%$ Li при сумме ионов 0,018 и 0,021%. В пресноводных озерах Боровской группы (Боровое, Щучье и Б. Чебачье) содержится $7 \cdot 10^{-6}$ — $2,3 \cdot 10^{-5}\%$ Li. Несколько большее количество лития ($(4,8\text{--}5,6) \cdot 10^{-5}\%$) установлено в оз. М. Чебачье, так как оно более минерализовано. По относительному содержанию лития соловые озера Баянаульского района (Сабындыколь и Джасыбай) в 3—5 раз беднее озер района

Боровое того же типа, хотя и те и другие расположены в одинаковых литологических условиях. К этому вопросу мы еще вернемся.

Из данных таблицы 63 видно, что слабоминерализованные реки Заилийского Алатау содержат $(2,2-3,3) \cdot 10^{-6} \text{ % Li}$. В речных водах степных районов в силу сравнительно большей их минерализации концентрация его достигает $2 \cdot 10^{-5} \text{ %}$ (рр. Нура, Селеты, Чу и др.).

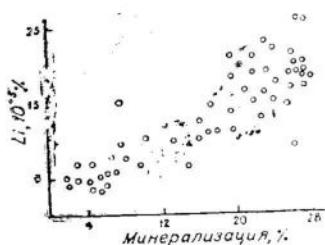
На основании полученных данных содержание лития в пресных поверхностных водах Казахстана мы оцениваем в $2 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-5} \text{ %}$. В ирригационных водах Калифорнии найдено лития $5 \cdot 10^{-6}-5 \cdot 10^{-5} \text{ %}$ [456], причем из проанализированных 400 проб около 80% содержит до $1 \cdot 10^{-5} \text{ % Li}$.

Отсюда можно предположить, что и в других районах, не связанных с литиевыми месторождениями, пресные воды будут содержать литий в указанных пределах. Термальные и холодные источники северных цепей Тянь-Шаня, а также пресные грунтовые воды Прииртышья и Казахского нагорья по содержанию лития не отличаются от наземных вод.

Из приведенных данных следуют выводы о геохимических особенностях лития в поверхностных водах.

Рис. 39. Содержание лития в соляных озерах Центрального и Северного Казахстана и Кулундинской степи.

Прежде всего рассмотрим взаимосвязь между литием и химическим составом вод. Для выяснения этого вопроса были изучены водоемы всех известных типов (карбонатные, сульфатные и хлоридные), находящиеся в сходных почвенно-климатических зонах; учитывалась и литология вмещающих пород. Более распространены здесь каштановые почвы, черноземная полоса охватывает лишь Кулунду и часть Кокчетавской области. Таким образом, возможное влияние ландшафтных условий формирования озерных рассолов на обогащение их литием сведено до минимума. Изменяются главным образом два фактора: минерализация и химический состав воды. Однако соотношение главнейших ионов не оказывается на миграционной способности лития. В частности, содовые озера содержат его (относительно общей минерализации) нисколько не больше, чем водоемы сульфатного и хлоридного типов [302]. Так, средняя величина $\frac{\text{Li} \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$ для семи карбонатных соляных озер Прииртышья составляет



0,11, для сульфатных — 0,090 и для трех хлор-кальциевых — 0,12. Эти результаты не согласуются с указанием ряда авторов, по мнению которых литий накапливается в гидрокарбонатно-натриевых водах вместе с бором [117, 140, 405]. В этой связи интересны данные по маломинерализованным водоемам. Они убеждают нас в том, что и в этом случае не видно различия между карбонатными и сульфатными озерами, если окружающие породы одного характера. Речные воды карбонатного типа (горные реки) обогащаются литием по отношению к минерализации даже несколько меньше, чем равнинные с иными соотношениями главнейших ионов. Заметим, что основные закономерности, выявленные в озерах и реках, справедливы и для подземных вод.

Таким образом, одной из отличительных черт геохимии лития в природных водах является независимость его миграционной способности от химического состава воды. Следовательно, не может быть и речи о сходстве поведения лития и бора в гидросфере. Дело в том, что бор весьма чувствителен к реакции среды и, как правило, накапливается в щелочных водах, чего вовсе не бывает с литием.

Некоторые исследователи, говоря о концентрации лития в щелочных водах, обычно ссылаются на известное карбонатное озеро Сирлз в Калифорнии. Однако высоким содержанием лития в рапе ($4 \cdot 10^{-3}-6 \cdot 10^{-3} \text{ %}$) этот уникальный водоем обязан не специальному солевому составу, а, по всей вероятности, питанию источниками вулканического происхождения, обычно богатыми Li, B и F.

О роли литологии водосборных площадей на привнос лития в водоемы был опубликован небольшой материал лишь для минеральных вод. Данные по этому вопросу для открытых водоемов Казахстана приведены в работе [286]. Показано, что не все озера, связанные с кислыми кристаллическими породами (Алматинское, Иссык, Сабындыколь и Джасыбай), отличаются более высоким отношением $\frac{\text{Li} \cdot 10^4}{\Sigma_{\text{сол}}}$. Вме-

сте с тем такие крупные водоемы, как Боровое, Щучье и Б. Чебачье, резко выделяются среди изученных пресноводных озер относительной обогащенностью литием. Они расположены среди Боровских гор, сложенных гранитоидами. Вероятно, последние богаче литием, чем изверженные породы, распространенные в северных цепях Тянь-Шаня и Баян-аульском районе. После изучения содержания редких щелочных элементов в почвах и породах Центрального и Южного Казахстана вопрос о связи содержания лития в водах и породах этих районов будет решен в более определенной форме. Пока же ограничимся данными о распространении лития и формах его нахождения в горных породах. По

Таблица 64

Содержание лития в источниках Заилийского и Джунгарского Алатау
(лето 1962 г.)

А. П. Виноградову [103], средние содержания лития в кислых и осадочных породах земной коры весьма близки: кислые породы даже несколько беднее ($4 \cdot 10^{-3}\%$) глин и сланцев с кларком — $6 \cdot 10^{-3}\%$ Li. С другой стороны, хорошо известно, что большинство первичных литиевых минералов в гидротермальных и гипергенных условиях легко изменяется, в результате литий выносится водами и рассеивается. Опыты по выщелачиванию показали, что в глинах и гранитах находятся почти одинаковые количества водорастворимого лития. Поэтому геологическая обстановка, в которой формируется ионный состав вод, не будет играть существенной роли в обогащении последних литием. Однако полностью исключить этот фактор было бы неправильно, что, в частности, подтверждается изучением озер района Боровое.

Таким образом, геохимия лития в корне отличается от геохимии калия, максимальные количества которого (по отношению к минерализации) в водах всегда связаны с кислыми породами, о чем подробно будет сказано в отдельном разделе. В этой связи заметим, что представление о сходном характере миграции в водах лития и калия [352] нуждается в пересмотре. Особенно различно их поведение в соляных озерах. Калий в континентальных водоемах не накапливается по мере их осолонения, концентрация же лития в соляных озерах, наоборот, находится в прямой зависимости от их солености.

Нами при участии А. Л. Мазуровой и Н. П. Морозова изучалось содержание лития в термальных и холодных источниках Северного Тянь-Шаня [276], а также в грунтовых водах Центрального Казахстана. Было проанализировано около 70 проб (из них 15 термальных и 9 холодных источников в Джунгарии и предгорьях Заилийского Алатау).

Термальные источники содержат $3,5 \cdot 10^{-6}$ — $8,8 \cdot 10^{-5}\%$ Li (табл. 64). Самыми бедными литием оказались Горельник, Алмаарасан и Талгарский, т. е. термы Заилийского Алатау. Наибольшие концентрации лития характерны для вод, вытекающих из осадочных и эфузивных пород ($3,8 \cdot 10^{-5}$ — $8,8 \cdot 10^{-5}\%$). Источники Айнабулак, Аяккалкан и другие выделяются и по степени минерализации. В общем источники, приуроченные к гранитоидам, беднее литием источников, в формировании которых не участвуют кристаллические породы. Величина отношения лития к сумме ионов одинакова для терм обеих групп.

По данным Пятигорского бальнеологического института [140], в минеральных источниках Северного Кавказа (Кисловодск, Ессентуки, Пятигорск, Железноводск и др.) содержание лития составляет $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}\%$. Такой же порядок концентрации приведен в более ранней работе [247]. Таким

Источник	$\Sigma_{\text{сол}},$ %	$\Sigma \cdot 10^4$				Порода
			$\text{Li} \cdot 10^4$	$\text{B} \cdot 10^4$	$\text{F} \cdot 10^4$	
	$\Sigma_{\text{сол}}$	$\Sigma_{\text{сол}}$	$\Sigma_{\text{сол}}$			

Термальные источники

Горельник	0,015	0,035	2,3	1,5	320	Гранитоиды
Большеусекский	0,013	0,019	1,5	1,1	—	»
Алмаарасан	0,021	0,035	1,7	1,0	330	»
Талгарский	0,024	0,035	1,5	2,9	160	»
Копальский	0,028	0,12	4,3	19	710	»
Ойсазский восточный	0,042	0,082	2,0	1,4	330	»
Ойсазский западный	0,089	0,088	2,3	2,4	—	»
Коксуйский	0,057	0,12	2,1	3,7	260	»
Копаларасанский	0,067	0,25	3,7	18	140	»
Джамантинский	0,046	0,25	5,4	4,3	70	»
Борохудзирский	0,10	0,57	5,7	5,5	58	Кислые и средние эфузивы
Тургенский	0,11	0,40	3,6	3,2	47	»
Барлыкский	0,17	0,38	2,2	1,8	22	»
Айнабулак	0,22	0,88	4,0	8,2	24	Песчано-глинистые отложения
Аяккалкан	0,40	0,42	1,0	8,5	8,0	»

Холодные источники

В р-не Горельника	0,031	0,030	0,97	2,5	9,0	Гранитоиды
у р. Талгар	0,015	0,030	2,0	2,2	68	»
С.-в. склон хр. Койтас	0,035	0,030	0,85	1,1	8,6	»
С.-в. склон гор Баян-Турек	0,049	0,080	1,6	1,9	10	»
У подножия гор Алтын-Эмель	0,041	0,050	1,2	1,5	11	Кислые эфузивы
Южный склон гор Сарычабан	0,024	0,030	1,2	0,90	3,3	»
Водораздел рек Текели и Чиже	0,032	0,060	1,9	2,6	—	Конгломераты, песчаники
Верховье р. Текели	0,040	0,040	1,0	0,75	10	»
С.-з. склон гор Лобашены	0,46	0,070	1,5	1,5	13	»

образом, изученные нами термальные источники по количеству лития сильно уступают минеральным источникам Кавказа. Последние минерализованы гораздо больше, чем большинство терм Северного Тянь-Шаня. В этом и кроется основная причина отмеченного различия между казахстан-

скими и кавказскими источниками. И действительно, они имеют практически одинаковое отношение $\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma_{sol}}$.

Сводка литературных данных по распространению лития в подземных минеральных водах различных стран [217] показывает, что абсолютное содержание его колеблется от 0 до $2,5 \cdot 10^{-2}\%$. Причем максимальные количества находятся в углекислых водах, в частности в источниках Карпат и Богемского массива. Средние концентрации лития здесь составляют $7,2 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}\%$. Интересные результаты приводят С. Р. Крайнов и Н. Г. Петрова [216]. По их наблюдениям, накопление лития (до $3,5 \cdot 10^{-4}\%$) в минеральных источниках Памира характерно для углекислых термальных гидрокарбонатно-натриевых вод зоны глубокой циркуляции, формирующихся в кристаллических и метаморфических породах. Углекислые же воды верхней зоны при прочих равных условиях бедны литием ($5 \cdot 10^{-6}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}\%$). Температура глубинных вод Памира равна 23 — 62° , вод зоны неглубокой циркуляции — 11 — 38° .

Большинство источников Северного Тянь-Шаня теплые (от 16 до 41°), и только Копаларасан может быть отнесен к горячим. Эти воды богаче литием, чем холодные источники, $>1 \cdot 10^{-5}\%$ лития против $(3\text{--}8) \cdot 10^{-6}\%$ соответственно.

Из сопоставления отношения $\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma_{sol}}$ для термальных и холодных источников следует, что различие это не связано с минерализацией вод. Причину, видимо, нужно искать, как и в случае минеральных вод Памира, в условиях их формирования. В то же время мы должны заметить, что воды термальных источников вблизи Алма-Аты (Горельник, Алмараасан, Талгарский) невозможно отличить от рек и холодных источников того же района.

Термальные источники Северного Тянь-Шаня вытекают непосредственно из трещин в гранитах и частично кислых и средних эфузивов. Только Аяккалкан и Айнабулак связаны с осадочными отложениями. Изученные холодные источники, не говоря уже о грунтовых водах Центрального Казахстана, также находятся в различных геологических условиях. Однако эти различия четко не отражаются на абсолютном и относительном содержании лития в водах. Так, воды, формирующиеся в гранитных массивах, не отличаются от вод осадочных толщ. Сказанное относится и к термальным, и к холодным источникам. Максимальным отношением $\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma_{sol}}$ ($4,0$ — $5,7$) обладают Борохудзирский, Джамантинский, Копальский источники и Айнабулак, приуроченные к породам резко различного типа.

В свете этих данных необходимо критически относиться к мнению, что источником обогащения подземных вод литием являются кислые кристаллические породы [140, 405]. Если минеральные воды Северного Кавказа, приуроченные к гранитоидам, оказались богаче вод, связанных с осадочными отложениями, то это может быть объяснено низким содержанием Li в последних. Осадочные породы этого района (известняк, песчаник, частично аргиллит) содержат всего $7,6 \cdot 10^{-5}$ — $7,0 \cdot 10^{-4}\%$ Li [140, 405], т. е. примерно в десять раз меньше кларкового ($7 \cdot 10^{-3}\%$).

Таблица 65
Содержание лития в пресных и солоноватых водах колодцев
и источников Центрального Казахстана

Тип воды	Коли- чество проб	Σ_{sol} , %	$Li \cdot 10^4$, %	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma_{sol}}$	
				пределы	среднее
Карбонатный	15	0,014—0,42	0,038—0,15	0,50—3,7	1,2
Сульфатный	27	0,018—0,63	0,012—0,36	0,63—2,3	1,4

Примечание. Водовмещающими породами являются глины, пески, суглинки, супеси.

Подземные воды Заилийского и Джунгарского Алатау относятся к двум типам: содовому и сульфатному, но содержание лития в них одинаково. В этой связи были обследованы воды колодцев и источников в Прииртышье, Тенгиз-Кургальджинском бассейне, Куулундинской степи и в ряде других районов Центрального Казахстана. Результаты анализов (табл. 65) свидетельствуют о сильных колебаниях концентрации лития в изученных водах, но это связано не с влиянием химического состава, а с резким различием в степени минерализации вод ($0,014$ — $0,63\%$). С другой стороны, эти воды по относительному содержанию лития весьма близки к подземным водам горных цепей Северного Тянь-Шаня.

Итак, можно сказать, что в подземных и поверхностных водах миграционная способность лития не зависит от химического состава вод. В этом отношении литий не похож на бор и фтор, которые обычно концентрируются в гидрокарбонатно-натриевых водах. Бор и особенно фтор находятся в породах и почвах преимущественно в труднорастворимой форме, поэтому понятно влияние состава воды на их вынос из твердой фазы. На это мы обращаем внимание по той причине, что некоторыми авторами высказывается мнение, якобы литий, бор и фтор в природных водах обладают об-

щими чертами миграции. Расхождение путей миграции этих элементов в гидросфере проявляется и в том, что фтором обогащаются воды, выщелачивающие изверженные породы, а на литий состав вмещающих пород не влияет. Более богатым источником бора в природных водах являются не граниты, а глинистые отложения.

На рисунке 40 представлены результаты определения лития во всех обследованных подземных водах. Мы видим, что между концентрацией лития и общей минерализацией существует прямая корреляция.

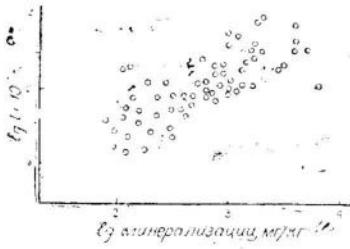


Рис. 40. Содержание лития в термальных и холодных источниках Юго-Восточного Казахстана и в грунтовых водах Казахского нагорья и Прииртышия.

Существия миграции и концентрации лития в открытых водоемах материкового происхождения распространяются и на подземные воды.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ КАЛИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Содержание калия во многих соляных озерах Казахстана было известно [181, 352, 425]. Не были охарактеризованы минерализованные озера и подземные воды. Поэтому мы изучали распространение калия в поверхностных рассолах Прииртышия, Казахского нагорья и Кулундинской степи, в пресных и солоноватых водах озер и источников в ряде областей Казахской ССР (в Приложениях 11 и 12 приведены данные по озерам).

Из литературных и наших данных (табл. 66) следует, что озера Западного и Южного Казахстана обогащены калием намного больше, чем озера других регионов. На юго-западе республики немало соляных водоемов, в которых содержание калия относительно минерализации больше, чем в озерах морского генезиса.

В 1933 г. М. Г. Валяшко [71], а позднее И. Н. Лепешков [243] обнаружили много калия в соляных озерах Прикаспий-

ской впадины и объяснили это размыванием калийных отложений. Впоследствии при бурении калийные соли действительно были обнаружены во многих соляных куполах Волга — Эмбы. Ярким примером накопления калия в бассейнах, питающихся водами выщелачивания отложений калийных солей, является оз. Индер. В его рапе содержится более 0,5 % K, а отношение $\frac{K \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$ достигает 31.

Основная причина высокой калиеносности соляных озер Западного Казахстана заключается не только в широком распространении калия в соляных куполах. Для некоторых из них важное значение имеет связь с морем. Например, в Урало-Эмбенском районе особенно богаты калием озера, примыкающие к Каспию (район Искене — Доссор — Сагиз).

Таблица 66
Содержание калия в соляных озерах Казахстана и Кулунды (по данным разных авторов)

Район	Количест- во озер	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$K \cdot 10^2, \%$	$\frac{K \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$	
				пределы	сред- нее
Прииртышье *	20	1,71—27,91	0,17—8,5	0,46—3,0	1,5
Кулундинская степь *	7	4,27—26,83	1,1—3,6	0,48—3,4	1,7
Казахское нагорье *	16	4,29—28,90	1,1—5,6	0,51—9,6	2,0
Прибалхашье *	3	24,92—26,76	7,0—19	2,8—7,6	4,7
Приаральская низмен- ность [352]	7	29,6—36,5	7,9—87	2,4—29	10
Прикаспийская низмен- ность [243, 352, 425]	10	23,07—32,93	3,4—52	1,3—19	7,8
Сарыкамышская впади- на, Хорезм [37]	10	9,31—31,01	3,0—46	2,2—16	7,4
Мангышлак [352]	5	25,95—30,75	14—15	4,7—15	8,8
Плато Устюрт [37]	4	26,34—28,63	5,4—12	2,1—4,2	3,0

* Данные [294].

Для воды Аральского моря также характерно высокое содержание калия. В 1945 г. $K_k = \frac{K \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$ составлял 14 [352]. Соляные озера Мангышлака, расположенные вблизи Каспийского моря и представляющие отшлифовавшиеся от него заливы, обогатились калием, вероятно, в основном за счет вод Каспия.

Соляные озера Прииртышия, Казахского нагорья и Кулундинской степи оказались наиболее бедными калием (относительно минерализации), ибо они не имеют богатых источников калия, как на западе республики. Исключение со-

ставляют два озера — Сексембайсор в Кокчетавской области и Терысакан в Прибалхашье. По относительному содержанию калия они не уступают морской воде. Водосборные площади этих озер сложены из первичных кристаллических пород. Других соляных бассейнов, связанных с гранитами, нам не удалось найти. Поэтому мы обратились к маломинерализованным водоемам, находящимся в разных литологических условиях.

Таблица 67

Относительное содержание калия в пресных и солоноватых водах Казахстана

Тип водоема	Количество водоемов (среднее)	$\Sigma_{\text{сол}}, \%$	$K \cdot 10^3, \%$	$\frac{K \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$	$\frac{Na^+}{K^+}$	Породы
Озера	14	0,016—0,50	0,18—5,5	4,4—57 25	2,4—15 6,2	Изварженные
	20	0,037—0,87	0,46—3,5	2,3—13 6,8	2,5—90 45	Глинистые
Реки	9	0,016—0,75	0,076—0,26	1,3—6,9 3,7	7,8—28 12	Изварженные
	7	0,020—0,50	0,080—1,8	2,4—11 6,7	9,4—37 21	Глинистые
Источники	16	0,010—0,067	0,030—0,33	1,7—14 5,7	13—92 52	Изварженные
	24	0,016—0,59	0,032—2,8	0,80—13 4,3	4,7—270 79	Глинистые

Примечание. В знаменателе даны средние величины коэффициентов.

Было изучено 34 наиболее крупных пресных и солоноватых озера с минерализацией от 0,016 до 0,87% в северных и центральных районах республики. Состав одних из них формируется при участии первичных пород, а другие связаны с осадочными отложениями. Таблица 67 наглядно показывает, насколько резко эти две группы различаются по содержанию калия. В большей части вод одной группы, выщелачивающих богатые калием породы, $K_K > 20$, в то время как для озер другой группы он меньше 10. Следовательно, литологический характер водосборных площадей играет большую роль в поступлении калия в водоемы. Отно-

сительное обогащение калием озер, связанных с изверженными породами, обусловлено не только высоким содержанием его в этих породах, но и образованием K_2CO_3 при химическом выветривании полевых шпатов, составляющих основную часть гранита.

Содержание калия в озерах Центрального и Северного Казахстана (рис. 41) зависит от их минерализации: в соляных озерах его больше, чем в маломинерализованных. В пределах же отдельных групп вод (пресные, солоноватые и соленые) такая связь отсутствует. В водоемах с минерализацией 3—5% калия не меньше, чем в озерах с галогенными отложениями.

В противоположность этому, относительная роль калия в формировании солевого состава вод с ростом минерализации резко снижается, что особенно хорошо видно при сравнении пресных вод с рассолами (рис. 42).

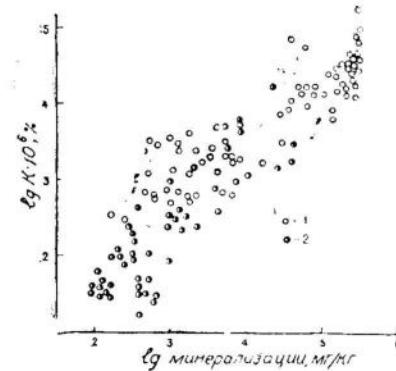


Рис. 41. Содержание калия в поверхностных (1) и подземных (2) водах Казахстана.

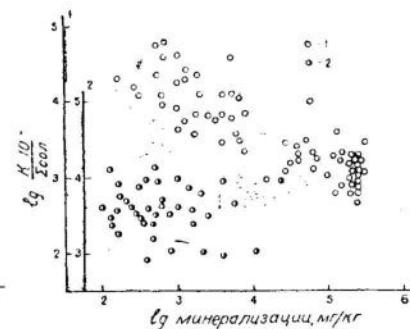


Рис. 42. Относительное содержание калия в поверхностных (1) и подземных (2) водах Казахстана.

Сорбция калия глинами известна давно. Метаморфизирующая роль золового материала, обменивающего часть Na^+ на K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , содержащихся в водах, в соответствии с их энергией обмена, наиболее сильно проявляется в концентрированных растворах, когда значительное количество кальция переходит в осадок [239]. Этим, вероятно, и обусловлены относительно меньшее содержание калия в соляных озерах по сравнению с пресными и бедность калием соляных озер материкового происхождения. В соляных озерах, как известно, калийные соли в галогенных осадках отсутствуют. Все крупные месторождения калия связаны с морской водой и образуются при особо благоприятных геологических и физико-химических условиях [179].

Если в природе встречаются рассолы, обогащенные калием, естественно возникает вопрос о его источнике. В соляных озерах (в отличие от маломинерализованных), не связанных с морем, богатым поставщиком калия могут быть только калийные залежи. На этом основании М. Г. Валяшко и О. М. Корененко [80] предложили использовать калийные коэффициенты $\frac{K \cdot 10^3}{Cl}$ и $\frac{K \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$ в поисковых целях. Эти коэффициенты больше для озер, питающихся водами выщелачивания калиевосодержащих отложений, чем для морской воды.

Сравнивая поверхностные воды различной минерализации, мы должны отметить еще одну характерную особенность. В пресных и солоноватых водах, изученных нами, соотношение содержаний натрия и калия обычно не достигает 100. В рассолах до садки галита $\frac{Na^+}{K^+}$ равно 100—500.

Таким образом, пути их миграции в процессе галогенеза резко расходятся: роль натрия повышается, а калий выступает как подчиненный элемент. Другой интересный вывод заключается в том, что величина отношения между Na^+ и K^+ зависит также от характера контактирующих пород. Из кислых изверженных пород калий вымывается в больших количествах, чем из осадочных. Соответственно для вод, связанных с кристаллическими породами, отношение $\frac{Na^+}{K^+}$ равно 2,4—15, а для озер, расположенных среди глинистых отложений, оно достигает в среднем 45 (см. табл. 67).

Небольшая роль калия в природных водах по сравнению с натрием объясняется стойкостью его первичных и вторичных минералов в коре выветривания [150]. На прочную связь калия в глинистых породах указывается и в работах [312, 344]. Различный вынос калия и натрия из кристаллических и осадочных пород экспериментально доказан авторами [432, 454]. При адсорбции глинистыми минералами лишь часть поглощенного калия обменяется на другие катионы, в основном он фиксируется. В этом, по мнению М. С. Яншиной, кроется причина различного поведения натрия и калия в природных водах. Воды обогащаются натрием в значительно большем количестве, чем калием, в соответствии с содержанием в породах соединений этих элементов, легко выносимых водой или солевым раствором. Однако с этой точки зрения невозможно понять особенности поведения калия в озерах, в частности увеличение соотношения между Na^+ и K^+ по мере роста минерализации, не говоря уже о повышении его в морской воде по сравнению с рек. Между тем указанные явления легко объясняются

обменно-адсорбционными процессами. По нашему мнению, преобладание в глинистых породах натрия над калием в водорастворимой форме может быть причиной различного содержания их в водах лишь малой минерализации. Поведение калия в рассолах определяется прежде всего извлечением его глинистыми частицами.

Распространение калия выяснялось также в термальных и холодных источниках Заилийского и Джунгарского Алатау и в грунтовых водах районов расположения наиболее крупных озер. В водах термальных источников содержится $4,6 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$. Среди них самым богатым калием оказался Айнабулак, самыми бедными — Горельник, Большеусекский, Тастынтерекский и Ойсазский [276]. В холодных источниках, вытекающих в районах распространения термальных вод, калий находится в несколько меньших количествах, что связано с различием в степени их минерализации.

Концентрация калия в изученных подземных водах увеличивается параллельно росту общей минерализации (см. рис. 41). Хотя эта зависимость в данном случае выражена в большей степени, чем в озерах, ее можно проследить только при значительном изменении солености воды. В пределах отдельных групп вод обнаружить такую связь не представляется возможным. Корреляция между калием и минерализацией в термальных и холодных источниках Казахстана хорошо согласуется с данными по подземным водам Московского артезианского бассейна [454]. Отсутствие связи между соленостью и концентрацией калия [183] в водах нефтяных месторождений и вулканов ряда районов Советского Союза мы объясняем различной степенью минерализации этих вод.

Аналогичное поведение калия при формировании состава поверхностных и подземных вод иллюстрируется рисунком 42, на котором, наряду с озерами, представлены термальные и холодные источники Северного Тянь-Шаня и грунтовые воды в Казахском нагорье, Прииртышье и низовьях р. Аму-Дары. В этих водах отношение калия к сумме солей при увеличении ее от 0,01 до 5% практически не изменяется. При таких колебаниях общей минерализации трудно обнаружить изменение относительного содержания калия и в озерах. Уменьшение его в сторону более концентрированных растворов отмечается лишь при более широком диапазоне минерализации вод.

Как указывалось, в озерах по мере их осолонения содержание калия растет медленнее, чем натрия. Такая же картина наблюдается в подземных условиях. В пресных водах натрия больше, чем калия, в среднем в 50 раз, а в водах с

минерализацией более 0,1 % — в несколько сот раз. В минеральных источниках отношение $\frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$ тоже растет при увеличении минерализации.

До сих пор мы отмечали сходство в поведении калия в поверхностных и подземных водах. Необходимо, однако, обратить внимание и на различие в условиях накопления этого элемента в водах разного происхождения. Имеется в виду роль водовмещающих пород в концентрации калия в гидросфере. Уже говорилось, что накоплению калия в озерах благоприятствуют породы с повышенным содержанием этого элемента. В охарактеризованных нами подземных и грунтовых водах роль процессов выщелачивания не выявляется. Судя по полученным данным, воды, контактирующие с гранитоидами, не богаче калием, чем воды осадочных толщ. Интересно также и то, что подземные воды, формирующиеся среди кристаллических пород Джунгарского и Заилийского Алатау, намного беднее калием пресноводных озер, приуроченных к гранитам. Для большинства таких источников $K < 5$, тогда как в озерах он равен 10—50. Литологические особенности также не влияют на накопление калия в реках (см. табл. 67). В связи с изложенным отметим, что воды Московского артезианского бассейна обогащаются калием независимо от литологии пород [454].

УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ *

Первые сведения о распространении рубидия и цезия в земной коре принадлежат В. И. Вернадскому [89]. В 1933—1934 гг. проведено систематическое изучение этих элементов в горных породах и минералах различного генезиса [125]. В дальнейшем отдельные вопросы геохимии щелочных металлов рассматривали авторы [418, 455, 507] и многие другие. В настоящее время известно немало данных по содержанию редких щелочных элементов в осадочных отложениях и почвах [3, 46, 102, 173].

Наши знания о распространении Li, K, Rb, Cs в современных осадках основаны на данных [271, 460, 480, 513]. Наиболее обстоятельными являются исследования Уэлби [513] по щелочным элементам в осадках Мексиканского залива. Осадки же водоемов суши с интересующей нас стороны вовсе не были охарактеризованы, за исключением некоторых цифр по пресноводным глинам [203, 508].

* В работах по изучению Li, K, Pb, Cs в озерных отложениях участвовали Ю. Э. Вильцинг и Т. Х. Довличин [286, 300].

Таким образом, до последнего времени мы не знали о зависимости распределения щелочных элементов в современных осадках от физико-химических условий их образования. Дегенс и Кейт [203, 463] наблюдали в древних осадках преимущественное накопление рубидия и лития в сланцах и глинах морского происхождения. На основании полученных данных они предложили использовать литий и рубидий в осадочных породах в качестве генетических признаков осадочных толщ. Т. Ф. Бойко [46] считает, что в содержании Li, Rb и Cs в морских и пресноводных осадках нет больших различий. Кроме того, говоря о различиях между осадками,

Таблица 68
Содержание металлов в илах озер Казахстана, %

Озеро	Количест. во проб	Li · 10 ³	K	Rb · 10 ³	Cs · 10 ⁴	Фракция < 0,01 мм
Пресноводные озера						
Кургальджин	10	1,4—3,0	1,6—2,2	6,5—8,3	2,9—4,3	29,1—56,7
Уллы	4	1,5—1,9	1,4—1,9	5,8—10	4,5—10	39,1—47,6
Сасыкколь	4	1,5—2,5	1,6—2,0	7,1—11	4,5—8,2	35,3—40,1
Жукей	3	1,4—1,7	1,8—2,0	6,5—10	6,0—12	31,8—41,2
Балхаш (за- падный берег)	4	1,5—1,7	—	5,4—6,5	3,1—4,8	35,0—42,5
Среднее		1,8	1,8	7,6	4,9	
Соляные озера						
Селетыениз	3	3,2—3,5	1,2—1,7	6,5—8,6	4,2—4,8	23,2—26,8
Б. Тенгиз	3	3,0—4,0	1,5—1,7	6,8—9,3	4,5—7,1	32,2—42,1
М. Тенгиз	13	2,2—3,1	1,3—1,7	5,5—6,9	3,9—7,2	32,7—40,2
Жалаулы	3	2,1—3,0	1,2—1,5	6,2—6,7	3,4—5,5	30,5—40,1
Калибек	3	1,7—3,2	1,2—1,4	5,7—7,1	3,9—4,2	30,2—33,9
Кулундинское	4	1,8—2,9	—	6,4—7,2	3,3—4,7	35,2—40,1
Среднее		2,8	1,4	7,0	4,6	

образованными в морях и водоемах малой минерализации, исследователи имели в виду влияние солености бассейнов седиментации на перенос лития и рубидия в донные отложения. Однако, как удалось показать при изучении илов озер, находящихся на разных стадиях осолонения, причина более высокого содержания редких щелочных металлов в морских осадках не в том.

Проанализируем данные по распространению Li, K, Rb и Cs в илах пресных и соляных озер Казахстана (табл. 68 и Приложение 13).

Как видно, изученные пресноводные илы содержат лития $(1,4-3,0) \cdot 10^{-3}\%$ (в среднем $1,8 \cdot 10^{-3}\%$), калия $1,4-2,2\%$, рубидия $(5,8-11) \cdot 10^{-3}\%$ (в среднем $7,6 \cdot 10^{-3}\%$), цезия $(2,9-12) \cdot 10^{-4}\%$ (в среднем $4,9 \cdot 10^{-4}\%$). Мы считаем, что эти цифры могут характеризовать количества Li, K, Rb и Cs в илах современных пресноводных озер вообще. Чтобы убедиться в этом, достаточно сопоставить наши данные с данными по осадкам и горным породам. По Хорстману [480] и Стоку [508], в пресноводных глинах содержится $8 \cdot 10^{-3}\%$ Rb, $1,2 \cdot 10^{-3}$ и $3,4 \cdot 10^{-3}$ Li. Уэлби [513] и Тейлор [511] для седиментов дельты р. Миссисипи приводят такие данные: $4,5 \cdot 10^{-2}\%$ Rb и $2,8 \cdot 10^{-4}\%$ Cs (среднее из 14 анализов).

Как видно из таблицы 68, содержание лития в илах соленых озер составляет $(1,7-4,0) \cdot 10^{-3}\%$, т. е. находится примерно в тех же пределах, что и в осадках пресноводных озер $(1,4-3,0) \cdot 10^{-4}\%$. Только при сравнении средних величин можно обнаружить некоторое преобладание лития в соленоводных илах.

Рубидий поступает в донные отложения озер независимо от их общей минерализации. В соленоводных илах его оказалось $(5,5-9,3) \cdot 10^{-3}\%$, в пресноводных — $5,8 \cdot 10^{-3}-1,1 \cdot 10^{-2}\%$. Средние значения для осадков двух типов составили $7,0 \cdot 10^{-3}$ и $7,6 \cdot 10^{-3}\%$. Точно такие же показатели характерны для калия.

Цезий распределяется в озерных илах подобно рубидию и калию. Илы соленых озер обогащаются им в такой же степени, что и пресноводные илы, — в них содержится $(3,3-7,2) \cdot 10^{-4}\%$ Cs, в среднем $4,6 \cdot 10^{-4}\%$.

Таким образом, физико-химические особенности бассейнов седimentации не влияют на перенос в их осадки калия, рубидия, цезия и лития. С аналогичным фактом мы сталкивались при изучении Co, Ni, Cu и Zn в озерных илах. Поэтому по содержанию таких элементов в осадочных отложениях нельзя судить о фациальных условиях их образования, в частности о солености древних водоемов [281, 304]. Характер водной среды, в которой образуется осадок, не влияет на содержание в последнем щелочных элементов.

Интересно сравнительное изучение поведения рассеянных элементов в процессе осадконакопления в континентальных и морских бассейнах. Сейчас, после характеристики озерных илов, можно сравнить между собой морские и континентальные образования.

Из таблицы 69 видно, что глубоководные океанические глины и мелководные морские осадки заметно обогащаются редкими щелочными металлами в отличие от осадков материковых водоемов. Так, в первых лития содержится в среднем $(5,7-8,9) \cdot 10^{-3}\%$ и рубидия $(1,1-1,6) \cdot 10^{-2}\%$. В озер-

ных илах, по нашим данным, лития и рубидия гораздо меньше. Современные морские осадки богаче континентальных и цезием, но в меньшей степени, чем литием и рубидием. Такое заключение вытекает из сопоставления результатов наших определений с данными [480, 481, 513]. Касаясь причины такого различия, отметим, что сорбция цезия зависит от степени дисперсности глинистых частиц в гораздо меньшей степени, чем сорбция рубидия. Песок сорбирует цезий до 86%, всего на 10% меньше черноземов, красноземов и подзолистых почв [419]. Мы проверили эти результаты и получили подтверждение на примере озерных осадков.

Таблица 69
Содержание металлов в различных осадках и породах, %

Тип осадка	Li·10 ³	K	Rb·10 ³	Cs·10 ⁴	Литературный источник
Глубоководные	8,5	—	—	—	[508]
Океанические глины	5,7	—	11	6	[480]
Мелководные морские осадки	6,0 5,7 6,1 8,9	2,4 — — —	13 13 15 16	7,6 7,0 7,3 10	[513] [511] [480] [481]
Морские глинистые сланцы	4,6 7,2	— —	— 14	— 5,0	[508] [480]
Озерные илы *	1,8-2,8	1,8-1,4	7,6-7,0	4,9-4,6	[300]
Осадочные породы (глины, сланцы)	5,3	2,3	11	4,0	[103]
Извещенные породы	2,9	—	12	1,0	[480]
Почвы	3,0	1,0	6,0	5,0	[102]

* Среднее содержание в илах пресных и соленых озер.

По данным [513], в осадках Мексиканского залива содержится 2,4% калия (среднее для 78 проб). Если эту цифру считать характерной для морских осадков, то выходит, что последние мало отличаются от илов континентальных водоемов. Видимо, содержание калия в осадках контролируется не процессами извлечения из воды, а его количеством в исходном терригенном материале.

Выше упоминалось предложение некоторых исследователей использовать литий и рубидий в качестве геохимических индикаторов морских и пресноводных осадков. Но эта возможность обусловлена не тем, что последние формируются в условиях неодинаковой солености водоемов. Как уже отмечалось, щелочные элементы накапливаются в осадках вне

Таблица 70

Содержание щелочных элементов в различных природных водах, %

Вода	Li	K	Rb	Cs	Литера-турный источник
Речные воды	$1,1 \cdot 10^{-7} - 3,7 \cdot 10^{-6}$	—	$1,5 \cdot 10^{-7} - 7,4 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-8}$	[461]
Реки Казахстана	$1,8 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6} - 6,4 \cdot 10^{-4}$	—	—	[302]
Пресные и солоноватые озера	$3,1 \cdot 10^{-6} - 2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-3}$	—	—	Tam же
Соляные озера	$3,4 \cdot 10^{-5} - 2,7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	—	—	[159]
Морская вода	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$	—	$n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-6}$	[101]
Минеральные воды	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	[475]
	$2 \cdot 10^{-5}$	—	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-8}$	[46]
	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-5}$	

зависимости от химической характеристики бассейнов седimentации. Поэтому по валовому содержанию лития и рубидия можно отличить морские осадочные отложения не только от пресноводных, но и от соленоводных глин. Что же касается цезия и калия, то для этой цели они не могут быть использованы из-за почти одинакового содержания их в морских и континентальных глинистых отложениях.

В таблицу 70 сведены данные по миграции щелочных элементов в открытых водоемах. При их рассмотрении делается совершенно очевидным тот факт, что в морской воде рубидия и калия (по всей вероятности, и цезия) не больше, а лития даже несколько меньше, чем в соляных озерах. Это дает основание предположить, что различные количества щелочных металлов, найденные в осадках озер и морей, могут быть рассмотрены как следствие неодинакового литологического характера морских и озерных осадков. Глубоководные осадки отличаются более высокой степенью дисперсности в сравнении с озерными илами. Щелочные же элементы в зоне гипергенеза приурочены в основном к глинистым образованиям. Причем морские осадки, обладая большой емкостью поглощения, могут обогащаться и, очевид-

но, обогащаются щелочными элементами, в особенности цезием и рубидием, частично в результате извлечения их из водной среды. Хорошо известно отсутствие накопления Cs и Rb в соляных бассейнах, в том числе и в море. Бедность морской воды ионами цезия и рубидия объясняется тем, что главная их масса сорбируется глинистыми частицами и уходит в осадки. По нашим данным, пресноводный ил поглощает до 80—90% Rb и Cs. Аналогичные данные приводятся и в работе [4].

В морях не только адсорбционные, но и биогенные процессы выражены иначе, чем в озерах. Однако это можно не принимать во внимание в случае щелочных элементов, поскольку содержание последних в растениях и животных в целом не зависит от среды их обитания. Из разбора фактического материала вытекает

вывод, что поведение редких щелочных элементов в седиментационных процессах не контролируется органическим веществом. В илах пяти пресноводных озер (см. табл. 68), расположенных в различных физико-географических условиях, содержание органического углерода лежит в пределах от 0,35 до 7,5%. Анализы показали некоторые колебания в количествах Li, Rb и Cs, но они не связаны с органическим веществом (рис. 43).

В пределах одного водоема не обнаруживается какой-либо зависимости между редкими щелочными металлами и органикой. То же самое относится к калию в илах. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными в других регионах. Например, отсутствие влияния биогенного фактора на распределение щелочных элементов в осадках дельты р. Миссисипи [513] и британских угленосных породах [499] вытекает из табличных материалов этих работ (авторы на это не обращают внимания). Следует подчеркнуть, что в морских осадках биогенные процессы также не контролируют распределение щелочных элементов [271]. Судя по данным [464], рубидий не концентрируется и в органических фракциях пресноводных, солоноватоводных и морских глинистых сланцев. В связи с рассматриваемым вопросом представляют интерес не изученные до последнего времени органогенные отложения. Полученные результаты полностью подтвердили вывод, сделанный на основании анализа илов.

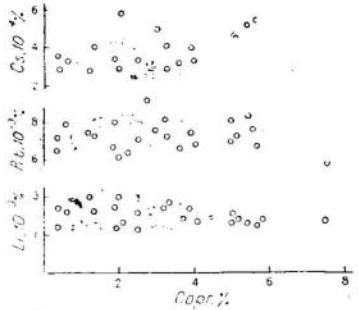


Рис. 43. Содержание металлов в пресноводных илах с различным количеством органического вещества.

В сапропелях пресноводных озер найдены щелочные металлы в количествах, весьма близких к таковым для юлистых осадков: $(1,4-2,9) \cdot 10^{-3}\%$ Li, $0,43-1,5\%$ K, $(3,7-11) \cdot 10^{-3}\%$ Rb и $(3,3-11) \cdot 10^{-4}\%$ Cs в расчете на сухое вещество (табл. 71).

Следует подчеркнуть, что наблюдаемое явление не противоречит участию живого вещества в круговороте Li, Rb, Cs и особенно калия. Последние, несомненно, частично поступают в осадок вместе с растительными и животными организмами. Но этот источник, по-видимому, играет подчиненную роль. Еще в 1914 г. В. И. Вернадский писал, что «часть рубидия уходит в организмы, однако количество такого рубидия по сравнению с калием очень невелико и едва ли можно его принимать во внимание в общей схеме истории рубидия» [89, стр. 463].

Таблица 71

Содержание щелочных металлов в сапропелях озер Центрального Казахстана, %.

Озеро	Li·10 ³		K		Rb·10 ³		Cs·10 ³	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Б. Чебачье	1,9	4,9	0,61	1,6	4,5	11	0,51	1,3
	1,4	3,5	0,58	1,5	3,9	9,5	0,42	1,0
М. Чебачье	1,6	6,2	1,5	5,8	8,4	32	0,82	3,2
	2,2	7,7	1,2	4,2	7,2	25	0,90	3,1
Боровое	2,1	4,0	0,43	0,82	5,0	9,5	0,33	0,63
	2,6	5,4	0,58	1,2	4,7	10	0,45	0,94
Щучье	2,8	6,2	1,5	3,2	11	24	1,1	2,4
	1,6	4,0	0,45	1,1	3,7	9,1	0,45	1,1
Карась	2,1	3,7	—	—	4,5	8,0	0,72	1,4
Котырколь	2,2	4,4	1,2	2,4	6,7	13	0,58	1,5
Жукей	2,2	6,4	—	—	6,7	20	0,40	1,2
	2,5	6,7	—	—	5,1	14	0,38	1,0
Среднее	2,1	5,2	0,88	2,4	5,9	15	0,61	1,5

Примечание. I — на сухое вещество, II — на золу.

При пересчете количеств металлов в сапропелях на минеральный остаток получаются такие значения: $5,2 \cdot 10^{-3}\%$ Li, $2,4\%$ K, $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ Rb и $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ Cs (среднее для 12 проб). Если из этих величин отнять средние содержания металлов в пресноводных илах, получаем лития $3 \cdot 10^{-3}\%$, калия — $0,7\%$, рубидия — $7 \cdot 10^{-3}\%$ и цезия $1 \cdot 10^{-3}\%$ (эти количества приходятся на золу органического материала сапропелей).

В наземных растениях и организмах пресных вод в расчете на золу находится $3 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-3}\%$ Li, $(2-3) \cdot 10^{-2}\%$ Rb и $n \cdot 10^{-4}\%$ Cs [46]. Для золы наземных и пресноводных растений авторы [45, 49, 50] дают несколько другие цифры: $5 \cdot 10^{-3}-2 \cdot 10^{-2}\%$ Li, $(0,1-8,0) \cdot 10^{-2}\%$ Rb. Следовательно, средние содержания редких щелочных элементов в золах органического материала сапропелей и организмов близки между собой. С другой стороны, как показали наши опыты, литий не извлекается из воды минеральными и органическими сорбентами. Рубидий и цезий поглощаются пресноводным илом, торфом и сапропелем в одинаковых количествах. Органическое вещество не влияет на поглощение рубидия и цезия почвами [419]. Поэтому количества цезия и рубидия, а также лития, приходящиеся на долю органической массы сапропелей, можно отнести за счет исходного органического материала. Если этот вывод не вызывает сомнений, остается предположить возможность удержания редких щелочных элементов органическим веществом сапропелей. В пользу высказанного соображения говорит, например, заметное уменьшение десорбции цезия и рубидия из озерных осадков с повышением количества органического вещества. Примечательно при этом то обстоятельство, что цезий из сапропеля и торфа практически не десорбируется. Этот факт заслуживает внимания, если иметь в виду указание, что щелочные металлы с гуминовыми кислотами образуют хорошо растворимые соединения [155]. Относительно лития и калия на этот счет сведений не было. В таблице 72 приведено содержание водорастворимой формы этих элементов в илах и сапропелях.

Таблица 72
Содержание водорастворимых металлов в озерных осадках, % от общего количества

Тип осадка	Количество проб	K		Li	
		пределы	среднее	пределы	среднее
Сапропель пресноводный		10-14	2,2-4,2	2,6	10-37
Ил пресноводный		14-17	1,1-4,2	2,2	12-18

Оказывается, калий переходит из сапропелей и пресноводных илов в водную фазу почти в равных количествах, а литий вымывается горячей водой из органического осадка вдвое больше, чем из пресноводного ила. По нашим данным [286, 300], содержание водорастворимого Li в минеральных осадках находится в прямой зависимости от количества ор-

Таблица 73

Вертикальное распределение лития, калия, рубидия и цезия в осадках пресноводных и соляных озер, %

Озеро, № колонки	Слой ила, см	$Li \cdot 10^3$	К	$Rb \cdot 10^3$	$Cs \cdot 10^4$	Пресноводные озера					
						1	2	3	4	5	6
Кургальд-жин*, 75	0—10	3,0	1,5	8,2	5,0						
	10—20	3,1	1,7	8,3	4,1						
	30—40	3,0	1,6	9,5	4,8						
	40—50	3,4	1,9	8,5	4,9						
Боровое**, 217	0—50	2,6	0,58	4,7	4,5						
	50—100	2,3	0,70	6,4	7,4						
	100—150	2,3	0,69	4,1	6,5						
	150—200	3,0	—	4,4	6,6						
	200—250	3,0	0,71	5,2	6,3						
Карасье**, 231	0—50	2,1	—	4,5	7,2						
	100—150	1,6	0,90	4,6	5,7						
	150—200	1,4	0,75	3,9	4,4						
	200—250	2,4	—	3,1	5,4						
	250—300	2,1	0,91	3,9	7,2						
	300—350	1,6	0,80	3,9	6,0						
Соляные озера											
Селетынези, 170	0—15	3,2	1,6	8,6	4,8						
	15—30	2,8	1,5	8,0	5,9						
	30—45	2,5	1,7	8,1	4,4						
	45—60	—	1,8	9,3	5,0						
	60—75	1,9	1,9	7,0	4,0						
	75—90	2,1	1,7	8,1	5,6						
Селетынези, 175	0—15	—	1,8	6,7	—						
	15—30	—	1,9	7,8	6,5						
	35—50	—	—	6,6	6,6						
	55—70	—	1,7	6,2	7,6						
	75—90	—	—	6,0	4,1						
Б. Тенгиз, 138	0—15	4,0	1,5	7,7	4,5						
	15—30	4,7	—	8,3	5,8						
	30—45	4,8	1,6	8,8	4,1						
	45—60	4,9	1,8	7,2	4,1						
	60—80	3,1	1,6	5,9	5,3						
	80—100	3,3	1,4	6,9	5,0						
	100—110	4,3	—	5,7	3,3						
М. Тенгиз, 130	0—15	3,1	1,3	5,5	5,0						
	20—35	2,7	1,5	5,0	3,9						
	60—75	2,9	1,6	4,4	2,4						
	80—95	—	1,4	5,5	3,8						
	95—110	3,2	1,5	4,6	3,8						

Окончание таблицы 73

1	2	3	4	5	6
Жалаулы, 153	0—20	3,1	1,5	6,7	5,5
	20—40	3,4	1,7	6,1	3,6
	40—60	4,0	1,6	6,3	5,8
	60—80	3,9	1,6	5,3	6,1
Жалаулы, 155	0—20	2,1	1,2	6,4	4,3
	20—40	—	1,5	6,6	4,5
	40—60	—	1,3	7,0	—
	60—80	—	1,3	6,7	3,1
	80—100	—	1,4	7,6	3,6

* Иловые отложения.

** Сапропелевые отложения.

танического углерода. Таким образом, прочность связи катионов с органическим веществом возрастает в ряду от Li к Cs.

В связи с выяснением характера связи щелочных элементов с органическим веществом заслуживает внимания различное отношение их к осадкам и породам. Хорошо известно, что калий фиксируется минералами, причем в породах он связан прочнее натрия. Литий в озерных пресноводных илах представлен в водорастворимой форме — в среднем 11% от общего количества, в то время как калия извлекается водой всего 1,1—4,2%, в среднем не более 2%. Цезий и рубидий также могут прочно удерживаться глинами, ибо чем меньше энергия гидратации у ионов, тем прочнее они связываются с сорбентом и труднее переходят в раствор.

Количества щелочных элементов в осадках не изменяются при диагенезе. Об этом стало известно после того, как Уэлби опубликовал большой фактический материал по вертикальному распределению (до 6—7 м в глубину) Li, Na, K, Rb и Cs в осадках Мексиканского залива [513].

Мы решили проследить за поведением лития, рубидия и цезия в озерных осадках в зависимости от их возраста. С этой целью были изучены иловые и сапропелевые отложения. Анализируя полученные данные (табл. 73), прежде всего отметим, что картина распределения редких щелочных металлов во всех изученных водоемах одна и та же. В отдельных колонках отмечаются некоторые колебания на разных горизонтах иловой толщи, но они не принимают направленного характера.

Таким образом, в озерных осадках, так же как и в морских [271, 513], диагенетические процессы не приводят к изменениям содержаний щелочных элементов. Вследствие этого в современных и древних глинистых осадках количества лития и рубидия полностью совпадают [512].

Глава VIII

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Co, Ni, Cu, Zn) В ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Теоретической основой гидрохимических методов поисков рудных месторождений являются представления о водной миграции элементов в зоне гипергенеза, об их миграционной способности в различных геологических и климатических условиях. При гидрохимических поисках прежде всего возникает вопрос о среднем фоновом содержании металлов в водах. Однако само фоновое содержание рудообразующих элементов в водах не является постоянным для всех районов и зависит от целого ряда геологических, физико-химических и климатических факторов. Поэтому всестороннее изучение этих факторов представляет большой интерес.

Общеизвестна огромная роль микроэлементов в жизни растительных и животных организмов. Нередко здоровье человека, а также продуктивность сельскохозяйственных животных и высокие урожаи различных культур связаны с наличием в почвах и водах достаточных количеств кобальта, цинка, меди, бора, йода и других микроэлементов.

Ряд исследователей [21—23, 52—55, 101, 104, 165—168, 493] выяснили в общих чертах основные закономерности миграции тяжелых металлов в природных водах. Однако, судя по данным [118, 339], в гидрохимии тяжелых металлов еще немало вопросов, нуждающихся в разрешении и уточнении. Мы имеем в виду прежде всего взаимоотношение между никелем, кобальтом, медью, цинком и основными ингредиентами в водах. Не было ясности в отношении влияния общей минерализации воды на подвижность металлов в водах, к тому же содержание их определялось в основном в подземных водах и морях. Что же касается озерных водоемов, то сведений о них гораздо меньше. Высокоминерализованные озера совершенно не были охарактеризованы. Вообще природные рассолы с интересующей нас точки зрения почти не привлекали внимания исследователей. В частности, не было сведений относительно распространения в озерах Ка-

захстана тяжелых металлов. Данные по меди, цинку и свинцу относятся к подземным водам полиметаллических месторождений и рудноносных районов [21, 64, 406]. Еще в 1939—1941 гг. были приведены некоторые цифры по содержанию Mo, Mg и Co в рудничных водах [319, 320]. Известно также ориентировочное содержание меди, свинца и молибдена в некоторых термальных и холодных источниках Заилийского Алатау [357].

В последние годы мы совместно с Р. А. Идрисовой изучали медь, цинк, кобальт и никель в озерах и реках ряда областей республики [177, 287, 303]. Полученные результаты приведены в таблице 74*. Содержание кобальта в водах озер слабой солености составляет $(2,1—9,1) \cdot 10^{-7}\%$, в среднем $5,5—10^{-7}\%$. Примерно в этих же пределах находятся концентрации кобальта в четырех наиболее крупных реках Центрального Казахстана.

Если поверхностные воды мало отличаются по содержанию кобальта, то диапазон колебаний концентраций других металлов довольно широк. Например, никель в слабоминерализованных озерах присутствует в количествах от $4,1 \cdot 10^{-7}$ до $2,7 \cdot 10^{-6}\%$, в среднем $1,2 \cdot 10^{-6}\%$. Наибольшие различия по цинку отмечены для пресноводных бассейнов. Так, в озерах Сабындыколь и Джасыбай содержится $(3,9—4,8) \cdot 10^{-6}\% Zn$, т. е. в 10 раз больше, чем в водах озер района курорта Боровое.

Хорошо известно, что органические вещества в природных водах оказывают защитное действие на коллоиды гидроокисей металлов. Кроме того, тяжелые металлы образуют с органическим веществом растворимые в воде комплексы, в результате чего резко повышается миграционная способность металлов. Действительно, в водах торфяных озер Орлово и Васильевское в Московской области оказалось более высокое содержание меди, никеля и кобальта по сравнению с обычными водоемами [260]. Судя по сообщениям [228], воды торфяных карьеров (с. Косино) характеризуются содержанием органического углерода $(3—4) \cdot 10^{-5}\%$, что в 5—10 раз превышает его концентрацию в обычных поверхностных водах. Однако в нашем случае биогенный фактор не может иметь большого значения, так как крупные маломинерализованные водоемы, находящиеся в одной и той же почвенно-климатической зоне, обычно очень близки по содержанию водного гумуса.

Одной из возможных причин значительных колебаний цинка и никеля в водах разных озер может быть то обстоя-

* Содержание металлов в водах и донных отложениях определяли полярографическим методом [257].

Таблица 74

Содержание тяжелых металлов в озерах и реках Казахстана, $10^{-6}\%$

Водоем	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол.}}$, %					Тип воды
			Co	Ni	Cu	Zn	
1	2	3	4	5	6	7	8

Пресные и солоноватые озера

Сабынды- коль	14.VII 1959	0,11	0,91	2,3	5,1	4,8	Карбонат- ный
Джасыбай	19.VI 1961	0,13	0,71	2,1	4,9	3,9	
Боровое	11.VIII 1962	0,016	0,21	0,53	1,9	0,40	
Щучье	11.VIII 1962	0,025	Не опр.	0,41	0,9	Не опр.	
Щучье	1.VII 1963	0,031	0,24	0,49	1,2	0,38	
Б. Чебачье	10.VII 1961	0,050	Не опр.	0,45	1,2	Не спр.	
Б. Чебачье	11.VII 1962	0,050	0,31	0,65	2,0	0,32	
Айдаболь	15.VII 1961	0,076	0,34	0,61	2,2	0,36	
Алматин- ское	10.VIII 1962	0,019	0,51	0,80	3,5	1,4	
Иссык	8.VIII 1962	0,016	0,78	1,5	2,3	1,1	
Уялы	15.VII 1962	0,037	0,78	1,8	4,6	Не опр.	
Коржун- коль	23.VI 1962	0,11	Не опр.	2,2	3,6	1,3	Сульфат- ный
Котыр科尔	11.VII 1961	0,048	0,35	0,53	3,5	3,3	
Имантау	14.VII 1961	0,065	0,61	1,4	1,9	—	
М. Чебачье	10.VIII 1962	0,27	0,63	1,4	3,3	0,46	
Жукей	11.VII 1961	0,37	0,47	0,93	3,7	0,88	
Алаколь	13.VII 1962	1,1	Не опр.	2,7	4,3	4,0	
Кургальд- жин	25.VI 1962	0,17	0,82	1,1	3,9	2,9	
Кургальд- жин	29.VI 1962	Не опр.	0,80	1,2	4,3	3,2	
Балхаш (за- падный бе- рег)	5.VIII 1965	0,091	0,41	1,1	1,0	0,70	
Шалкар	15.VII 1961	0,50	0,79	1,2	2,2	0,91	
Акколь	25.V 1965	0,10	0,43	1,1	0,97	—	
Биликоль	23.V 1965	0,085	0,50	1,3	2,5	0,66	

Соляные озера

Калибек	9.VIII 1960	22,09	0,79	0,10	0,47	0,30	Хлоридный Карбонат- ный
Уштаган	23.VI 1962	5,40	0,13	0,90	2,4	0,50	
Чушкалы	30.VI 1962	2,80	0,09	0,30	0,61	0,36	
Маралды	29.VI 1962	3,59	0,13	0,33	0,63	0,36	
Уялы	30.VI 1962	4,48	0,13	0,38	0,70	0,40	
Шарбакты	29.VI 1962	6,20	0,15	0,42	0,70	0,45	
Бурлю	28.VI 1962	7,43	0,18	0,34	0,71	0,31	
Сор	30.VI 1962	10,47	0,11	0,28	0,61	0,30	
Сейтень	28.VI 1962	14,62	0,09	0,11	0,49	0,23	
Туз	30.VI 1962	20,93	0,16	0,19	0,69	Не опр.	
Селетыте- нис	27.VII 1962	3,40	0,15	0,61	3,2	2,3	Сульфат- ный
Селетыте- нис	30.VIII 1962	3,12	0,11	0,63	2,9	1,9	

Окончание таблицы 74

1	2	3	4	5	6	7	8
Селетыте- нис	25.VI 1961	3,0	0,17	0,59	3,0	2,3	»
Б. Тенгиз	25.VIII 1961	3,39	0,23	0,78	4,2	1,4	»
Б. Тенгиз	28.VII 1961	3,71	0,19	0,71	4,6	1,1	»
М. Тенгиз	3.VIII 1961	8,26	0,21	0,72	1,1	0,20	»
М. Тенгиз	10.VII 1961	9,91	0,16	0,60	1,4	0,20	»
Б. Яровое	1.VII 1961	17,88	0,041	0,13	0,53	0,30	»
Жалаулы	23.VII 1962	17,91	0,051	0,082	0,79	1,3	»
Жалаулы	27.XI 1962	19,99	0,048	0,081	0,63	0,90	»
Калмакты	24.VI 1962	21,48	0,043	0,080	0,23	0,14	»
Кызылкак	31.VII 1962	25,58	0,087	0,33	1,0	6,0	»
Кызылкак	10.X 1962	25,94	0,10	3,4	0,91	5,3	»

Реки

Иртыш (Павлодар)	18.VII 1960	0,010	0,27	0,40	1,7	1,1	Сульфат- ный
Или (пос. Или)	5.VIII 1962	0,025	0,31	0,75	2,3	4,0	
Нура (Кур- гальджин)	18.VII 1961	0,058	0,11	0,27	0,50	2,3	
Ишим (Це- линоград)	23.VII 1961	0,056	0,11	0,35	0,43	5,3	
Селеты (Бестобе)	23.VII 1962	0,10	0,34	0,63	1,2	3,2	

Примечание. Места отбора проб указаны в таблицах 1 и 8.

тельство, что в речных водах они мигрируют главным образом в форме взвесей и лишь частично — в растворе [121].

Основной формой миграции меди в речных водах являются истинные и коллоидные растворы. Способность меди мигрировать в форме растворимых соединений (неорганических и органических) в условиях высокого окислительно-восстановительного потенциала и высокого pH поверхностных вод обусловлена тем, что медь при этом в отличие от других тяжелых металлов не подвергается гидролизу. С этим, может быть, и связано сравнительное постоянство концентрации меди в водах изученных озер (в среднем $(1-3) \cdot 10^{-6}\%$).

В миграции тяжелых металлов в водах значительная роль принадлежит концентрации водородных ионов. Наиболее благоприятными для их накопления являются низкие величины pH. При высоких значениях этого показателя подвижность металлов подавляется. Однако сопоставление вод карбонатного и сульфатного типов не показывает заметной разницы в содержании в них металлов. Если средняя концентрация, например, кобальта в пресных гидрокарбонатно-натриевых водах равна $5,2 \cdot 10^{-7}\%$, а никеля $1,1 \cdot 10^{-6}\%$, то

в сульфатных кобальта — $6,0 \cdot 10^{-7}\%$, никеля — $1,3 \cdot 10^{-6}\%$. Изученные карбонатные озера имеют небольшую щелочность, pH колеблется от 8,1 до 9,5. Следовательно, незначительные колебания концентрации водородных ионов не влияют на распределение металлов в поверхностных водах. Это положение иллюстрируется таблицей 75, где фактические данные рассмотрены в зависимости от химического типа и величины минерализации воды.

Таблица 75

Средние содержания тяжелых металлов в водах пресных и соляных озер Казахстана, $10^{-6}\%$

Тип озера	Количество озер	Co	Ni	Cu	Zn	Co:Ni:Cu:Zn
Пресные и солоноватые озера						
Карбонатный	12	0,52	1,1	2,7	1,9	1:2:5:3:7
Сульфатный	9	0,60	1,3	2,9	2,0	1:2:4:8:3:3
Среднее	21	0,55	1,2	2,8	1,9	1:2:5:3
Соляные озера						
Карбонатный	8	0,13	0,27	0,65	0,35	1:2:5:3
Сульфатный	7	0,12	0,32	1,5	0,98	1:3:13:5
Хлоридный	2	0,10	0,50	1,4	1,00	1:5:14:10
Среднее	17	0,12	0,36	1,2	0,77	1:3:10:6

Влияние реакции среды на содержание металлов в водах обычно связывают с осаждением последних в виде трудно растворимых гидроокисей. Однако растворимость гидроокисей металлов в присутствии солей может заметно изменяться. С другой стороны, произведение растворимости трудно растворимых соединений учитывает лишь концентрацию входящих в них простых ионов, а металлы мигрируют в водах в форме не только простых, но и комплексных ионов, коллоидов и в составезвесей. Поэтому произведения растворимости гидроокисей и карбонатов кобальта, никеля, меди и цинка не всегда контролируют их содержание. Краускопф [493], вычислив количества металлов в насыщенном растворе карбонатов меди и цинка и гидроокисей кобальта и никеля с учетом ионной силы морской воды, заключает, что морская вода не насыщена по отношению к Co, Ni, Cu, Zn. Важнейшим фактором, определяющим кон-

центрации металлов в море, он считает адсорбцию их различными сорбентами. Примерно такого же мнения придерживается Н. М. Страхов [401], который считает, что из всех факторов, препятствующих накоплению микроэлементов в морской воде (извлечение микроэлементов живым веществом, сорбционное поглощение их твердым материалом и соосаждение с карбонатами кальция, магния, стронция и др.), решающую роль играет сорбция.

О взаимосвязи между pH воды и содержанием металлов может быть речь только в двух случаях: при относительно больших концентрациях металлов в водах и значительных колебаниях величины pH. Об этом свидетельствуют также результаты изучения грунтовых вод полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. Так, при pH 8,4 было найдено $1 \cdot 10^{-5}\%$ цинка, а при pH 7,5— $4 \cdot 10^{-5}\%$ [64]. В этих же водах при малых концентрациях металлов ($< 4 \cdot 10^{-6}\%$) изменение pH от 6,2 до 8,4 не влияет на их содержание. Аналогичные наблюдения описаны и в работах [104, 181, 406].

Ф. И. Векилова и др. [84] отмечают, что концентрация кобальта и никеля в щелочных пластовых водах нефтяных месторождений даже несколько выше, чем в хлоридных, но на этот факт авторы не обращают внимания. На наш взгляд, данное различие обусловлено не влиянием химического состава воды на устойчивость металлов, а более высокой минерализацией хлоридных пластовых вод по сравнению со щелочными. Ниже будет показано, что соленость воды в заметной степени ограничивает подвижность металлов в гидросфере.

Теперь обратимся к соляным озерам. Как показано в таблице 75, сульфатные озера содержат меди и цинка в среднем в 2—3 раза больше, чем соловые. Если в рассолах сульфатного типа содержание меди и цинка равно $1,5 \cdot 10^{-6}$ и $9,8 \cdot 10^{-7}\%$, то в соловых озерах оно составляет соответственно $6,5 \cdot 10^{-7}$ и $3,5 \cdot 10^{-7}\%$ (средние значения для 8 озер). В водах малой минерализации эта зависимость совершенно незаметна. Весьма примечательно, что в противоположность меди и цинку кобальт и никель находятся в одних и тех же количествах в карбонатных и сульфатных соляных озерах. Иными словами, эти металлы мигрируют в озерах любой минерализации вне зависимости от химического состава вод.

В рассолах условия миграции металлов менее благоприятны по сравнению с пресными водами, а пресные озера, так же как и морская вода, не достигают степени насыщения по отношению к изученным металлам. Поэтому сравнительно меньшее содержание меди и цинка в соловых озерах нельзя связать с садкой металлов в виде гидроокисей. Как

известно, карбонаты тяжелых металлов плохо растворяются в воде. Среди карбонатов Co, Ni, Cu, Zn наименее растворимы CoCO_3 и ZnCO_3 , произведения растворимости которых составляют $1 \cdot 10^{-12}$ и $6 \cdot 10^{-11}$. Судя по этим данным, сначала должен осаждаться карбонат кобальта, затем ZnCO_3 . Между тем в содовых, сульфатных и хлор-кальциевых озерах кобальт, как уже говорилось, присутствует в равных количествах. Более того, в водах озер содержание кобальта на один-два порядка превышает то количество, которое отвечает растворимости CoCO_3 . Видимо, распределение кобальта в водах не контролируется осаждением его в форме карбоната. То же самое, но в меньшей степени относится к цинку, меди и никелю.

Таким образом, различие между никелем и кобальтом, с одной стороны, медью и цинком — с другой, по отношению к химическому составу рапы не может быть объяснено извлечением их в виде труднорастворимых гидроокисей и карбонатов. Попытаемся отнести наблюдаемое явление за счет адсорбционных процессов. О роли адсорбции различных металлов в процессах гипергенеза известно давно. Такие коллоиды, как гидроокись железа и марганца, гуминовые кислоты, глинистые минералы, карбонаты кальция и другие, способны сорбировать многие химические элементы, в том числе никель, кобальт, медь и цинк, и тем самым препятствовать их накоплению в природных водах.

О. А. Алекин и Н. П. Моричева [2], выполнив экспериментальные исследования по сорбции цинка, меди, никеля, свинца и марганца карбонатом кальция, убедительно показали огромное значение этого процесса в геохимии микроэлементов. Для нас важны следующие выводы из этой работы:

1) среди изученных ими элементов сорбируемость на карбонате кальция выше всего у цинка и меди;

2) степень соосаждения микроэлементов зависит от полноты выделения в осадок CaCO_3 , что, в свою очередь, определяется карбонатной щелочностью воды.

В этих данных можно найти ответ на вопрос, почему в отличие от кобальта и никеля содержание меди и цинка в соляных озерах зависит от их химического типа. В карбонатных озерах эти элементы, видимо, извлекаются больше, чем в других водоемах, так как здесь при прочих равных условиях больше осаждается CaCO_3 .

Наши исследования также помогли разобраться в вопросе распространения тяжелых металлов в водах разной степени минерализации [177, 303]. Выяснению роли данного фактора в миграции металлов в гидросфере до этого не уделялось должного внимания. В изученных нами соляных

озерах находится кобальта $4,0 \cdot 10^{-8} - 2,3 \cdot 10^{-7}\%$, никеля $8,0 \cdot 10^{-8} - 7,8 \cdot 10^{-7}\%$, меди $5,3 \cdot 10^{-7} - 4,2 \cdot 10^{-6}\%$ и цинка $2,0 \cdot 10^{-7} - 2,3 \cdot 10^{-6}\%$. Обращает на себя внимание тот факт, что для крупных водоемов характерно более высокое содержание металлов. Речь идет в первую очередь о меди, которой в озерах Селетынез и Б. Тенгиз оказалось от $2,9 \cdot 10^{-6}$ до $4,2 \cdot 10^{-6}\%$; цинка здесь также несколько раз больше, чем в других рассолах. Соляные озера имеют отношение $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Cu} : \text{Zn}$, равное в среднем $1 : 3 : 10 : 6$. В пресных озерах того же региона соотношение средних концентраций металлов характеризуется цифрами $1 : 2 : 5 : 3$. Можно сказать, что при повышении солености воды происходит некоторое накопление меди и цинка относительно кобальта и никеля.

Полученные данные свидетельствуют об определенной взаимосвязи между соленостью воды и содержанием в ней металлов. Оказывается, содержание Co, Ni, Cu, Zn в открытых водоемах уменьшается с увеличением минерализации воды. Это больше выражено для Co, Cu, Zn и меньше для никеля, хотя некоторые маломинерализованные воды в этом отношении не отличаются от соляных озер.

На рисунке 44 приведены данные по Co и Ni. В свете полученных результатов нужно отметить ошибочность утверждения некоторых авторов [339] о прямой связи между содержанием меди и других тяжелых металлов в водах и их минерализацией. Об этом говорят не только результаты наших исследований поверхностных вод и рассолов, но и данные по подземным водам [22, 55].

По расчетам [338], коэффициент водной миграции у цинка больше, чем у меди. Действительно, в реках и морях отношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ больше единицы. Это наблюдалось нами и в водах рек Казахстана. В совершенно ином соотношении находятся цинк и медь в озерах. Здесь независимо от степени минерализации цинка меньше, чем меди, что указывает на сравнительно большее извлечение меди из озерных вод по сравнению с водами морей и рек.

В настоящее время целым рядом исследователей [346, 478, 479, 486, 514] бесспорно доказана роль гидроокисей Fe, Mn и Al в извлечении кобальта, никеля, меди, цинка и дру-

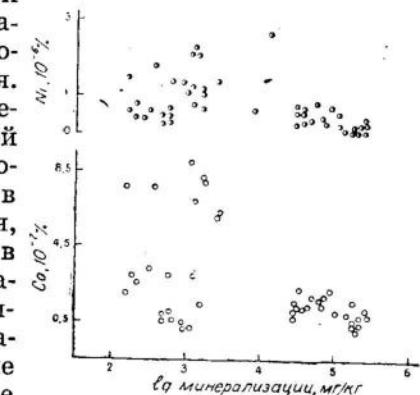


Рис. 44. Содержание кобальта и никеля в водах озер Казахстана.

тих тяжелых металлов из природных вод. Максимальное соосаждение катионов происходит из щелочных и нейтральных растворов [252]. Давно установлено, что повышению устойчивости многих тяжелых металлов в растворе способствует обогащение вод органическими кислотами. Поэтому, например, грунтовые воды гумидных областей сравнительно богаты металлами. Значение органических процессов в извлечении микроэлементов из воды подчеркивается во многих работах [224, 458, 476, 478]. Все эти процессы в различных условиях протекают совершенно по-разному. На интенсивность указанных процессов (осаждение гидроокисей металлов, коагуляция и выпадение органических веществ и глинистых материалов) влияет минерализация воды. В частности, процесс соосаждения в пресных водах выражен слабее по сравнению с водоемами высокой степени минерализации [341]. Кроме того, рассолы содержат меньше органического вещества, удерживающего металлы в жидкой фазе, чем пресные воды. В этом можно видеть одну из причин подавления подвижности изученных металлов в водах с ростом минерализации.

Имеется мнение, что кислые изверженные породы, с которыми связаны воды, — главная причина незначительного содержания Ni, Co и Cu в воде [260]. К сожалению, наши данные не позволяют прийти к определенным заключениям. Можно лишь сказать, что озера Баянаульского района (Сабындыколь и Джасыбай), а также Алматинское и Иссык по содержанию металлов не уступают озерам, водосборные площади которых представлены каштановыми почвами и сероземами. Только Боровое, Щучье и Б. Чебачье, находящиеся среди гранитных массивов, несколько обеднены металлами.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР

Геохимией тяжелых металлов в современных осадках занимались многие ученые. Однако большинство известных исследований [120, 262, 481, 489, 501] посвящено отложениям морей и океанов. Озерным осадкам до сих пор не уделялось должного внимания, хотя Н. М. Страхов [399] отмечал, что изучение донных отложений современных озерных и лагунных водоемов важно для понимания процессов осадкообразования и что одной из важнейших задач в этой области является выяснение специфических черт осадочного процесса в водоемах различных физико-химических типов.

Распределение кобальта, никеля и меди в осадках континентальных водоемов рассмотрено лишь в нескольких ра-

ботах. Это прежде всего данные [500] о содержании никеля и меди в илах рек и озер различных районов США. Э. С. Залмансон [162] определила содержание меди в илах оз. Балхаш (девять проб). Л. М. Князева [211] приводит несколько цифр, характеризующих наличие кобальта, никеля и меди в осадках южной части оз. Байкал, и отмечает явное тяготение их к более тонким осадкам. Дегенс и др. [464] определяли содержание меди, никеля и кобальта в некоторых пресноводных сланцах. Три образца озерных илов — два из области гумидной зоны (Ленинградская область) и один из жаркого сухого климата (оз. Севан) — проанализированы на содержание меди, никеля, хрома, ванадия и др. [199]. Все эти сведения интересны как фактический материал, но по существу не раскрывают вопросы геохимии кобальта, никеля, меди в континентальных осадках. Содержание цинка в пресноводных осадках не было установлено. Как ни странно, его не могли обнаружить даже в пресноводных сланцах [464], хотя последние содержат значительные количества меди и никеля. Надо сказать, что цинк не могли определить не только в осадках материковых водоемов, но и в морских донных отложениях. Содержание тяжелых металлов в органических осадках, таких, как сапропели и торфы, изучалось недостаточно. Были лишь отдельные данные по меди и цинку в торфах [102, 250]. Совершенно не охарактеризованы на содержание тяжелых металлов илы соляных бассейнов и иловые растворы. Имеющиеся данные относились только к иловым вдам морей и океанов [411—413].

В настоящем разделе обобщены результаты многолетних работ (выполненных совместно с Р. А. Идрисовой) по изучению геохимии кобальта, никеля, меди и цинка в иловых отложениях озер Казахстана [287, 303, 434]. Для выяснения поведения этих металлов в седиментационных процессах изучены илы пресноводных и соляных озер, опробованы также органогенные осадки (табл. 76).

Содержание кобальта, никеля, меди и цинка в соленоводных илах варьирует в следующих пределах соответственно: $1,5-5,8 \cdot 10^{-4}\%$, $(5,1-17) \cdot 10^{-4}\%$, $(3,3-9,3) \cdot 10^{-4}\%$, $(1,3-4,8) \cdot 10^{-3}\%$. На основании этих данных мы считаем, что в илах соляных озер аридной зоны средние содержания кобальта составляют $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, никеля $8,0 \cdot 10^{-4}\%$, меди $4,8 \cdot 10^{-4}\%$, цинка $2,9 \cdot 10^{-3}\%$.

Приведенные величины кажутся заниженными, если учесть кларки для почв СССР [102]: кобальта $1 \cdot 10^{-3}\%$, никеля $4 \cdot 10^{-3}\%$, меди $2 \cdot 10^{-3}\%$, цинка $5 \cdot 10^{-3}\%$. Только по цинку соленоводные илы и почвы не уступают друг другу. Необходимо учесть, что пределы содержаний рассматриваемых металлов довольно широки. Некоторые почвы (серозем

Таблица 76:

Содержание тяжелых металлов в илах пресноводных и соляных озер, $10^{-4}\%$

Озеро	№	Co	Ni	Cu	Zn	Сопр., %	Фракция $<0,01$ м.м., %	1	2	3	4	5	6	7	8	
								1	2	3	4	5	6	7	8	
Пресноводные илы																
Балхаш (западный берег)	218	1,3	3,8	4,0	8,9	1,4	29,5									
	213	1,4	2,5	10	24	2,6	42,5									
	214	1,7	3,2	5,3	Не опр.	2,6	37,5									
	216	1,0	4,0	13	18	3,5	38,1									
Кургальджин	40	1,2	5,4	3,6	5,3	0,35	42,4									
	72	1,2	3,1	4,0	6,1	0,54	Не опр.									
	109	2,3	11	4,8	14	1,1	»									
	108	2,1	8,2	4,8	26	1,2	42,9									
	70	2,9	9,3	4,6	25	1,2	Не опр.									
	121	2,9	10	4,6	35	1,3	48,5									
	107	4,6	9,7	5,0	25	1,9	36,6									
	71	4,0	11	5,6	26	1,9	34,4									
	112	2,8	6,5	5,8	37	2,2	36,4									
	125	3,1	8,1	7,0	43	2,5	36,5									
	100	3,0	9,8	6,8	38	2,5	Не опр.									
	107	3,2	16	7,1	35	3,0	41,8									
	124	4,8	13	6,1	92	3,2	29,1									
	105	3,9	8,2	7,5	35	3,2	36,3									
Сасыкколь	204	1,4	5,1	3,4	14	2,1	38,5									
	190	2,5	7,2	13	18	5,0	Не опр.									
	189	2,9	8,0	12	19	5,1	40,2									
	191	3,0	9,3	13	21	5,4	35,3									
	202	3,7	8,9	16	20	6,1	41,1									
Уялы	145	4,9	13	7,8	19	3,5	37,5									
	143	1,3	9,1	9,4	14	4,5	40,6									
	146	2,0	9,4	10	16	5,0	39,1									
	140	1,6	9,4	9,9	16	5,1	Не опр.									
	109	1,8	7,5	15	19	5,8	47,0									
Жукей	275	1,3	4,4	3,1	19	1,9	31,8									
	225	1,6	3,8	4,1	23	2,5	41,2									
Соленоводные илы																
Селетынез	174	1,5	5,1	4,0	18	0,94	38,0									
	170	1,6	5,1	4,6	13	1,1	28,0									

Окончание таблицы 76

1	2	3	4	5	6	7	8
Б. Тенгиз	149	3,6	16	6,1	16	0,85	48,3
	137	3,9	17	6,3	25	1,1	41,1
	141	2,2	8,9	4,3	18	1,2	32,2
	138	5,8	10	8,1	29	2,0	49,1
	148	2,1	11	3,4	35	Не опр.	10,8
	143	2,1	10	3,3	39	*	15,7
	112	2,6	8,4	4,0	35	*	18,5
	143	2,2	9,9	9,3	43	*	15,7
М. Тенгиз	131	3,2	8,8	2,2	13	0,57	32,7
	130	2,7	9,9	4,8	20	1,1	40,2
Жалаулы	150	1,8	5,2	4,2	48	Не опр.	Не опр.
	153	2,5	9,6	5,5	44	0,73	35,3
	155	4,1	10	6,0	33	0,75	45,2
	154	2,3	9,5	7,1	35	—	30,5
Калибек	180	3,0	8,4	4,6	42	0,77	0,97
	181	1,5	6,4	4,9	53	1,0	0,60

и светло-каштановые почвы) содержат, например, кобальт и никель того же порядка, что и озерные илы. В этой связи интересно совпадение соотношений количеств металлов, за исключением цинка, в илах и почвах. Для соляных озер отношение средних концентраций Co, Ni, Cu, Zn равно 1 : 3 : 2 : 12, а в почвах 1 : 4 : 2 : 5.

Теперь приведем некоторые данные о пресноводных илах. Судя по 30 пробам, отобранным в пяти водоемах, расположенных в различных регионах, содержание металлов составляет, %: Co—(1,2—4,8) · 10⁻⁴, Ni—(2,5—16) · 10⁻⁴, Cu—(3,1—16) · 10⁻⁴, Zn—(5—43) · 10⁻⁴. Эти цифры также не соответствуют литературным данным, которые к тому же носят противоречивый характер. Поттер и др. [500] для пресноводных осадков рек и озер США приводят такие данные: никель (1,0—6,1) · 10⁻³% и медь (1,0—7,2) · 10⁻³%. Проанализировав 19 образцов, они определили средние значения концентрации металлов: 2,8 · 10⁻³% Ni и 2,7 · 10⁻³% Cu, что в 3—4 раза выше наших данных. Отмечая эти различия, хотелось бы обратить внимание на следующее. Поттер считает, что кобальт и цинк содержатся в осадках в таких низких концентрациях, что обнаружить их нельзя. Причем имеются в виду не только пресноводные илы, но и большинство морских осадков. Трудно согласиться с подобными результатами, если взять, например, цинк, которого в осадочных образованиях больше, чем меди. Видимо, в данном случае мы имеем дело с погрешностями анализа. Э. С. Зал-

манзон [162] в илах оз. Балхаш определила $(3-7) \cdot 10^{-3}\%$ меди. Однако в тех же илах кобальт и даже никель, который в озерных осадках по количеству приближается к меди, его не были обнаружены. В илах пресноводной части оз. Балхаш наши анализы показали $(1,0-1,7) \cdot 10^{-4}\%$ Co и $(2,5-4,0) \cdot 10^{-4}\%$ Ni. Спектральным анализом донных отложений Южного Байкала установлено постоянное присутствие в них кобальта, никеля, меди и других металлов [211]. К сожалению, содержания микроэлементов даны лишь в условных единицах: Co 3,2 (3,2), Ni 2,0 (2,7), Cu 3,8 (3,9) в глинистых и мелкоалевритовых илах. Но даже из этих цифр ясно, что там, где анализ показывает медь, должен обнаруживаться никель. Вместе с тем эти данные не могут считаться вполне надежными, ибо кобальта в илах не может быть больше, чем никеля. Напротив, в почвах и глинистых породах кларк никеля выше кларка кобальта.

В принципе озерные пресноводные илы и илы рек должны быть весьма близки в смысле содержания тяжелых металлов, поскольку в том и другом случае основным их источником является глинистый материал окружающей среды. Рассмотрим сведения о речных илах. В илах р. Клязьмы найдено $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ Co, $3,9 \cdot 10^{-3}\%$ Ni, $2,3 \cdot 10^{-3}\%$ Cu, в илах р. Маныча — $7,6 \cdot 10^{-4}\%$ Co, $1,7 \cdot 10^{-3}\%$ Ni, $8,8 \cdot 10^{-4}\%$ Cu [260]. Эти цифры ближе всех подходят к нашим по соотношению трех элементов. Еще более близкие данные получены для никеля, меди и цинка в илах некоторых рек Советского Союза [237]. Судя по анализу около 50 проб, содержание никеля и меди колеблется от следов до $1 \cdot 10^{-3}\%$. Что же касается цинка, то он не только обнаруживается спектральным методом, но его даже несколько больше, чем меди и никеля, т. е. столько же, сколько и по нашим данным.

Учитывая эти моменты, мы старались исследовать соленоводные и пресноводные осадки в одних и тех же районах. Это дало возможность выяснить роль солености бассейна в накоплении в его отложениях микроэлементов. Для большей наглядности в таблице 77 дано сравнение илов разной минерализации по усредненным данным. Как видно, небольшие изменения концентраций элементов в водной среде не отражаются на их накоплении в донных отложениях.

Таким образом, на примере современных континентальных осадков удалось показать, что такие элементы, как кобальт, никель, медь и цинк, не могут служить показателем солености древних водоемов. Считаем необходимым обратить внимание на этот вывод, так как выявленное различие между илами и глинистыми сланцами морского и континентального генезиса многие исследователи до сих пор воспринимали как результат влияния гидрохимических условий

седиментации на содержание в осадках меди и никеля. Между тем при сопоставлении осадков морей с пресноводными илами мы видим различие не только в минерализации воды, но и в целом ряде других факторов, регулирующих распределение элементов в водоемах.

Таблица 77
Среднее содержание тяжелых металлов в илах озер Казахстана, $10^{-4}\%$

Озеро	Количество проб	Co	Ni	Cu	Zn	Co:Ni:Cu:Zn
Соленоводные илы						
Селетынез	2	1,5	5,1	4,3	15	1:3,4:2,8:10
Б. Тенгиз	8	2,7	10	5,6	30	1:3,3:1,8:10
М. Тенгиз	2	2,9	9,3	3,5	16	1:3,2:1,2:5,5
Жалаулы	4	2,7	8,1	5,8	40	1:3,0:2,1:15
Калибек	2	2,2	7,4	4,7	47	1:3,4:2,1:21
Среднее		2,5	8,0	4,8	29	1:3,2:2:12
Пресноводные илы						
Балхаш (западный берег)	4	1,3	3,4	8,1	17	1:2,6:6,2:13
Кургальджин	14	2,9	8,6	5,5	28	1:3,2:2:9,7
Сасыкколь	5	2,7	7,9	12	18	1:2,8:4,5:6,7
Уялы	5	2,3	9,7	10	17	1:4,2:4,3:7,4
Жукей	2	1,4	4,1	3,6	21	1:2,9:2,6:15
Среднее		2,1	8,6	7,8	20	1:4:3,8:9,5

Соляные озера Б. Тенгиз и М. Тенгиз и пресное озеро Кургальджин, расположенные в Тенгиз-Кургальджинском бассейне, по содержанию металлов практически не отличаются друг от друга. Соленость водоема не влияет на накопление металлов в илах не только в водоемах, расположенных близко друг от друга. Осадки пяти крупных пресных озер (Балхаш, Кургальджин, Сасыкколь, Уялы и Жукей) различаются между собой гораздо больше, чем пресноводные и соленоводные илы. Особенно заметно колеблется содержание меди в пресноводных илах. Мы не можем говорить о различиях между осадками двух типов и по среднему содержанию в них Co, Ni, а также Zn и Cu. Если в илах пресноводных озер Сасыкколь, Уялы, Балхаш меди оказалось больше, чем в осадках других водоемов, то это связано только с более высоким содержанием органического вещества в их илах. Ниже приводится сравнение данных по морским и озерным осадкам.

Судя по литературным сведениям, содержание тяжелых металлов в илах морей и океанов сильно варьирует. Как видно из таблицы 78, нижние пределы содержаний металлов составляют для кобальта $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, никеля $1,0 \cdot 10^{-3}\%$, меди $1,9 \cdot 10^{-3}\%$. Этим величинам соответствуют наибольшие содержания кобальта, никеля и меди, установленные в озерных илах. Отсюда совершенно ясно обогащение морских осадков элементами группы железа и медью по сравнению с континентальными (пресноводными и соленоводными). Иными словами, мы имеем полное основание считать возможным отличить континентальные отложения от морских и океанических по содержанию меди, никеля и кобальта. К такому выводу мы приходим, имея в виду, что различия между осадками, образованными в морских и континентальных условиях, полностью сохраняются и в горных породах. Ибо, как будет показано ниже, процессы диагенеза практически не сказываются на содержании тяжелых металлов в глинистых осадках. Соотношение между количествами металлов в породах разного происхождения должно сохраняться и в промытых отложениях, поскольку Cu, Zn, Co и Ni в последних представлены в труднорастворимой форме.

Мы располагаем исключительно скучными сведениями относительно содержания цинка в осадках морей. В литературе имеются лишь единичные определения этого элемента в илах из Мексиканского залива, Карибского моря и южной части Тихого океана [500]— $(5,4-450) \cdot 10^{-3}\%$ Zn (7 проб), причем они явно превышают содержание цинка в изученных нами континентальных отложениях— $(1,3 \cdot 10^{-3}-4,8 \cdot 10^{-3}\%)$. Мы уверены, что морские осадки по сравнению с озерными обогащаются цинком не меньше, чем медью. В самом деле, физико-химические и биологические процессы, обусловливающие накопление меди в отложениях морей, должны способствовать осаждению из воды и цинка.

Различное содержание никеля и меди в морских и пресноводных отложениях наблюдалось и ранее [203, 500]. Относительно кобальта и цинка сведений не было. Теперь после получения необходимых данных можно с уверенностью сказать, что осадки морей и океанов богаче озерных илов, образованных в любой водной среде, не только никелем и медью, но и кобальтом и, вероятно, цинком. Причины различного накопления металлов в озерных и морских осадках могут быть следующими. Пелагические осадки, обладающие большей емкостью поглощения, должны лучше поглощать из воды микроэлементы, чем более грубые частицы глинистого материала, привносимого в материковые водоемы. Кроме того, в морях и озерах по-разному выражены биогенные про-

Таблица 78

Содержание меди, никеля и кобальта в морских осадках, %						Литературный источник
Mоре, океан, количество проб (среднее)	Co	Ni	Cu	Co:Ni:Cu		
Западная часть Тихого океана, 22	$1,16 \cdot 10^{-3}-3,1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}-6,4 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}-1 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	1:2:4,6	[477]
Мексиканский залив, Атлантический и Тихий океаны, 14	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-3}-7,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	—	[500]
Черное море	—	$2,8 \cdot 10^{-3}-6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}-2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1:2:7,5	[262]
Тихий океан	$3,5 \cdot 10^{-4}-1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}-1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1:5,5:2,5	[120]
Атлантический океан	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1:2,5:5	[489]
	$1,9 \cdot 10^{-2}$				1:2:1,1	[489]

Примечание. В знаменателе дано среднее содержание металлов.

цессы. Следует учесть и другие специфические черты морских водоемов, которые вполне могли наложить отпечаток на перенос металлов в грунт.

В осадках морей и океанов в значительных пределах колеблется не только содержание металлов, но и соотношение между ними (табл. 78). Однако во всех современных осадках (морских и континентальных) никеля больше, чем кобальта. Такое соотношение справедливо и для осадочных пород (глин) [369].

Результаты изучения озерных осадков свидетельствуют о зависимости отношения никеля к меди от содержания органического вещества. Там, где организмы мало, $\frac{Ni}{Cu} \geq 1$, а в богатых органическим материалом илах меди больше, чем никеля. Осадки, взятые из разных морей и океанов, не могли содержать одинаковые количества органического вещества, и поэтому в одних случаях $Cu > Ni$ [262, 477, 489], а в других $Ni > Cu$ [120, 500]. Само собой разумеется, что новые наблюдения могут внести некоторые корректизы в наши данные. Отдавая себе в этом полный отчет, все же считаем нужным констатировать различное соотношение между средними содержаниями Co, Ni, Cu, Zn в пресноводных (солоноватоводных) и соленоводных илах (в последних оно равно 1 : 3, 2 : 2 : 12). Большая часть илов озер малой минерализации (где биогенные процессы протекают более интенсивно) содержит меди заметно больше, чем никеля, а в органогенных осадках медь, как правило, превалирует над никелем.

Таким образом, уже на этом небольшом примере мы убеждаемся, насколько важно знать роль организмов при изучении геохимии тяжелых металлов. При рассмотрении данных по другим микроэлементам уже говорилось, какое исключительное значение придавали живому веществу в накоплении различных элементов в земной коре В. И. Вернадский [86] и Я. В. Самойлов [374]. С тех пор прошло более 40 лет, и за это время выполнен целый ряд исследований роли организмов в аккумуляции тяжелых металлов в породах, почвах и современных осадках.

Огромная заслуга здесь принадлежит А. Д. Архангельскому. Именно он с сотрудниками [11—13] в 1930—1938 гг. наиболее полно изучил условия концентрации меди, ванадия и фосфора в осадочных породах и морских осадках. В частности, ими впервые установлена тесная связь между содержанием меди и органического вещества в осадках Черного моря, а также в породах различного возраста. По мнению А. Д. Архангельского [12], медь переносится в осадки организмами. В то же время он ограничивал значение биогенного фактора в накоплении меди и писал, что в одних

случаях медь имеет органогенное, а в других — обломочное и химическое происхождение, но значительная концентрация меди в породах может возникать лишь вторым путем. А. А. Никонов [321], разбирая условия накопления меди в пермских отложениях, приходит к выводу об огромной роли живого вещества в обогащении осадочных пород медью.

Н. М. Страхов [397] отмечает, что медь переносится в осадки не только организмами, но и путем адсорбции меди органическим веществом. Эта мысль полностью подтверждилась последующими исследованиями [200], убедительно показавшими значение процессов сорбции меди органическими сорбентами в генезисе ее осадочных месторождений.

По данным [487], коллоидное органическое вещество является эффективным адсорбирующими агентом. Краускопф [224] считает, что концентрация рассеянных элементов в органическом веществе не ограничена живыми организмами. Органические материалы обогащаются ими различными косвенными путями. Наличие корреляции между медью и органическим материалом в разных средах в последнее время отмечалось неоднократно [8, 180, 464, 497]. Однако некоторыми авторами [119, 182, 198, 481] не обнаружено ясной зависимости содержания меди в породах и осадках от количества органического углерода.

Разноречивый характер имеют сведения о никеле. По [464], никель не концентрируется в органическом материале пресноводных сланцев. Изменение содержания углерода не отражается и на накоплении никеля в осадочных породах девона [198]. В противоположность этому авторы работ [6, 497] указывают на зависимость содержания никеля в породах от количества органического вещества.

В литературе не было ясности и относительно кобальта. Одни исследователи [459, 464, 499] считают его связанным с углеродом. По наблюдениям [119, 497], на распределение кобальта в современных осадках и сланцах биогенный фактор не влияет.

Ничего не было известно о поведении цинка в осадках морей и озер. Имеются данные только для почв, в которых органическое вещество несомненно способствует накоплению цинка [102, 334, 488, 489, 512, 515].

Таким было состояние изученности роли организмов в геохимии элементов семейства железа, цинка и меди в осадочном цикле. Ясно, что эта проблема настоятельно требует дальнейшей разработки, тем более что среди вышеупомянутых работ только в трех [12, 119, 481] приводится фактический материал по морским отложениям. Между тем для изучения связи химических элементов с органическим веществом наиболее подходящими объектами являются современ-

ные осадки, в которых процессы вторичного переноса вещества не могли еще сыграть большой роли. Необходимо отметить, что осадки материкового происхождения с интересующей нас стороны совершенно не изучены. Важность этого момента становится очевидной, если вспомнить исследования, указывающие на различное отношение никеля, меди и цинка к органическим веществам пресноводных и морских сланцев [203, 464].

Анализируя результаты, полученные нами при изучении пресноводных бассейнов, замечаем различный характер взаимоотношений между медью, цинком, кобальтом и никелем, с одной стороны, и органическим веществом — с другой.

Наиболее четко выраженная зависимость содержаний металлов от углерода существует для меди. В илах оз. Кургальджин при увеличении его в 10 раз ($0,35 - 3,3\%$) содержание меди возрастает от $3,6 \cdot 10^{-4}$ до $7,5 \cdot 10^{-4}\%$, илы озер Сасыкколь и Кошкарколь обогащены органикой в еще большей степени, соответственно в них больше и меди. На

примере этих озер удалось проследить изменение количества меди при колебании органического углерода от $0,35$ до $6,5\%$ (рис. 45). Полученные результаты позволяют критически рассмотреть литературные данные.

Так, данные [162] свидетельствуют, что содержание малых элементов (в том числе и меди) в озерных илах никак не связано с органическим веществом. Причиной такого вывода могла послужить небольшая разница в содержании органического вещества в илах.

Хирст [481] указывает, что в современных осадках залива Пария медь не ассоциирует с органическим углеродом. Другого быть и не могло, ибо изученные им осадки весьма сходны между собой по содержанию органического углерода ($0,2 - 1,2\%$).

Если некоторые авторы [182, 198, 481] не наблюдали корреляции между медью и органическим веществом в осадочных породах, то это также легко объясняется малой разницей в содержании органики в изученных ими образцах. Почти во всех случаях, когда породы обогащены органическим материалом, в них много и меди.

Как и следовало ожидать, на обогащение пресноводных илов цинком так же, как и медью, определенное влияние

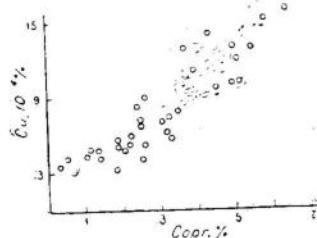


Рис. 45. Содержание меди в пресноводных илах с различным количеством органического вещества.

оказывают биологические процессы. Увеличение органического углерода в илах оз. Кургальджин от $0,35$ до $3,2\%$ приводит к повышению валового содержания цинка в 8 раз ($5,3 \cdot 10^{-4} - 4,2 \cdot 10^{-3}\%$), а меди — в 2 раза. Можно было бы предположить, что цинк в илах концентрируется органическим материалом в большей степени, чем медь. Но в осадках озер Сасыкколь и Кошкарколь, содержащих намного больше органики (до $7,5\%$), чем илы оз. Кургальджин, цинка оказалось заметно меньше. Если даже данные по этим двум озерам рассматривать отдельно, то и тогда не видно влияния биогенного фактора. В илах озер Сасыкколь и Кошкарколь заметна лишь некоторая тенденция к увеличению содержания цинка с ростом углерода.

Различное поведение цинка и меди в данном случае не совсем понятно. Ведь эти два элемента во многих отношениях ведут себя аналогично. Хотя цинк в организмах играет иную физиологическую роль, чем медь, однако по распространению в живом веществе они сходны. Металлы эти почти всегда встречаются вместе. В органической фракции пресноводных сланцев они накапливаются в равных количествах [464]. Как показали наши эксперименты (подробности в следующих разделах), $1\%-ный$ раствор NaOH извлекает из сапропелей и пресноводных илов в среднем 27 и 8% меди и 33 и 7% цинка от валового содержания.

Наибольшее содержание кобальта приурочено к осадкам, обогащенным углеродом. Но такую картину можно наблюдать лишь в пределах одного и того же водоема и при значительной разнице в содержании органического углерода. Если же рассматривать данные по трем озерам, то никакой зависимости не видно. Естественно предполагать, что на распределение Со, как и цинка, в осадках и породах влияет не только количество, но и состав органического материала. В различных пресноводных растениях содержание кобальта меняется в десять раз [260]. Возможно поэтому одни исследователи могли наблюдать биогенную концентрацию этого металла в породах [459, 464, 499], другие же ее не обнаружили [168, 497].

Известно, что химические свойства кобальта и никеля очень сходны, они весьма близки друг к другу и по распространенности в пресноводных и наземных растениях. Поэтому, а также учитывая характер взаимоотношения между кобальтом и органическим веществом в осадках, мы вправе были предположить участие организмов в поступлении никеля в озерные отложения. В действительности же наличие никеля в озерных илах не связано с органическим веществом. Это наблюдение, основанное на ограниченном аналитическом материале, можно было бы ставить под сомнение, но

точно такие же данные по никелю получены для осадков Черного моря [119] и глинистых пород девона [198]. По [464], кобальт концентрируется в органической части пресноводных сланцев, а никель находится в одинаковых количествах и в натуральных образцах, и в золе органической фракции.

В связи с изучением биогенной миграции металлов мы анализировали сапропели озер района курорта Боровое и торфы.

Как видно из таблицы 79, в пресноводных сапропелях содержится $\text{Co} (0,56-2,0) \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Ni} (1,3-3,5) \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Cu} (2,6-8,5) \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Zn} (9,2-19) \cdot 10^{-4}\%$. Средние концентрации этих металлов составляют соответственно $1,1 \cdot 10^{-4}$, $2,4 \cdot 10^{-4}$, $4,7 \cdot 10^{-4}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}\%$. Это значит, что изученные сапропели в среднем в 2 раза беднее тяжелыми металлами, чем озерные илы. Но если содержание металлов пересчитать на минеральный остаток, то получается другое соотношение. Зола сапропелей превалирует над илом по меди и цинку, а количества никеля и в том и другом случае одного порядка. Кобальта в золе сапропелей не больше, чем в илах. Отсюда следует вывод: пресноводные сапропели концентрируют медь и цинк по отношению к глинистым осадкам в большей степени, чем никель и кобальт. В свете разобранного выше материала по распространению металлов в глинистых образованиях различие между медью и цинком, с одной стороны, и никелем — с другой не требует объяснений.

В таблице 79 приведены также данные по торфам. При сопоставлении их с сапропелями видим, что в торфах тяжелых металлов несколько больше, чем в сапропелях (это в особенности относится к кобальту), но меньше, чем в илах (в расчете на сухое вещество). Различие делается еще более существенным при пересчете концентраций элементов на золу. Так, в золе торфов найдено в среднем $9,5 \cdot 10^{-4}\%$ Co, $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ Ni, $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ Cu и $1,1 \cdot 10^{-2}\%$ Zn, что примерно в 3 раза превышает средние содержания этих металлов в минеральном остатке сапропелей пресноводных озер Казахского мелкосопочника.

Из всех тяжелых металлов, содержащихся в торфах, лучше всего изучена медь. По данным [105], торф содержит $2 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-3}\%$ Cu, причем в большинстве случаев — $n \cdot 10^{-4}\%$. Такие же цифры приведены в работе [250]. В золах торфов Татарской АССР [266] содержится $(1,1-1,5) \cdot 10^{-3}\%$ никеля, что также совпадает с нашими данными.

Интересно отметить, что соотношение средних концентраций Co, Ni, Cu и Zn в торфах и сапропелях совершенно одинаково: в первых $1,2 : 4 : 1$, во вторых — $1 : 2 : 4 : 1,9$.

Таблица 79
Содержание тяжелых металлов в органогенных осадках, $10^{-4}\%$

Водоем	Co		Ni		Cu		Zn	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Сапропели								
М. Чебачье	2,9	0,85	7,6	2,2	29	8,4	66	19
Котырколь	2,3	0,69	11	3,5	12	3,7	33	10
	1,1	0,56	5,2	2,6	17	8,5	20	10
	2,5	1,4	4,7	2,6	7,3	4,1	18	10
Жукей	2,8	0,96	3,8	1,3	12	4,1	53	18
Б. Чебачье	4,7	1,8	3,9	1,5	6,7	2,6	49	17
	2,3	0,9	6,6	2,6	6,2	2,7	23	9,2
Боровое	2,4	0,95	3,8	1,8	6,7	3,2	20	9,6
	1,9	0,93	5,0	2,6	7,0	3,6	17	9,0
	3,6	2,0	4,9	2,7	8,3	4,6	20	11
Щучье	3,9	0,90	12	2,8	22	5,2	69	16
	3,3	1,3	6,5	2,6	15	6,0	35	14
Среднее	2,8	1,1	6,2	2,4	12	4,7	35	13
Торфы								
Еркен	8,0	1,3	28	4,4	28	4,5	140	23
	4,3	1,9	6,5	2,8	14	6,0	41	18
	9,3	1,4	26	4,0	31	4,8	180	28
Тентек	9,2	1,2	23	3,0	62	8,1	150	20
	9,4	1,6	14	2,4	36	6,1	150	26
Светлое	16	2,0	24	3,0	44	5,5	120	15
	3,6	0,99	4,8	1,3	12	3,3	25	6,8
Карасье	12	2,4	20	4,0	34	6,6	77	15
	14	1,9	20	2,7	57	7,6	82	11
Среднее	9,5	1,6	18	3,1	35	5,8	110	17

Примечание. *a* — содержание металлов в золе, *b* — в сухом веществе.

Эти величины близки к таковым для пресноводных илов. Только в органогенных осадках несколько больше меди и цинка относительно илов. Заслуживает внимания и тот факт, что в почвах и небогатых органическим материалом озерных илах никель доминирует над медью, в сапропелях и торфах отношение $\frac{\text{Ni}}{\text{Cu}} < 1$. Это еще раз указывает на различное отношение данных металлов к органическим веществам озерных осадков.

Содержание тяжелых металлов в водных и наземных растениях колеблется в широких пределах при переходе от одного вида к другому [260]. В частности, пресноводные растения содержат $1,2 \cdot 10^{-4}$ — $2,6 \cdot 10^{-3}\%$ Co и $1,7 \cdot 10^{-4}$ — $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ Ni на золу. Принимая во внимание эти цифры, можно сказать, что растительный материал по содержанию Co и Ni иногда приближается к торфам и сапропелям. Кроме того, металлы могут извлекаться из воды за счет сорбции органическим веществом. Поэтому, казалось бы, зола торфов и сапропелей должна содержать больше тяжелых металлов, чем зола растений, однако мы этого не наблюдаем. Остается одно предположение: рассматриваемые микроэлементы в органогенных осадках не удерживаются. Обеднение торфов, например, медью А. П. Виноградов [105] объясняет выщелачиванием ее кислыми растворами. То же самое, видимо, происходит в сапропелевых отложениях, где интенсивные биохимические процессы создают иную окислительно-восстановительную обстановку, чем в иловых отложениях.

Геохимическое поведение металлов в морских осадках в ходе их диагенеза привлекало внимание многих исследователей. Данные [119, 500, 501] показывают, что в общем в морских и океанических осадках при гравитационном уплотнении содержание Ni, Co, Cu и других металлов не изменяется. Из таблицы 80 видно, что колебания в вертикальном распределении элементов в илах озер незначительны. Так, для никеля, цинка и меди они находятся почти в пределах ошибок анализа. Содержание кобальта варьирует в более широком интервале (Б. Тенгиз), но эти колебания нельзя связать с диагенезом.

Н. М. Страхов [396], исходя из анализа процессов диагенеза бассейновых осадков, впервые указал на возможность обогащения иловых растворов никелем, кобальтом, медью и другими тяжелыми металлами в результате распада органического вещества и растворения гидроокисей железа и марганца. До этого В. И. Ивлев [175], обстоятельно исследуя баланс железа в озере, показал накопление железа в иловых растворах. Аналогичное явление наблюдалось и в иловых водах Черного моря [254]. Наиболее полные данные по другим элементам (Zn, Cu, Mn, Mo, Sn) в иловых водах морских осадков мы находим в работах [411—413]. Исследования авторов, проведенные на ряде морей, полностью подтвердили предположения Н. М. Страхова. Поведение кобальта и никеля в жидкой фазе осадков освещено в нашей работе [287].

В таблицу 81 сведены результаты изучения металлов в растворах, заключенных в пресноводных сапропелях и соленоводных илах верхних горизонтов отложений некоторых

озер Центрального Казахстана. Хорошо видно, что не только цинк и медь, но и кобальт и никель концентрируются в иловых водах в 2—10 раз больше по сравнению с водными массами озер. Эти металлы могут поступать в жидкую fazу осадка вследствие минерализации захороненного органического вещества и растворения гидроокислов железа и марганца. Но если бы наблюдавшееся явление было вызвано только

Таблица 80
Вертикальное распределение тяжелых металлов в озерных илах, $10^{-4}\%$

Озеро, № колонки	Слой ила, см	Co	Ni	Cu	Zn
------------------	--------------	----	----	----	----

Пресное озеро

Кургальджин, 75	0—10	4,6	9,7	5,0	25
	10—20	2,4	8,6	4,0	29
	20—30	2,8	9,2	4,9	20
	30—40	2,9	9,8	6,0	18
	40—50	2,0	8,4	5,8	27

Соляные озера

Б. Тенгиз, 138	0—15	5,8	20	8,1	29
	15—30	2,9	17	5,6	30
	30—45	2,9	12	8,0	32
	45—60	3,1	15	6,4	19
	60—80	2,8	19	5,2	30
	80—100	4,0	20	7,1	30
	100—110	4,0	17	5,8	20

М. Тенгиз, 130	0—15	2,7	8,8	4,6	23
	20—35	1,7	8,5	4,4	23
	40—55	3,1	9,0	4,9	30
	60—75	1,8	7,1	4,0	33
	80—95	2,2	10	4,1	22
	95—110	2,1	8,0	4,5	31

Жалаулы, 155	0—15	4,1	10	6,0	33
	20—40	5,1	12	6,3	27
	40—60	4,8	11	7,2	33
	60—80	4,2	14	5,8	25
	80—100	3,9	10	6,0	29

ко этим, то скорее всего следовало бы ожидать преимущественного накопления меди и цинка, ибо последние по сравнению с никелем больше связаны с органическим веществом ила и лучше сорбируются гелями гидроокисей железа и марганца. Следовательно, они могут переходить в раствор из осадка в большем количестве, но этого не наблюдается.

Наоборот, никель концентрируется в иловых растворах несколько не меньше меди и цинка, а иногда и больше. Видимо, в процессах обогащения иловых растворов тяжелыми металлами определенная роль принадлежит и другим факторам. Одним из них могут явиться окислительно-восстановительные процессы.

Таблица 81

Содержание тяжелых металлов в иловых растворах озер Казахстана, $10^{-6}\%$

Озеро	Жидкая фаза*	Co	Ni	Cu	Zn
Пресные озера					
М. Чебачье	1	0,63	1,4	3,3	0,46
	2	1,2	3,2	3,5	3,0
Б. Чебачье	1	0,31	0,65	2,0	0,32
	2	4,0	5,0	7,0	—
Воровое	1	0,21	0,53	1,9	0,40
	2	1,3	5,2	5,9	3,9
	2	1,1	4,8	6,2	2,4
Жукей	1	0,47	0,93	3,7	0,88
	2	—	5,4	—	3,0
	2	2,1	3,8	6,1	2,9
Котырколь	1	0,34	0,61	2,2	0,36
	2	2,8	6,6	1,2	2,9
	2	2,4	5,5	4,1	3,3
Щучье	1	0,24	0,49	1,2	0,38
	2	1,9	3,8	3,7	4,0
Соляные озера					
Чушкалы	1	0,09	0,30	0,61	0,36
	2	0,14	1,7	2,4	0,90
Шарбакты	1	0,15	0,42	0,70	0,45
	2	0,20	0,60	2,3	0,80
Туз	1	0,16	0,19	0,69	—
	2	—	0,86	2,1	0,60
Жалаулы	1	0,051	0,082	0,79	1,3
	2	—	—	1,9	6,0
	2	—	0,1	1,2	4,9

* 1 — вода озера, 2 — иловый раствор.

вительные условия в осадках. Например, иловые воды Черного и Каспийского морей в окислительной зоне накапливают медь и цинк больше, чем в восстановительной [411—413].

Поведение меди, кобальта, никеля в иловых водах должно зависеть от величины окислительно-восстановительного потенциала. Соединения кобальта и никеля низшей степени валентности обладают большой миграционной способностью, они хуже гидролизуются. Медь, наоборот, в восстановительной среде менее подвижна [447]. Следовательно, в иловых растворах (восстановительная среда) кобальт и никель могут концентрироваться в больших количествах, чем медь, что и наблюдалось нами в озерах Центрального Казахстана.

Известно, что в большинстве водоемов уже в самом верхнем слое осадка (5—20 см) среда является восстановительной. При этом с возрастанием количества органического вещества окислительно-восстановительный потенциал падает. В этой связи заслуживает внимания тот факт, что растворы, пропитывающие пресноводные сапропели, богаче кобальтом и никелем, а также цинком, чем иловые растворы из соленоводных илов с небольшим содержанием органического углерода, а меди больше в иловых растворах (озера Чушкалы, Шарбакты, Туз, Жалаулы).

Накопление тяжелых металлов в иловых растворах морских и континентальных водоемов дает основание допускать возможность обогащения ими некоторых пластовых вод. Действительно, подземные седиментационные воды нередко отличаются повышенным содержанием тяжелых металлов.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ

Распределение химических элементов в осадках водоемов зависит как от внешних, так и от внутренних факторов. К первым относятся климат, жизнедеятельность организмов, физико-химические особенности воды, характер водосборных площадей, ко вторым — свойства самих элементов. Поэтому тяжелые металлы в илах, как и все рассеянные элементы, находятся в различных формах. Частично они входят в кристаллическую структуру веществ, внесенных в водоем с продуктами выветривания окружающих пород. Цинк, медь, никель и кобальт извлекаются из воды, сорбируясь глинистыми минералами, гелями гидроокисей железа, марганца, алюминия, CaCO_3 и т. д. Определенную роль в распределении указанных элементов в биосфере играет и органическое вещество. Однако вопрос о значении этих факторов в накоплении металлов и особенно о том, в какой форме они находятся в илах, изучен недостаточно. Выполненные в этом направлении исследования относятся к почвам и торфам [250, 508, 515].

Шлихтинг [506] определил концентрацию меди в верх-

Таблица 82

Содержание металлов в различных вытяжках озерных илов,
% от общего количества

Вытяжка	Co	Ni	Cu	Zn
Сапропели (6 образцов)				
Спирто-бензольная (1:1)	0,9—1,8 1,3	0,2—1,2 0,8	1,4—3,9 2,2	1,7—3,6 2,4
Водная	4,7—10 6,8	3,0—10 5,3	2,8—5,2 4,0	2,3—3,4 3,1
Кислотная (1н. р-р HCl)	29—35 33	30—39 34	33—42 38	30—42 34
Щелочная (1%-ный р-р NaOH)	24—30 28	15—27 19	27—29 28	26—38 33
Остаток	24—32 28	35—43 38	23—31 26	20—28 25
Илы (5 образцов)				
Спирто-бензольная (1:1)	Не обнаружено			
Водная	0,8—2,1 1,5	1,1—2,3 1,6	1,0—2,2 1,5	1,3—1,8 1,6
Кислотная (1 н. р-р HCl)	29—37 32	28—34 31	30—34 32	28—35 32
Щелочная (1%-ный р-р NaOH)	5,0—8,3 7,2	1,8—3,2 2,1	6,0—10,3 8,1	4,0—11 6,7
Остаток	53—62 57	62—65 63	55—59 57	54—62 58

Примечание. В знаменателе дано среднее содержание металлов.

Органическое вещество сапропелей содержит 0,2—1% жиров, 4—7% восков, 4—12% белков, 25—40% углеводов и до 40% типичных гуминовых кислот [190]. Следовательно, основная масса органического вещества должна переходить в щелочную фракцию. Щелочной раствор извлекает в среднем 20—30% металлов в случае сапропелей. Из илов в силу небольшого содержания органического вещества их выщелачивается соответственно меньше (2—8%). При этом весьма примечательно, что никеля в щелочной вытяжке оказалось меньше всего. Так, в сапропелях его найдено в среднем 19%, в илах — 2%, в то время как кобальта в первых 28%, во

них горизонтах почв, связанную с различными фракциями гумусовых веществ. По его данным, 21—52% Cu (от общего содержания в почвах) связано с гуминовыми кислотами. На долю фульвокислот приходится 3—11% меди.

Формы нахождения цинка в почвах изучал Вайт [515]. По результатам его исследований, около половины всего цинка связано с гидроокисью железа, 21—45% находится в кристаллической решетке глинистых минералов, и только 1—7% в почвах существует в обменноспособном состоянии. Кроме того, автор отмечает, что до 66% всего цинка в почве может быть связано с органическим материалом при содержании около 9% C_{org}. Проведены экспериментальные исследования по распределению меди в различных фракциях торфа [250]. Установлено, что до 60% меди (от валового) в торфах находится во фракции гуминовых кислот. В минеральных кислотах растворяется всего 26—38% меди. Количество меди в фульвокислотах и остатке торфа колеблется в пределах 1,4—24,1%. Водная и спирто-бензольная вытяжки составляют совсем незначительную величину (от 1 до 3,8% меди от общего содержания ее в исследуемом образце). Подвижная часть микроэлементов в почвах, главным образом водорастворимая, определялась и рядом других авторов [109, 330].

Хорошо известно, что медь и цинк, никель и кобальт являются парами элементов, обладающими сходными геохимическими свойствами. Поэтому различие в их отношении к органическому веществу не совсем понятно. С другой стороны, поскольку медь, кобальт и цинк в озерных илах связаны с органическим веществом, следовало бы ожидать их концентрирование в сапропелях. Но полученные данные показали, что в сапропелях средние содержания металлов (в расчете на сухой материал) не выше, а иногда даже меньше, чем в обычных пресноводных илах.

Как видно из данных таблицы 82, в смеси спирта с бензolem растворяется очень незначительная часть металлов (экстрагирование проводилось по методике [363]). В вытяжках из обычных пресноводных илов исследуемые элементы не обнаружены. Вероятно, органические вещества, переходящие в спирто-бензольную вытяжку, в илах содержатся в малых количествах. В сапропелях гораздо больше воскообразных веществ и битумов (до 15% [234]), и в них удалось определить содержание металлов. Видимо, к этим веществам по-разному относятся изученные элементы. В этом можно убедиться, если сопоставить содержания их в спирто-бензольной вытяжке сапропелей. Оказывается, в раствор переходит в среднем 0,84—1,3% никеля и кобальта, а меди и цинка несколько больше — 2,2—2,4%.

вторых — 7,2 %. Видимо, кобальт имеет большее сродство к органическому веществу, чем никель. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают вывод об отсутствии связи между никелем и органическим углеродом, который был сделан при изучении озерных осадков.

Сравнивая наши данные по сапропелям с данными, относящимися к торфам, мы видим некоторое различие между ними. Оно касается прежде всего гуминовых кислот. Например, в щелочной вытяжке сапропелей содержится 27,1—28,9 % меди, а в торфах 47—63 %. Это можно объяснить более высоким содержанием органического вещества в торфах по сравнению с сапропелями. К тому же в составе органической массы торфов гуминовые вещества нередко имеют больший удельный вес, чем в сапропелях, в образовании которых участвуют растительные и животные остатки самого водоема. Заметим, что данные для торфов и сапропелей свидетельствуют об ошибочности результатов, полученных Вайтом [515]. По анализам этого исследователя, около 66 % общего цинка в почвах может быть связано с органическим материалом при содержании последнего всего ~9 %.

В щелочной фракции сапропелей и остатке после экстрагирования кобальт, медь и цинк распределяются почти равномерно (27—33 %). Примерно такое же количество металлов приходится на нерастворимый остаток, представляющий собой алюмосиликаты, гумины и ульмины.

В илах картина несколько иная. Минеральный остаток содержит 50—60 % металлов, щелочная вытяжка — всего 7—8 %. Если учесть различное содержание органического вещества в илах и сапропелях, а именно — отнести содержание изучаемых элементов в щелочной фракции к органическому веществу исходных материалов, то указанное различие существенно сглаживается.

В сапропелях металлы распределяются в основном между гуминовыми веществами и минеральным остатком и почти в равных соотношениях. Этим и можно, по-видимому, объяснить тот факт, что в сапропелях не происходит заметного накопления тяжелых металлов.

Содержание извлекаемой щелочным раствором меди в шести пробах сапропелей почти постоянно (27,1—28,9 %), хотя они были отобраны из четырех разнообразных водоемов. Концентрация же цинка колеблется в несколько больших пределах (28,4—38,5 %). Может быть, поэтому характер органического вещества оказывается на поведении цинка в озерных осадках в большей мере, чем меди, о чём говорилось в предыдущем разделе. Но это предположение

нуждается в более веском обосновании, ибо в илах пределы колебаний концентраций меди и цинка в щелочной фракции одного порядка.

Как и следовало ожидать, содержание водорастворимой части металлов в донных отложениях очень мало. В илах оно составляет всего 0,8—2,3 %. Количество металлов в водной фракции сапропелей заметно выше. Причем никель и кобальт вымываются водой на 3,0—10,0 %, а медь и особенно цинк — лишь на 2,3—5,2 %, что является проявлением различной растворимости в воде гуматов этих металлов: гуматы никеля и кобальта растворяются лучше, чем гуматы меди и цинка. Более высокое содержание тяжелых металлов в водных вытяжках сапропелей по сравнению с илами нужно расценивать как свидетельство менее прочной связи металлов с органическим веществом, чем с минеральной частью илов. В почвах и породах элементы семейства железа также находятся преимущественно в нерастворимой форме.

При обработке осадка раствором соляной кислоты разрушаются карбонаты, сульфаты, а также вещества, поглощенные коллоидным комплексом ила, и частично продукты разрушения силикатных пород (кремниевая кислота, окись алюминия, окись железа, закись марганца и др.). Кроме того, в эту группу переходят и различные индивидуальные органические соединения, образовавшиеся в результате распада растительных и животных остатков, а также до некоторой степени и гуминовые кислоты. В отличие от спирто-бензольной и водной вытяжек кислотная включает в себя значительную часть исследуемых элементов, 30—40 % приходится на сапропели. В пресноводных илах кобальт, никель, медь и цинк в кислоторастворимой форме находятся в таких же количествах.

Вышеизложенное позволяет отметить, что основная масса тяжелых металлов в пресноводных сапропелях распределяется между щелочной и кислотной фракциями и нерастворимым остатком. В озерных илах металлы находятся преимущественно в составе остатка после экстрагирования и около 30 % — в кислоторастворимой форме [296].

Для более полного представления о характере связи органического вещества озерных осадков с тяжелыми металлами нами изучено соосаждение меди, кобальта, цинка и никеля с гуминовыми кислотами сапропелей (результаты обсуждаются ниже).

О СООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В работах [7, 238, 407] исследовано взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с гуминовыми кислота-

ми. Они отмечают, что при взаимодействии гуминовых кислот с катионами бария и кальция водород замещается карбоксильными группами. То же самое имеет место в случае меди, никеля, кобальта и цинка в нейтральных растворах [326]. Формы связи некоторых тяжелых металлов с органическими веществами почв, торфов и углей изучались наиболее систематически [251]. Показано образование прочных внутрикомплексных соединений меди с гуминовыми кислотами. Интересны экспериментальные данные [236] по сорбции меди, никеля и кобальта на гуминовых кислотах бурых углей. Установлено образование стойких гуматов меди, в то время как никель и кобальт дают неустойчивые гуматы, легко разлагающиеся даже от действия холодной воды. Необходимо отметить, что глубина взаимодействия ацетата меди с гуминовыми кислотами зависит от числа карбоксильных групп в гуминовых кислотах. Рядом авторов наряду с гуматами металлов изучалось образование фульватов меди [250, 253]. Характерно, что собственно гуминовые кислоты и фульвокислоты взаимодействуют с медью по-разному, но и те и другие образуют с ней труднорастворимые в воде соединения.

Из краткого обзора видно, что сравнительное изучение взаимодействия различных форм гуминовых кислот с кобальтом, никелем, медью и цинком почти не проводилось. Кроме того, предыдущие исследователи имели дело с гуминовыми кислотами углей, торфов и почв. Сорбция же тяжелых металлов на гуминовых кислотах и фульвокислотах современных осадков не изучалась. Между тем гуминовые кислоты сапропелей в значительной мере отличаются от гуминовых кислот торфов [340].

Как известно [430], среди природных органических соединений в биогенной концентрации химических элементов в земной коре наибольшая роль принадлежит трудноразлагаемому микроорганизмами лигнин-гумусовому комплексу. С. И. Кузнецов и др. [234], изучив иловые отложения 28 озер различного характера и происхождения с зольностью от 9 до 81 %, показали, что органическое вещество илов содержит в среднем 60 % лигнин-гумусового комплекса. Все это побудило нас (экспериментальная часть выполнена Р. А. Идрисовой и З. О. Филипповой) заняться выяснением вопроса о соосаждении металлов с гуминовыми кислотами сапропелей, торфов и почв [176, 297].

Исследования показали, что зависимость соосаждения металлов от pH раствора для гуминовых кислот различного происхождения имеет аналогичный характер, различаются они в основном по емкости поглощения [176]. Поэтому ограничимся рассмотрением материалов, полученных с гумино-

выми кислотами и фульвокислотами сапропелей [297]. Оказывается, количества металлов, переходящих в осадок в виде гуматов, зависят от реакции среды (рис. 46, 47). По мере увеличения pH процент извлечения сначала резко возрастает, затем, после достижения максимальных значений, круто падает. Такой ход кривых соосаждения, видимо, обусловлен подавлением степени диссоциации гуминовых кислот с увеличением концентрации водородных ионов в растворе. Падение кривых с ростом pH может быть отнесено за счет неполноты выделения гуминовых кислот.

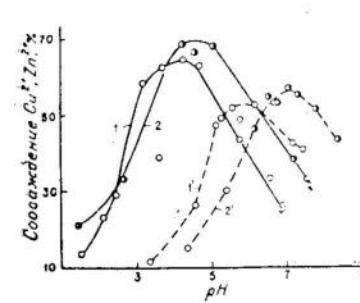


Рис. 46. Соосаждение Cu^{2+} (1) и Zn^{2+} (2) с гуминовыми кислотами и фульвокислотами в зависимости от pH раствора.
1, 2 — гуминовые кислоты;
1', 2' — фульвокислоты.

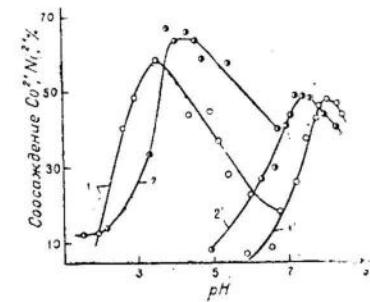


Рис. 47. Соосаждение Ni^{2+} (1) и Co^{2+} (2) с гуминовыми кислотами и фульвокислотами в зависимости от pH раствора.
1, 2 — гуминовые кислоты;
1', 2' — фульвокислоты.

Наиболее оптимальная зона pH для образования гуматов меди находится в пределах 3—4,5. В этой области гуминовые кислоты сапропелей осаждают до 65 % Cu. В случае кобальта и цинка максимум на кривых несколько смещен вправо. Причем кобальта переходит в осадок столько же, сколько и меди, а цинка соосаждается около 70 %. Таким образом, цинк, медь и кобальт ведут себя по отношению к гуминовым кислотам идентично только в определенных условиях, а в нейтральной среде больше всего осаждается цинк.

Эти результаты, а также данные по распределению металлов в щелочных вытяжках озерных осадков ставят под сомнение распространенное в литературе мнение о большем сродстве меди и цинка к органическому веществу глинистых отложений, чем кобальта.

Нужно особо подчеркнуть следующий момент. Гуминовые кислоты осаждают никель в среде, близкой к нейтральной, всего на 20 %, т. е. вдвое меньше, чем кобальт и цинк (Приложение 14). В этой связи отметим, что органический

материал сапропелей и илов содержит никеля в 2—3 раза меньше, чем кобальта.

Поскольку тяжелые металлы из нейтральных растворов мало извлекаются гуминовыми кислотами, можно было бы думать, что роль последних в геохимии изученных металлов невелика. Но это не так. Во-первых, в присутствии солей порог коагуляции гуминовых кислот сдвигается в более щелочную область. Наши предварительные наблюдения показали, что даже при $2 \cdot 10^{-3}\%$ Ca^{2+} наиболее полно осаждение гуматов кобальта и никеля происходит не при pH 3—5, а в области нейтральных растворов. Во-вторых, фульвокислоты, представляющие смесь креновой и апокреновой кислот и входящие в состав гуминовых кислот, осаждают медь, цинк, кобальт и никель в наибольших количествах из нейтральных и щелочных растворов. Об этом свидетельствуют результаты изучения соосаждения металлов с фульвокислотами.

Рассматривая рисунки 46 и 47, приходим к выводу, что фульвокислоты и гуминовые кислоты с медью, цинком, кобальтом и никелем образуют соединения, выпадающие в осадок. Помимо этого, фульваты образуются в строгой зависимости от pH раствора. Вместе с тем обнаруживается и различие между ними. В частности, фульвокислоты являются менее эффективным сорбентом для всех четырех металлов. Если коагулирующиеся гуминовые кислоты увлекают с собой до 60—70% цинка, меди и кобальта, то процент этих металлов, связанных с фульвокислотами, лежит в пределах 48—55%. Кроме того, если основная масса гуматов выпадает в осадок в кислой среде, то наиболее благоприятные условия для осаждения фульватов металлов создаются в области нейтральных и щелочных растворов.

Таким образом, приведенные результаты подчеркивают необходимость учитывать химическую природу органического вещества при изучении биогенной миграции металлов, в частности соотношения между различными формами гуминовых кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволили выявить некоторые закономерности распределения химических элементов в водах и донных отложениях бассейнов континентального типа.

1) Рассмотрены особенности миграции F, Br, J, B, Li, K, Co, Ni, Cu, Zn в природных водах и рассолах. Поведение их, так же как и многих других микроэлементов, зависит от целого ряда факторов. Наиболее существенными из них являются общая минерализация, химический тип и условия формирования ионного состава вод. Эти факторы по-разному влияют на подвижность различных элементов в природных водах.

а) Содержание брома в водоемах разных химических типов и условий питания находится в прямой зависимости от стадии их развития. В миграции ионов йода в водах минерализация не играет столь существенной роли, ибо этот элемент постоянно выводится из водной среды вследствие окисления до элементарного йода. Поведение фтора в водах и рассолах аналогично йоду, но здесь действуют другие причины. Для бора, лития и калия замечено определенное различие между отдельными группами вод — пресными, солоноватыми и солеными, но в пределах каждой группы связи между содержаниями солей и микроэлементов не наблюдается.

Кобальт, никель, медь и цинк не имеют тенденции накапливаться в поверхностных водах по мере их концентрирования. Более того, в большинстве соляных бассейнов их заметно меньше, чем в пресноводных озерах. Эта особенность геохимии тяжелых металлов, выявленная на примере водоемов Казахстана, может быть обусловлена, в частности, различным содержанием органического вещества в водах и рассолах.

б) Одной из причин отсутствия связи концентрации некоторых микроэлементов в водах с их минерализацией является влияние соотношения основных ингредиентов на миграционную способность таких элементов. Значение химического состава воды особенно заметно в случае борат-йонов, фтора, йода, цинка и меди. Первые три компонента по тем или иным причинам накапливаются в водах содового типа. Напротив, подвижность меди и цинка в щелочных рассолах несколько подавлена, а концентрации никеля и особенно кобальта в разнотипных водах любой минерализации практически равны. Это различие, на наш взгляд, связано с неодинаковой адсорбируемостью рассматриваемых металлов на карбонате кальция и различной интенсивностью процесса карбонатообразования в озерах разных химических типов.

Существовало мнение, что литий концентрируется в щелочных водах вместе с бором и фтором. Однако в изученных нами поверхностных и подземных водах относительное содержание лития не зависит от химического состава воды.

в) Как известно, источником многих рассеянных элементов в водах служат горные породы. В частности, генезис боросодержащих и йодобромных вод связывается с процессами выщелачивания глинистых отложений. Этот вывод, вытекающий из данных по подземным водам, в полной мере относится и к водам открытых водоемов. Напротив, в водах, приуроченных к гранитоидам, количества фтора и калия сравнительно повышены. Накоплению микроэлементов в водах способствуют породы, обогащенные этими компонентами. Но, наряду с валовым содержанием элементов, большое значение имеют и формы их находления в контактирующих породах.

2. Выяснены геохимические особенности распределения макро- и микрокомпонентов между водными массами и жидкой фазой осадков озер, до этого имелись сведения в основном по морским иловым водам.

а) Наши наблюдения показали, что поведение главных ионов в жидкой фазе илов определяется водным режимом озер, а также физико-химическими и микробиологическими процессами в донных отложениях.

В распределении ионов Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- доминирующее значение имеют колебания гидрохимического режима озер в годичном цикле. В соответствии с этим наблюдаются повышенное, равенство и уменьшение концентраций указанных ионов в рассолах осадков верхних горизонтов по сравнению с озерными водами. На распределении в иловых растворах таких компонентов, как HCO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , отражаются

процессы растворения карбоната кальция и гипса и биохимический распад захороненного органического вещества. Однако отмеченные колебания содержаний макрокомпонентов не приводят к формированию вод нового типа в толще осадков водоемов.

б) Полученные материалы позволяют сказать, что в водах и рассолах, заключенных в минеральных осадках озер, фтор, бром и бор обычно не накапливаются. Обогащение их бором и бромом связано в основном с биохимическими процессами, и поэтому оно имеет место преимущественно в донных отложениях, богатых органическим материалом.

Иловые растворы водоемов, находящихся в любой стадии развития, концентрируют йод в значительных количествах. Это происходит и в грубодисперсных осадках, чем поведение йода существенно отличается от поведения F, Br, В.

Со, Ni, Cu и Zn в иловых растворах пресноводных и соляных озер накапливаются по отношению к озерным водам за счет выделения металлов из осадков при минерализации органического вещества, а также, возможно, вследствие растворения гидроокиси железа.

в) При изучении химического состава иловых растворов большое внимание было обращено на поведение макро- и микроэлементов в процессе гравитационного уплотнения осадков. Выяснена взаимосвязь микроэлементов с главнейшими ионами и показано сохранение химического типа захороняемой рапы при диагенетических преобразованиях осадков.

Полученные данные указывают на возможность использования содержания хлора в жидкой фазе иловой толщи для восстановления прежнего солевого режима водоемов. Такое соображение опирается не только на данные по крупным соленоводным бассейнам, но и на подробный разбор литературного материала по распределению ионов хлора в водах илов современных бассейнов.

Анализ данных по озерным и морским отложениям убеждает нас в том, что в их жидкой фазе Mg^{2+} , Na^+ (K^+), Br⁻ и В распределяются с глубиной аналогично хлору. На этом основании высказано мнение о возможности использования содержания указанных компонентов в иловых растворах для ориентировки в солености ранее существовавших водоемов.

На ход кривых вертикального распределения SO_4^{2-} и HCO_3^- , а также Ca^{2+} в водах осадков некоторое влияние оказывают диагенетические процессы. Вследствие этого указанные ионы, разумеется, не могут отражать гидрохимические условия бассейнов во время илообразования.

3. Впервые изучено геохимическое поведение F, Br, J, B, Li, K, Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn в осадках континентальных водоемов. Из полученных данных вытекают следующие выводы.

а) Соленость озер оказывает влияние на содержание в их осадках брома и бора. Бром переходит в ил пропорционально его концентрации в водной среде. Для бора эта связь менее четкая, можно с уверенностью говорить о различных содержаниях бора лишь в соленоводных, солоноватоводных и пресноводных илах. Названные элементы аккумулируются в донных отложениях благодаря адсорбции их различными коллоидами. Таким же путем накапливается йод в осадках водоемов. Но, в отличие от брома и бора, он очень слабо реагирует на изменение условий седиментации.

Количество фтора, щелочных и тяжелых металлов в илах также не зависит от стадии осолонения бассейна. По-видимому, как и в случае йода, это обусловлено тем, что воды в данном случае имеют малые концентрации Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn и к тому же водоемы разной степени минерализации по их содержанию весьма близки друг к другу. Фтора и лития в рассолах соляных озер гораздо больше, чем в пресных водах. Однако они не поглощаются глинистыми минералами и поэтому в осадках, формирующихся в разной водной среде, находятся почти в одинаковых количествах.

б) Хорошо известно, что многие химические элементы осаждаются в водоемах биогенным путем. Живое вещество принимает участие в переносе йода, брома и частично фтора в осадок, но это можно заметить лишь для органогенных осадков, накапливающих данные элементы в значительных количествах. В глинистых илах пресноводных озер содержание галогенов не зависит от количества органического вещества.

В наземных растениях и организмах пресных вод редких щелочных элементов в общем столько же, сколько в минеральных осадках. Кроме того, поглощение рубидия и цезия илом и почвами в отличие от йода и брома практически не зависит от количества гумуса. Для геохимии лития адсорбционные процессы никакого значения не имеют. Этими обстоятельствами и объясняется отсутствие влияния биологических процессов на распределение Li, K, Rb, Cs не только в водоемах материального происхождения, но и в морях.

Поведение бора в осадочном цикле также не контролируется органическим веществом, хотя биогенное извлечение его из воды не подлежит сомнению. Установленный факт, видимо, обусловлен непрочностью связи бора с органическим веществом современных осадков.

Изучение отношения Co, Ni, Cu и Zn к органическому веществу осадков водоемов континентального генезиса показало, что биологическое осаждение, не будучи решающим, все же играет определенную роль в химии Cu, Zn и Co в донных отложениях. Биогенное накопление этих металлов в глинистых образованиях зависит не только от количества органического вещества, но, вероятно, и от его химической природы. Насколько можно судить по нашим данным, содержание никеля в озерных осадках не коррелируется с органическим веществом.

в) На крупных соляных и пресных озерах Казахстана и Куулундинской степи прослеживалось вертикальное распределение F, Cl, Br, J, B, Li, K, Rb, Cs, Co, Ni, Cu, Zn в иловых и сапропелевых отложениях. Химические элементы, находящиеся в осадках в труднорастворимой форме, малочувствительны к послеседиментационной миграции (щелочные и тяжелые металлы, фтор и бор). Можно думать, что закономерности их распределения в осадках современных водоемов распространяются и на древние осадочные отложения. Содержания же Cl, Br, J в озерных осадках при их литификации заметно изменяются.

г) Изучение условий накопления микроэлементов и форм их нахождения в осадках различного характера позволило затронуть вопрос формирования химического состава некоторых подземных вод. В частности, из наших данных следует предположение, что бором могут обогащаться воды, находящиеся в контакте не только с глинистыми породами морского происхождения, но и с континентальными засоленными отложениями. Формированию бороносных вод может способствовать органическое вещество выщелачивающих пород.

В ряде работ указывается на участие органического материала глинистых отложений в накоплении йода в водах. Однако он не всегда может быть источником обогащения вод йодом, так как последний довольно прочно связывается с органическим веществом осадков.

4. Знание особенностей распределения микроэлементов в водоемах и поведения этих элементов в процессе преобразования осадков позволило рассмотреть вопрос о применении геохимических методов для изучения генезиса осадочных отложений и предложить ряд индикаторов прежнего солевого режима бассейнов седиментации.

При изучении условий древнего осадконакопления с помощью бора, брома, хлора, отношений $\frac{F}{Cl}$, $\frac{Br}{Cl}$, $\frac{J}{Cl}$ и частично $\frac{Br}{J}$ представляется возможным отличить соленовод-

ные (морские и континентальные) породы от осадков, образованных в пресноводной среде. По содержанию же бора в осадках, особенно его кислоторастворимой формы, можно получить более точные сведения относительно гидрохимических условий образования осадков. Бор, как и бром, может быть использован для диагностики глинистых пород, залегающих и в зоне активного водоема. Хлор и хлорные коэффициенты $\left(\frac{F}{Cl}, \frac{Br}{Cl} \text{ и } \frac{J}{Cl} \right)$ применимы лишь для осадков, не подвергающихся выщелачиванию.

Совершенно иначе приходится оценивать фтор, йод и литий. В осадках они практически не реагируют на изменение солевого режима водоемов. Это положение заслуживает внимания, так как ряд исследователей предлагают использовать указанные элементы в генетических целях.

Для восстановления солености ранее существовавших водоемов непригодны также щелочные и тяжелые металлы. Но морские мелкодисперсные осадки обогащаются Li, Rb, Co, Ni, Cu гораздо больше, чем илы озер любой степени минерализации, а диагенетические процессы не сглаживают это различие. Отсюда и вытекает некоторая возможность распознавать осадочные отложения морского и континентального происхождения по содержанию в них указанных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат, 1953.
2. Алекин О. А., Моричева Н. П. К изучению сорбции микроэлементов карбонатной системой природных вод. «Докл. АН СССР», 1960, т. 139, № 4.
3. Айдинян Р. Х. Распределение редких щелочей в коллоидах почв и участие растительности в этом процессе. «Геохимия», 1959, № 4.
4. Акамсин А. Д. Сорбция цезия некоторыми грунтами из водных растворов с различными концентрациями натрия, калия, магния и кальция. Труды Севастопольской биологической станции АН СССР, т. 13. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960.
5. Алексеев А. А. Фтор в акратотермах. «Геохимия», 1956, № 4.
6. Амирханов Ш. Х., Исматуллаев Х. К. О связи ванадия, никеля и хрома с органическим углеродом в нижнемеловых отложениях Западного Узбекистана. «Докл. АН УзбССР», 1962, № 5.
7. Антипов-Каратеев И. Н., Хаинский И. А. Исследование процесса образования гуматов электрохимическими методами. В кн.: «Материалы по генезису и географии почв». М., Изд-во СССР, 1935.
8. Антипов-Каратеев И. Н. О подвижности меди в почвах. «Почвоведение», 1947, № 11.
9. Архангельский А. Д., Залманзон Э. С. Сравнительно-литологические исследования по вопросу о происхождении подземных вод грязненских нефтяных месторождений. «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1931, т. 9 (3—4).
10. Архангельский А. Д., Залманзон Э. С. Несколько слов о диагенезе морских глинистых отложений. «Докл. АН СССР», 1930, № 18.
11. Архангельский А. Д., Копченова Е. В. Заметка об органическом веществе, фосфоре и ванадии в отложениях Черного моря. «Изв. АН СССР, серия VII, отд. физ.-мат. наук», 1930, № 3.
12. Архангельский А. Д., Рожкова Е. В. Об условиях накопления меди в осадочных породах. «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1932, т. 10 (2), 295.
13. Архангельский А. Д., Соловьев Н. В. Экспериментальные исследования по вопросу о способах накопления меди в осадочных породах. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1938, № 2.
14. Архангельский А. Д., Страхов Н. М. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1938.
15. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., МГУ, 1962.

16. Балашов Л. С. О двух генетических классах соленых вод в осадочных отложениях. В сб.: «Вопросы гидрогеологии», т. 30. М., Изд-во АН СССР, 1960.
17. Баранов В. И. К вопросу о возрасте донных отложений осадков Тихого океана. «Геохимия», 1965, № 3.
18. Барс Е. А. Гидрохимические показатели нефтеносности и гидрохимические методы поисков нефтяных залежей. «Геология нефти», 1957, № 8.
19. Бедер Б. А. О бром-йодном соотношении как возможном поисковом признаке на нефть. «Докл. АН УзбССР», 1948, № 12.
20. Белицкий А. С., Николаева Т. А. Закономерности распределения фтора в водах каменноугольных отложений Подмосковной палеозойской котловины. «Советская геология», 1955, № 44.
21. Белякова Е. Е. Миграция металлов в подземных и поверхностных водах Верхнекайрактинского района в Центральном Казахстане. «Геохимия», 1958, № 2.
22. Белякова Е. Е. Закономерности водной миграции меди, свинца и цинка и их значение для поисковых целей. «Советская геология», 1961, № 1.
23. Белякова Е. Е. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях. М., Госгеотехиздат, 1962.
24. Бектуров А. Б., Мун А. И., Дарер Р. С. Физико-химическая характеристика некоторых соляных озер Казахстана и пути их промышленного освоения. В сб.: «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1967.
25. Бектуров А. Б., Мун А. И. Природные соли Центрального Казахстана и перспективы их использования. В сб.: «Производительные силы Центрального Казахстана». Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1959.
26. Бектуров А. Б., Мун А. И., Базилевич З. А. О химическом составе рассолов соляных озер Кокчетавской области. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1961, вып. 1 (19).
27. Бектуров А. Б., Мун А. И., Бакеев М. И. Физико-химическая характеристика соляных озер Тенис-Коржункольского бассейна. «Вестн. АН КазССР», 1960, № 11.
28. Бектуров А. Б., Мун А. И., Беремжанов Б. А. Физико-химическое изучение соляных источников месторождения Чуль-Адыр. Сообщение 1. «Вестн. АН КазССР», 1955, № 12.
29. Бектуров А. Б., Мун А. И., Дарер Р. С. Гидрохимический режим соляных озер Жалаулы, Теке и Кызылкак. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1964.
30. Бектуров А. Б., Мун А. И., Бакеев М. И. Гидрохимический режим озера Жалаулы и возможные пути его освоения. «Вестн. АН КазССР», 1959, № 12.
31. Бектуров А. Б., Мун А. И., Дарер Р. С. Хлористый магний в соляных озерах Северного Казахстана. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1958, № 5.
32. Бектуров А. Б., Мун А. И., Базилевич З. А. Некоторые вопросы распределения фтора в природных водах. «Вестн. АН КазССР», 1962, № 10.
33. Бектуров А. Б., Макатова И. Н., Мун А. И. О соосаждении ионов меди с гидроокисью железа. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.
34. Бектуров А. Б., Мун А. И., Цокало В. М. К гидрохимии озера Тенгиз. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1958, вып. 2 (14).
35. Бектуров А. Б., Мун А. И., Мазурова А. Л. К вопросу о поведении йода, брома и фтора в процессе осадконакопления в водоемах. «Вестн. АН КазССР», 1967, № 2.
36. Берг Л., Игнатов П. Соляные озера Селетытениз, Теке и Кызылкак Омского уезда. «Записки Зап.-Сиб. отд. ИРГО», кн. 28, 1901.
37. Бергман А. Г., Валяшко М. Г., Фейгельсон И. Б. Соляные озера северо-западного Приаралья, плато Устюрт, низовья реки Аму-Дары. Труды лаборатории озероведения АН СССР, т. 2, 1953.
38. Беремжанов Б. А. Физико-химическая характеристика сульфатного озера Карышаган. 1. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1960, вып. 2 (16).
39. Беремжанов Б. А., Базилевич З. А. Физико-химическая характеристика рапы озера Кащантениз в годовом цикле. В сб.: «Химия и химическая технология». Алма-Ата, КазГУ, 1964.
40. Беремжанов Б. А., Покровская Ю. А. Об изотермическом испарении воды озера Балхаши. Там же, стр. 53.
41. Беремжанов Б. А. Солеобразование в некоторых континентальных бассейнах Казахстана. Алма-Ата, «Казахстан», 1968.
42. Беремжанов Б. А., Снегирева Н. Б. Химическая характеристика воды оз. Алаколь. В сб.: «Химия и химическая технология», т. 1. Алма-Ата, КазГУ, 1963.
43. Беремжанов Б. А. К вопросу химической характеристики воды оз. Балхаши. «Уч. записки Каз. гос. ун-та», 1959, т. 44, вып. 23.
44. Беркалиев З. Т. Гидрологический режим рек Центрального, Северного и Западного Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1959.
45. Бодункова Б. И. К вопросу о распространении лития в рассеяниях. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 5, 1939.
46. Бойко Т. Ф. Литий, рубидий и цезий. В сб.: «Металлы в осадочных толщах». М., «Наука», 1964, стр. 392.
47. Бойко Т. Ф. Металлоность поверхностных вод и рассолов. М., «Наука», 1969.
48. Бок И. И. Северный Тянь-Шань — фторная минералогическая провинция. «Вестн. АН КазССР», 1954, № 9.
49. Боровик-Романова Т. Ф. О содержании рубидия в растениях. Сообщение П. «Докл. АН СССР», 1944, т. 44, № 7.
50. Боровик-Романова Т. Ф. О содержании рубидия в растениях. Сообщение I. «Докл. АН СССР», 1944, т. 43, № 3.
51. Бочкарева В., Владимиров Н., Мухамеджанов С. Гидрогеологический очерк Кокчетавской области. В сб.: «Гидрогеологические очерки целинных земель». Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1958.
52. Бродский А. А. О целесообразности применения гидрохимических поисков в горных районах. «Советская геология», 1962, № 10.
53. Бродский А. А. Основные понятия гидрохимического метода поисков рудных месторождений. В сб.: «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии». М., Госгеотехиздат, 1962.
54. Бродский А. А. Основы гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., «Недра», 1965.
55. Бродский А. А. Гидрохимические методы поисков рудных месторождений. В сб.: «Геохимические поиски рудных месторождений». М., Госгеотехиздат, 1957.
56. Бруевич С. В. Гидрохимические исследования Белого моря. В сб.: «Проблемы химии моря». М., Изд-во АН СССР, 1960.
57. Бруевич С. В. К химии осадков Охотского моря. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 17, 1956.
58. Бруевич С. В. Соленость грунтовых растворов Каспийского моря. «Докл. АН СССР», 1946, т. 54, № 3.
59. Бруевич С. В. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря. «Докл. АН СССР», 1952, т. 84, № 3.

60. Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщение II. «Гидрохимические материалы», 1947, т. 13.
61. Бруевич С. В., Зайцева Е. М. К химии осадков северо-западной части Тихого океана. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 17, 1960.
62. Бруевич С. В., Певзняк Л. М. и др. О влиянии донных отложений на химизм пресных водоемов. «Гидрохимические материалы», 1939, т. 11.
63. Бруевич С. В., Шишкова О. В. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время. «Докл. АН СССР», 1959, т. 127, № 3.
64. Бугельский Ю. Ю. Некоторые особенности миграции цинка, свинца и меди в грунтовых водах полиметаллических месторождений Центрального Казахстана. «Геохимия», 1957, № 1.
65. Бунакова Г. В. Содержание фтора в кисловодских нарзанах. «Гидрохимические материалы», 1961, т. 33.
66. Бунакова Г. В. Содержание йода, брома, фтора в минеральных водах и горных породах района КМВ. «Уч. записки Гос. научно-исслед. бальнеологического ин-та КМВ», 1959, т. 2,
67. Бунеев А. Н. Химический состав девонских вод под Москвой. «Курортология и физиотерапия», 1936, № 6.
68. Бунеев А. Н. Основы гидрохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз, 1956.
69. Бурксер Е. С. Природни ресурси брому та йоду України. «Геологічний журнал», 1948, № 9.
70. Бушинский Г. И. К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1936, № 5.
71. Валяшко М. Г. Урало-Эмбенская физико-химическая экспедиция. В сб.: «Экспедиции АН СССР». Л., Изд-во АН СССР, 1932.
72. Валяшко М. Г. Основные химические типы природных вод и условия их формирования. «Докл. АН СССР», 1955, т. 102, № 2.
73. Валяшко М. Г. Методика физико-химического исследования соляных озер. В сб.: «Методика комплексного исследования соляных озер». Л.—М., Госгеолхимиздат, 1985.
74. Валяшко М. Г. Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия. «Геохимия», 1956, № 6.
75. Валяшко М. Г. Геохимия галогенеза. Сб. трудов геологического факта МГУ. М., 1961, стр. 211.
76. Валяшко М. Г. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965.
77. Валяшко М. Г. Рассолы озера Индер и пути их промышленного использования. Труды третьего совещания по минеральным солям (24—27 апреля 1945 г.). М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
78. Валяшко М. Г. Некоторые черты геохимии бора. В сб.: «Химия боратов». Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1953.
79. Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., МГУ, 1962.
80. Валяшко М. Г., Корененко О. М. Гидрохимические поисковые признаки калийных месторождений. «Гидрохимические материалы», 1950, т. 18.
81. Валяшко М. Г., Колодина Л. И. О генезисе подземных вод Прикаспийской низменности Туркмении. «Вестн. МГУ. Геология», 1962, № 3.
82. Валяшко М. Г., Мандрыкина Т. В. Бром в соляных отложениях как генетический и поисковый признак. Труды ВНИИгургии, вып. 23, 1952.
83. Валяшко М. Г., Годе К. Г. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН. «Ж. неорг. хим.», 1960, вып. 6.
84. Векилова Ф. И., Боровская Ю. Б., Эфендиева Э. К. О распределении кобальта в природных водах. «Изв. АН АзССР, серия геол.-геогр. наук и нефти», 1962, № 2.
85. Вернадский В. И. О содержании буры в продуктах извержения грязевых вулканов Керчи и Тамани. Избр. соч., т. 4, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
86. Вернадский В. И. Живое вещество в химии моря. Избр. соч., т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1960.
87. Вернадский В. И. История природных вод. Избр. соч., т. 4, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
88. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Л., ОНТИ, 1934.
89. Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. VI. История рубидия в земной коре. Избр. соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.
90. Веселовский Н. В. О заготовлении грязевого раствора отжиманием и отсасыванием. «Гидрохимические материалы», 1947, т. 13.
91. Веселовский Н. В. Воднорастворимая часть лечебной грязи по результатам анализа грязевого раствора и водной вытяжки. «Гидрохимические материалы», 1947, т. 13.
92. Веселовский Н. В., Гончарова И. А. О содержании брома и йода в воде прудов некоторых засушливых районов. «Гидрохимические материалы», 1961, т. 32.
93. Вимба Б. и др. О содержании бора, йода и брома в некоторых сапропелях Латвийской ССР. Труды Латв. с.-х. акад., вып. 9, 1960.
94. Виноградов А. П. Происхождение йода (и брома) в нефтеносных водах. «Докл. АН СССР», 1934, т. 1, № 4.
95. Виноградов А. П. Йод в морских илах. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 5, 1939.
96. Виноградов А. П. Геохимическая обстановка в районах эндемического зоба. «Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз.», 1946, № 4.
97. Виноградов А. П. Йод в природе. «Природа», 1927, № 9.
98. Виноградов А. П. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. «Докл. АН СССР», 1944, т. 44, № 2.
99. Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря, ч. III. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 6, 1944.
100. Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря, ч. I. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 3, 1935.
101. Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. «Успехи химии», 1944, т. 13, № 1.
102. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1956.
103. Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.
104. Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения (о значении коэффициентов пропорциональности). Труды лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР, т. 1, 1948.
105. Виноградов А. П. Содержание меди в различных почвах (к вопросу о происхождении так называемой «болезни обработки» злаков). «Докл. АН СССР», 1940, т. 27, № 9.
106. Виноградов А. П. Фтор в природе. «Гигиена и санитария», 1937, № 3.

107. Висягин Н. И. Литий в соляных озерах Кулундинской степи. Труды Химико-металлургического ин-та Зап.-Сиб. филиала АН СССР, сб. 1, 1951.
108. Власов Н. А., Филиппова Г. Р. О распределении бора в соляных озерах Юго-Восточного Забайкалья. В сб.: «Микроэлементы в почвах, водах и организмах Восточной Сибири и Дальнего Востока и их роль в жизни растений, животных и человека». Улан-Удэ, 1961.
109. Власюк П. А. Содержание подвижных форм микроэлементов цинка, бора, кобальта и меди в почвах Украинской ССР. В сб.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1956.
110. Вотинцев К. К. Биогенные элементы в грунтовых растворах озера Байкал. «Докл. АН СССР», 1950, т. 75, № 1.
111. Вотинцев К. К. Гидрохимия озера Байкал. М., Изд-во АН СССР, 1961.
112. Высоцанская В. П., Джангириянц Д. А., Колпаков В. В. Гидрохимические показатели нефтеносности отложений верхнего альба Эмбенского артезианского бассейна. Труды Ин-та геологии и геофизики АН КазССР, т. 1, 1963.
113. Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение. М., Медгиз, 1957.
114. Гецеу В. В. О содержании бора в золах нефтей из 17 скважин разных месторождений. «Геология нефти и газа», 1961, № 11.
115. Гедриц К. К. Учение о поглотительной способности почв. М., Сельхозиздат, 1933.
116. Гельфер Е. А. Гидрохимические факторы, определяющие различное содержание фтора в природных водах. Материалы XVII гидрохимического совещания (тезисы докладов). Новочеркасск, 1963.
117. Гinzбург И. И. Некоторые особенности геохимии лития. Труды Минералогического музея АН СССР, вып. 8, 1957.
118. Гinzбург И. И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков. М., Госгеолтехиздат, 1957.
119. Глаголева М. А. К вопросу о влиянии солености бассейна на накопление элементов в его осадках. «Докл. АН СССР», 1961, т. 136, № 2.
120. Глаголева М. А. Закономерности распределения элементов в современных осадках Черного моря. «Докл. АН СССР», 1961, т. 136, № 1.
121. Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах. В сб.: «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.
122. Головин Ф. И. Фтор в мацестинских водах. «Гидрохимические материалы», 1955, т. 23.
123. Гольдшмидт В. М. Геохимия. Сб. статей по геохимии редких элементов. М.—Л., ГОНТИ, 1938.
124. Гольдшмидт В. М. К геохимии бора. I. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л., ГОНТИ, 1938.
125. Гольдшмидт В. М. К геохимии щелочных элементов. I и II. Там же.
126. Гончарова И. А. Определение ионов брома и йода в природных водах. В сб.: «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд-во АН СССР, 1955.
127. Горшкова Т. И. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря. «Докл. АН СССР», 1957, т. 113, № 4.
128. Гуляева Л. А. Бор в грязевых вулканах. В сб.: «Результаты исследований грязевых вулканов Крымско-Кавказских геологических провинций». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939.
129. Гуляева Л. А. Распределение бора в водах Азербайджанских нефтяных месторождений и его корреляционное значение. «Докл. АН СССР», 1942, т. 35, № 1.
130. Гуляева Л. А. Содержание хлора в осадочных породах девона. «Докл. АН СССР», 1951, т. 30, № 6.
131. Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Галогены, ванадий, никель и медь в углях. «Геохимия», 1962, № 4.
132. Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Галогены в морских и пресноводных отложениях. «Геохимия», 1962, № 6.
133. Гуляева Л. А., Иткина Е. С. О миграции галогенов в осадочных породах. В сб.: «Химия земной коры», т. II. М., «Наука», 1964.
134. Гуляева Л. А. Йод в осадочных породах девона. «Докл. АН СССР», 1951, т. 80, № 5.
135. Гуляева Л. А. Некоторые современные направления геохимических исследований осадочных пород, связанные с геологией нефти. В сб.: «Геология каустобиолитов и их месторождения». М., Изд-во АН СССР, 1962.
136. Гуляева Л. А. Геохимия терригенных отложений девона Урала-Поволжья. «Докл. АН СССР», 1953, т. 90, № 5.
137. Гуляева Л. А. Распределение бора в современных органогенных осадках. «Докл. АН СССР», 1942, т. 37, № 1.
138. Гуляева Л. А. О содержании бора в современных морских илах. «Докл. АН СССР», 1948, т. 60, № 5.
139. Гуляева Л. А. Бор в нижнемеловых отложениях Зея-Бурейской впадины. В сб.: «Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах». М., «Наука», 1965.
140. Гуревич М. Г., Кравцов С. С. и др. Новые данные по содержанию некоторых микроэлементов в природных газах и водах Северного Кавказа. В сб.: «Вопросы геохимии», II, вып. 46, 1960.
141. Дальян И. Б., Сыдыков Ж. Иодобромные воды нижнетермских отложений Актюбинского Приуралья. В сб.: «Материалы по петрографии, геофизике и полезным ископаемым Казахстана», вып. 4. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1961.
142. Данилова В. В. Фтор в водах Хибинского района. «Докл. АН СССР», 1940, т. 26, № 3.
143. Данилова В. В. К содержанию фтора в породах. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 9, 1949.
144. Данилова В. В. Определение фтора в растениях. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 7, 1944.
145. Дарер Р. С., Мазурова А. Л., Мун А. И. Некоторые данные о формах нахождения брома, йода и бора в озерных осадках и почвах. «Изв. АН КазССР, серия хим. наук», 1966, вып. 4.
146. Дарер Р. С., Мун А. И. Вымораживание и испарение рапы озера Теке. «Изв. АН КазССР, серия техн. и хим. наук», 1963, вып. 3.
147. Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера СССР, их типы и географическое распределение. «Природа», 1938, № 11—12.
148. Дзенс-Литовский А. И. Йод и бром в рапе минеральных озер, в природных рассолах и нефтяных водах. «Докл. АН СССР», 1944, т. 65, № 1.
149. Дзенс-Литовский А. И. Методы комплексного исследования и разведки озерных соляных месторождений. Л., Госхимиздат, 1957.
150. Дзенс-Литовский А. И., Дзенс-Литовская Н. И. Каий в минеральных озерах. «Бюлл. Ин-та галургии», 1939, № 8.
151. Дзенс-Литовский А. И. и др. Чул-Адырское месторождение сульфата натрия. Труды ВНИИгалургии, вып. 44, 1964.

152. Дзенс-Литовский А. И., Смешанный И. К., Шурыгин В. А. Мирабилитовые наледи (шоры) Чуль-Адырского соляного месторождения. Труды ВНИИгальургии, вып. 35, 1959.
153. Драгомирова М. А. Определение малых количеств йода в почвах, растительных и животных организмах. В сб.: «Методы определения микроэлементов». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
154. Егорова Б. Н. Фтор в озерной рапе. «Бюлл. Ин-та галургии», 1940, № 5.
155. Ермоленко Н. Ф. Микроэлементы и коллоиды почв. Минск, Изд-во АН БССР, 1960.
156. Жаймина Р. Е., Балабанова Л. В., Мун А. И. О химическом составе хлор-кальциевых озер Центрального Казахстана. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1961, вып. 2 (20).
- 156а. Жаймина Р. Е., Мун А. И., Будеева К. П. Влияние солей на поглощение борат-ионов анионами АВ-17, ЭДЭ-10п. I. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1970, № 5.
157. Жижченко Б. П. Методы палеогеографических исследований. Л., Гостотехиздат, 1959.
158. Жирнова Н. Е. О сезонных колебаниях юда в речной воде эндемической зобной местности. «Вестн. АН КазССР», 1953, № 4.
159. Забродин Н. И., Нечаева А. А. и др. Содержание редких щелочных элементов в соляном сырье Советского Союза и перспективы их промышленного освоения. В сб.: «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, СО АН СССР, 1960.
160. Заяцлов И. Н. Фтор в почвенных водах Хибин. «Докл. АН СССР», 1940, т. 26, № 3.
161. Зайцева Е. Д. Биогенные элементы в грунтовых растворах донных осадков Берингова моря. «Докл. АН СССР», 1954, т. 98, № 6.
162. Залманзон Э. С. К познанию осадкообразования в озере Балхаш. «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1957, т. 26, вып. 4.
163. Здановский А. Б., Ляховская Е. И. Скорость растворения Индерских боратов. Труды ВНИИгальургии, вып. 36, 1959.
164. Зенин А. А. Колориметрический торий-ализариновый метод определения ионов фтора. В сб.: «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд-во АН СССР, 1955.
165. Зульфугарлы Д. И. Распространение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Баку, Изд-во Азерб. ун-та, 1960.
166. Зульфугарлы Д. И. К изучению микроэлементов нефтий месторождений Балаханы, Сабунчи, Раманы. «Докл. АН АзССР», 1947, т. 5, 397.
167. Зульфугарлы Д. И. Распространение элементов семейства железа в нефтях Азербайджана (некоторые итоги изучения геохимии нефти Азербайджана). Сообщение 1. «Азерб. хим. ж.», 1962, № 6.
168. Зульфугарлы Д. И. К вопросу исследования распространения микроэлементов в пластовых водах нефтяных месторождений. Труды Ин-та химии АН АзССР, т. 19, 1961.
169. Ибрагимова М. А. Физико-химическая характеристика воды рек бассейна оз. Балхаш. Автореферат канд. дисс. Алма-Ата, 1969.
170. Иванов А. М. Бор—постоянный микроэлемент золы нефтей, указывающий на ее органическое происхождение. «Азерб. нефт. х-во», 1947, № 6.
171. Иванов В. В. Гидротермы очагов современного вулканизма Камчатки и Курильских островов. М., Изд-во АН СССР, 1956.
172. Иванов Г. Исследование содержания фтора в питьевых и минеральных водоисточниках Благоевградского округа с учетом гигиенического значения фтора. Сб. трудов научно-исследовательского санитарно-гигиенического ин-та. София, 1959.
173. Иванов Д. Н. Распространение лития, рубидия и цезия в продуктах современного выветривания в почвах. В сб.: «Кора выветривания», вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1956.
174. Ивкин Н. М. О термальных сероводородных источниках в горах Чуль-Адыр. Труды Казахского научно-исследовательского ин-та минерального сырья, вып. 6, 1961.
175. Ивлев В. И. Материалы по изучению баланса вещества в озере. Баланс железа. Труды лимнологической станции в Косине, т. 21, 1937.
176. Идрисова Р. А., Мун А. И., Филиппова З. О., Кацанцева Н. М. Соосаждение Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} с гуминовыми кислотами почв, торфов и сапропелей. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.
177. Идрисова Р. А., Бектуров А. Б., Мун А. И. О содержании кобальта, никеля, меди и цинка в озерах и реках Центрального Казахстана. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1964.
178. Игнатов П. Г. Тениз-Кургальджинский озерный бассейн в Акмолинской области. «Изв. ИРГО», 1900, т. 23, вып. 4.
179. Ильинский В. П., Николаев А. В. Прииртышский соляной район. Л., Изд-во АН СССР, 1931.
180. Иткина Е. С. Медь в осадочных породах каменноугольных отложений нефтеносных районов Урало-Поволжья. «Докл. АН СССР», 1948, т. 62, № 3.
181. Иткина Е. С. Распределение меди в водах нефтяных месторождений. «Докл. АН СССР», 1942, т. 35, № 5.
182. Иткина Е. С. Распространение меди в осадочных породах нефтяных районов Азербайджана. «Докл. АН СССР», 1946, т. 51, № 1.
183. Иткина Е. С. Распространение калия в водах грязевых вулканов и нефтяных месторождений Кавказа. В сб.: «Результаты исследования грязевых вулканов Крымско-Кавказской геологической провинции». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939.
184. Иткина Е. С. Геохимия фтора в осадочных городах. В сб.: «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1963.
185. Иткина Е. С., Лыганова В. Н. Геохимия йода и брома в отложениях угленосного горизонта, доминика и Баблийской свиты некоторых нефтеносных площадей Башкирии. В сб.: «Геохимия нефти и нефтяных месторождений». М., Изд-во АН СССР, 1962.
186. Иткина Е. С. Йод и бром в палеозойских отложениях некоторых нефтеносных районов Второго Баку. Труды Ин-та нефти АН СССР, т. 9, 1958.
187. Иткина Е. С. Распространение йода и брома в отложениях угленосного горизонта Саратовского Поволжья. «Докл. АН СССР», 1955, т. 101, № 3.
188. Казаков А. В. Фтор-апатитовая система равновесий в условиях образования осадочных пород. Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 114, № 50, 1950.
189. Казаков А. В., Соколов Е. И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система). Там же.
190. Казаков Е. И. Генезис и химическая природа пресноводных сапропелей. Труды Ин-та горючих ископаемых, т. 2, 1950.
191. Казмина Т. И., Зибрева Т. П. Иловые воды некоторых современных осадков. «Геохимический сборник», 1961, № 7.
192. Калинин С. К., Постохов Е. В. Спектрографическая характеристика вод соляных озер Казахстана. «Вестн. АН КазССР», 1950, № 4(61).

193. Калинин С. К., Джумабаев А. Д. Физико-химическая рекогносцировка в Тениз-Кургальджинском бассейне. Труды Казахской базы АН СССР, вып. 3, 1936.
194. Кан А. Г., Палей П. Н., Сабо Г. П. Грязевой раствор и его применение. «Вопросы курортологии», 1941, № 3—4.
195. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1962.
196. Карцев А. А. Палеогеохимическое исследование майкопских отложений Грузии. Труды Мос. нефт. ин-та, вып. 13, 1953.
197. Катченков С. М. О нахождении бора в золах нефтей. «Докл. АН СССР», 1949, т. 65, № 5.
198. Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959.
199. Катченков С. М. К характеристике условий осадконакопления по рассеянным химическим элементам. Труды ВНИИГРИ, вып. 174, 1961.
200. Каширцева М. Ф. Экспериментальные данные по сорбции меди различными минеральными и органическими сорбентами. «Советская геология», 1959, № 5.
201. Кашкаров О. Д., Карпук И. Д., Тычина Ф. И. Озеро Тениз. Труды ВНИИГалургии, вып. 23, 1952.
202. Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы. М., Изд-во АН СССР, 1958.
203. Кейт М. Л., Дегенс Э. Т. Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. В сб.: «Геохимические исследования». М., ИЛ, 1961.
204. Книпович Е. В. Гидрология морей и солоноватых вод (в применении к промысловому делу). М., Пищепромиздат, 1938.
205. Козин А. Н. О геохимии брома и йода пластовых вод Куйбышевского Поволжья. «Геология нефти и газа», 1960, № 2.
206. Коновалов Г. С. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР. «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, № 4.
207. Коновалов Г. С., Огурцова О. С. Фтор в речных водах. «Гидрохимические материалы», 1959, т. 29.
208. Колесникова Т. Х. Бром, йод, медь и цинк в речных водах Советского Союза. Автореферат канд. дисс. Новочеркаск, 1966.
209. Коновалов Г. С. Методы определения бора в природных водах. В сб.: «Современные методы химического анализа природной воды». М., Изд-во АН СССР, 1955.
210. Коновалов Г. С., Огурцова О. С. О содержании бора в прудах. «Гидрохимические материалы», 1959, т. 28.
211. Князева Л. М. Осадкообразование в озерах влажной зоны СССР. Южный Байкал. В сб.: «Образование осадков в современных водоемах». М., Изд-во АН СССР, 1954.
212. Корренс К. У. Геохимия галогенов. В сб.: «Физика и химия земли». М., ИЛ, 1958.
213. Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1947, № 2.
214. Косыгин А. И. Условия необычно высокого содержания йода и брома в природных рассолах. «Природа», 1935, № 1.
215. Крайнов С. Р., Королькова М. Х. О закономерностях распределения некоторых микроэлементов в углекислых водах Армении. «Изв. АН АрмССР. Геол. и геогр. науки», 1962, № 1.
216. Крайнов С. Р., Петрова Н. Г. Микроэлементы минеральных вод Памира. «Геохимия», 1962, № 4.
217. Крайнов С. Р., Королькова М. Х. Распространение лигнистых в подземных минеральных водах. «Бюлл. научно-техн. информации Министерства геологии и охраны недр СССР», 1960, № 4(28).
218. Крайнов С. Р., Королькова М. Х. Основные принципы использования рудных элементов углекислых вод при геохимических поисках рудных месторождений (на примере центральной части Малого Кавказа). «Геохимия», 1962, № 5.
219. Красинцева В. В. Геохимические условия образования Псекупских йодных вод. В сб.: «Вопросы изучения курортных ресурсов СССР». М., Медгиз, 1955.
220. Красинцева В. В., Борщевский Г. А. и др. О значении изучения поровых растворов для выяснения процессов формирования подземных вод Западно-Туркменского артезианского бассейна. В сб.: «Геохимия подземных вод некоторых районов Туркмении и Узбекистана». М., Изд-во АН СССР, 1963.
221. Красинцева В. В. О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород. В сб.: «Проблемы гидрогеологии». М., Изд-во АН СССР, 1960.
222. Красинцева В. В., Шишкова О. В. К вопросу о распределении бора в морских осадках. «Докл. АН СССР», 1959, т. 128, № 4.
223. Кравченко П. И. Озера нижнего течения реки Нуры. Автореферат канд. дисс. М., 1962.
224. Краускопф К. В. Осадочные месторождения редких металлов. В сб.: «Проблемы рудных месторождений». М.—Л., ИЛ, 1959.
225. Крепкогорский Л. Н. Фтор в поверхностных водах Казахстана. «Гидрохимические материалы», 1960, т. 30.
226. Крепкогорский Л. Н., Богусевич Л. Н. Фтор в природных водах Казахстана. «Гидрохимические материалы», 1953, т. 21.
227. Кроль И. Я. Новые данные о химическом составе иловых отложений озера Севан. Труды лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР, т. 45, 1962.
228. Крылова Л. П., Скопинцев Б. А. Содержание органического углерода в водах рек и озер Подмосковья и крупных рек Советского Союза. «Гидрохимические материалы», 1959, т. 28.
229. Крюков П. А. Некоторые вопросы исследования горных растворов. В сб.: «Химия земной коры», т. 2. М., «Наука», 1964.
230. Крюков П. А. Почвенные, иловые и горные растворы. Автoreферат докт. дисс. М., 1964.
231. Крюков П. А., Комарова Н. А. Исследование растворов почв, илов и горных пород. Доклады VI международного конгресса почвоведов. Химия почв. М., Изд-во АН СССР, 1956.
232. Кузнецова А. М., Максимович Г. А. О закономерностях накопления бром-иона в подземных рассолах. «Докл. АН СССР», 1961, т. 138, № 5.
233. Кузнецова Д. И. Содержание бора в рассолах озер Западного Казахстана. «Ж. прикл. хим.», 1940, т. 13, 1332.
234. Кузнецова С. И., Сперанская Т. А., Коншин В. Д. Состав органического вещества иловых отложений различных озер. Труды лимнологической станции в Косине, т. 22, 1939.
235. Куриakov Н. С., Кузнецова Н. Г., Дзенс-Литовский А. И. Геологические условия и физико-химическая характеристика соляных озер Крыма. В сб.: «Соляные озера Крыма». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936.
236. Кухаренко Т. А. Реакции гумусовых кислот с солями тяжелых металлов. «Ж. прикл. хим.», 1946, т. 19, 187.
237. Лазаренко А. А. Распределение малых элементов в осадках Днепра, Припяти, Десны и Оки. «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 5.
238. Ларина Н. Г., Касаткин В. И. Ионный обмен и строение гуминовых кислот. «Почвоведение», 1957, № 9.
239. Лебедев В. И. О причинах отсутствия калийных солей среди галогенных осадков континентальных озер. Труды ВНИИГалургии, т. 35, 1959.

240. Лебедев В. И. О некоторых факторах, определяющих миграцию щелочных и щелочноземельных элементов в зоне гипергенеза. «Геохимия», 1957, № 6.
241. Лепешков И. Н. О бороносности соляных отложений южного бассейна Пермского моря и соляных озер Прикаспийской низменности. «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, № 9.
242. Лепешков И. Н., Шпикельман А. И. О распределении бора в жидкой и твердой фазах рассолов Индера при изотермическом испарении. «Докл. АН СССР», 1939, т. 24, № 7.
243. Лепешков И. Н. Калийные соли Волга-Эмбы и Прикарпатья. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1946.
244. Лосицкая И. Ф. К вопросу об определении солености бассейнов осадкообразования по содержанию в осадках хлора. Труды Ин-та геологии и разработки горных ископаемых АН СССР, т. 1, 1960.
245. Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Минск, Изд-во АН БССР, 1963.
246. Лукашев К. И., Маркова А. П., Замяткина А. А. Микроэлементы в различных генетических типах вод Белоруссии. Труды Ин-та геологических наук АН БССР, вып. 3, 1961.
247. Линдтроп М. Т., Толмачев Ю. М. Спектральный анализ минеральных вод. «Докл. АН СССР», 1936, т. 3(12), № 7(102).
248. Левченко В. М. К вопросу о сodoобразовании в подземных водах. «Гидрохимические материалы», 1961, т. 31.
249. Мазанов Д. Д., Салаев С. Г. Некоторые особенности поведения бора в водах нефтяных месторождений продуктивной толщи. «Азерб. нефт. х-во», 1959, № 10.
250. Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П. Распределение меди в торфах и торфяных почвах Белорусской ССР. «Геохимия», 1960, № 6.
251. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
252. Макатова И. Н., Мун А. И. О влиянии природы гидроокисей металлов на соосаждение малых количеств меди. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1969, № 6.
253. Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П. Связывание меди различными формами природных органических соединений. «Почвоведение», 1958, № 6.
254. Макиевская В. В. Железо в морских и иловых водах Черного моря. Химия моря. Труды океанографической комиссии АН СССР, т. 10, вып. 2, 1960.
255. Максимова С. Н. Органические галоидные соединения и их возможная роль в генезисе природных битумов. Труды Ин-та горючих ископаемых АН СССР, вып. 1, 1939.
256. Макаров С. З. Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1935.
257. Малюга Д. П. Полярографическое определение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта в породах, почвах, природных водах и организмах. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. 2, 1953.
258. Малюга Д. П. К геохимии рассеянного никеля. 1. Распространение никеля в организмах и биосфере. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 5, 1939.
259. Малюга Д. П. Распространение кобальта в земной коре. В сб.: «Микроэлементы в жизни растений и животных». М., Изд-во АН СССР, 1952.
260. Малюга Д. П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 8, 1946.
261. Малюга Д. П. К содержанию меди, никеля, кобальта и других элементов семейства железа в природных водах. «Докл. АН СССР», 1945, т. 48, № 2.
262. Малюга Д. П. К вопросу о содержании кобальта, никеля и меди и других элементов семейства железа в осадках Черного моря. «Докл. АН СССР», 1949, т. 67, № 6.
263. Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963.
264. Мелешко Е. П., Понизовский А. М. К вопросу геохимии брома Перекопских соляных озер. В сб.: «Работы по химии членов Крымского отделения Всесоюзного хим. об-ва им. Менделеева». Симферополь, 1961.
265. Мехтиев Ш. Ф. О некоторых закономерностях в распределении йода и брома в водах стратиграфических элементов Кавказа. «Уч. записки Азерб. ун-та, геолого-геогр. серия», 1959, № 3.
266. Миропольский Л. М. О распространении никеля и меди в каустобиолитах Татарской ССР. «Докл. АН СССР», 1942, т. 35, № 5.
267. Миропольский Л. М. О флюорите и флюоритсодержащих породах в пермских и верхнекаменноугольных отложениях Татарии и Чувашии. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1941, № 2.
268. Моисеев С. В. Фтор в питьевой воде и его санитарное значение. Л., НИИПК, 1937.
269. Морачевский Ю. В., Шинусова Л. Г. О соосаждении молибдена с гидроокисями металлов. «Уч. записки ЛГУ», 1960, № 297.
270. Морачевский Ю. В., Новиков А. И. Соосаждение некоторых элементов при малой их концентрации с гидроокисями металлов. Труды комиссии по аналитической химии, т. IX (ХII), 1958.
271. Морозов Н. П. Геохимия лития и рубидия в море. Автореферат канд. дисс. М., 1969.
272. Микей Н. И. Содержание фтора в атмосферных осадках и поверхностных водах различного происхождения. Труды Гос. гидрогеол. ин-та, вып. 102, 1963.
273. Мощкина И. А., Гордеева Г. И. К вопросу геохимии бора и лития в соляных озерах Кулундинской степи. «Изв. СО АН СССР, серия хим. науки», 1964, вып. 1.
274. Мун А. И., Дарер Р. С., Жайминина Р. Е., Желудкова Г. В. О соосаждении бора с гидроокисью железа. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1967, № 3.
275. Мун А. И., Базилевич З. А. Некоторые особенности распределения йода в озерных иловых отложениях. «Геохимия», 1964, № 5.
276. Мун А. И., Мазурова А. Л., Морозов Н. М. Распространение микроэлементов в термальных и холодных источниках Казахстана. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1964.
277. Мун А. И., Базилевич З. А. К распределению брома в иловых отложениях континентальных водоемов. «Геохимия», 1962, № 2.
278. Мун А. И., Базилевич З. А., Бектуров А. Б. К вопросу геохимии брома в озерах Центрального Казахстана. «Вестн. АН КазССР», 1960, № 7.
279. Мун А. И. Особенности распределения главнейших ионов в иловых растворах озер. «Гидрохимические материалы», 1969, т. 51.
280. Мун А. И., Бектуров А. Б., Мазурова А. Л. О поведении брома в осадочном процессе. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1966, вып. 3.
281. Мун А. И. О некоторых геохимических показателях условий осадконакопления в водоемах прошлого. В сб.: «Вопросы теоретической и прикладной химии моря». М., «Наука», 1971.

282. Мун А. И., Жаймина Р. Е., Бектуров А. Б. К геохимии бора в природных водах Казахстана. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1964.
283. Мун А. И., Дарер Р. С. Сезонные изменения солевого состава рапы из Теке. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1960, вып. 1(17).
284. Мун А. И., Жаймина Р. Е. Распределение бора в современных озерных осадках. «Геохимия», 1962, № 11.
285. Мун А. И., Базилевич З. А., Бектуров А. Б. К геохимии фтора в природных водах. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.
286. Мун А. И., Вильцинг Ю. Э. О распределении лития в озерных иловых отложениях. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1965, вып. 2.
287. Мун А. И., Идрисова Р. А., Бектуров А. Б. Распределение кобальта, никеля, меди и цинка в озерных осадках. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1964, вып. 3.
288. Мун А. И., Бектуров А. Б. Химический состав солей и гидрохимический режим соляных источников месторождений Чуль-Адыр. В сб.: «Физико-химические и технологические исследования химического сырья Казахстана». Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1957.
289. Мун А. И., Бектуров А. Б. Физико-химическое изучение соляных источников месторождения Чуль-Адыр. Сообщение II. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1956, вып. 10.
290. Мун А. И., Бектуров А. Б. О гидрохимическом режиме озера Тенгиз. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1960, вып. 1 (17).
291. Мун А. И., Мазурова А. Л., Бектуров А. Б. Влияние различных факторов на соосаждение йода и брома с гидроокисями металлов. В сб.: «Химия и технология минеральных удобрений и природных солей». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1969.
292. Мун А. И., Базилевич З. А. Йод в поверхностных рассоловах и водах Центрального Казахстана. «Геохимия», 1963, № 5.
293. Мун А. И., Тонконогая Л. А. Литий в озерах Центрального Казахстана. «Геохимия», 1962, № 7.
294. Мун А. И., Морозов Н. П., Бектуров А. Б. Некоторые данные о содержании калия в поверхностных водах Казахстана. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1962, вып. 2 (22).
295. Мун А. И., Бектуров А. Б. К гидрохимии тенизов Северного Казахстана. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1958, вып. 1 (3).
296. Мун А. И., Идрисова Р. А., Бектуров А. Б. О формах нахождения некоторых микроэлементов в озерных осадках. «Вестн. АН КазССР», 1964, № 8.
297. Мун А. И., Идрисова Р. А., Бектуров А. Б. О сорбции кобальта, никеля, меди и цинка гуминовыми кислотами сапропелей. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1966, вып. 1.
298. Мун А. И., Жаймина Р. Е., Бектуров А. Б. О поведении бора в озерных илах. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1965, вып. 4.
299. Мун А. И., Базилевич З. А., Будеева К. П. О геохимическом поведении фтора в донных отложениях континентальных водоемов. «Геохимия», 1966, № 7.
300. Мун А. И., Вильцинг Ю. Э., Довличин Т. Х. К вопросу о поведении редких и щелочных элементов в современных осадках. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 2.
301. Мун А. И. Геохимия брома и йода в озерных осадках. В сб.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине», т. I. Улан-Удэ, Бурят. книжн. изд-во, 1966.
302. Мун А. И., Вильцинг Ю. Э. Некоторые особенности миграции лития в природных водах. В сб.: «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1967.
303. Мун А. И., Идрисова Р. А. К вопросу распределения кобальта и меди, цинка и никеля в водах и осадках водоемов. В сб.: «Минеральные удобрения и природные соли Казахстана». Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1967.
304. Мун А. И. Закономерности распределения микроэлементов в водах и донных отложениях озер Казахстана. Автореферат докт. дисс. Алма-Ата, 1967.
305. Мун А. И. Геохимическое поведение макро- и микрокомпонентов в жидкой фазе иловых отложений озер. Материалы XXII гидрохимического совещания. Новочеркасск, 1968.
- 305а. Мун А. И., Родионова М. А., Косенко Г. П. Некоторые данные по соосаждению борат-ионов с амфотерными гидроокисями. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1971, № 1.
306. Муравлев Г. Г. Географический анализ современного состояния малых озер зоны недостаточного увлажнения и их хозяйственное значение. Автореферат докт. дисс. Л., 1969.
307. Назаренко В. А. Содержание ванадия, бериллия и бора в залах некоторых каменных углей. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 4, 1937.
308. Николаев В. И. О влиянии грязевого комплекса на состав озерной рапы. «Ж. прикл. хим.», 1931, т. 4, 627.
309. Николаев В. И., Соловьев А. М., Фришмут М. А. Поглощение бромного аниона глинистыми илами. «Изв. СФХА», 1936, т. 9.
310. Николаев В. И., Сегель Н. М. Сезонные колебания концентрации калия, брома и борной кислоты в соляных озерах дельты р. Волги. «Гидрохимические материалы», 1947, т. 13.
311. Николаев А. В. К вопросу о речном сульфатном накоплении. Труды Казахской базы АН СССР, вып. 3, 1936.
312. Николаев А. В. Калий в природных водах и механизм диффузионного рассеяния элементов. «Изв. СФХА», 1949, т. 17.
313. Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л., Изд-во АН КазССР, 1947.
314. Николаева Т. А. Очаг эндемического флюорита. «Гигиена и санитария», 1949, № 7.
315. Никольская Ю. П. Процессы сodoобразования в озерах и водах Кулундинской степи. Новосибирск, СО АН СССР, 1961.
316. Никольский Б. П., Матерова Е. А., Валяшко М. Г. и др. Ионообменный метод извлечения бора из природных вод и других растворов. В сб.: «Современные методы анализа». М., «Наука», 1965.
317. Новохатская М. И., Балкашева Л. У. Некоторые данные по вопросу влияния солености на микроорганизмы, обитающие в озере Балхаш-сор. В сб.: «Физиология и экология микроорганизмов». Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1961.
318. Новохатский И. П., Калинин С. К. О содержании фтора в некоторых природных водах Казахстана по данным спектрального анализа. «Докл. АН СССР», 1953, т. 93, № 2.
319. Новохатский И. П., Калинин С. К. О содержании марганца в рудничных водах. «Докл. АН СССР», 1940, т. 26, № 7.
320. Новохатский И. П., Калинин С. К. Молибден в минеральных рудничных и поверхностных водах. «Докл. АН СССР», 1939, т. 24, № 3.
321. Никонов А. А. К вопросу о характере накопления меди в пермских отложениях. В сб.: «Проблемы советской геологии», т. 7, № 2, 1937.
322. Нечаева А. А. Определение содержания редких щелочных элементов в соляных озерах и природных солях и возможные пути их извлечения. Автореферат канд. дисс. Л., 1955.

323. Оборин А. А., Залкинд И. З. К геохимии бора в гипогенных процессах. «Геохимия», 1964, № 2.
324. Овчинников А. М. К вопросу о «ювенильных юдах». В сб.: «Вопросы петрографии и минералогии». М., Изд-во АН СССР, 1953.
325. Овчинников Н. В. Закономерности изменения химического состава подземных вод Азово-Кубанского прогиба и распределение в них йода и брома. «Изв. вузов. Геология и разведка», 1960, № 1.
326. Орлов Д. С., Нестеренко Н. В. Образование гуматов кобальта, никеля, меди и цинка. «Научные доклады высшей школы. Биол. науки», 1960, № 3.
327. Островумов Э. А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря. Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7, 1953.
328. Павлова Р. П. О содержании бора в водах подкирмакинской свиты Апперонской нефтеносной области. «Докл. АН АзССР», 1957, № 10.
329. Палей П. Н. О генезисе глубинных рассолов. Труды лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР, т. 3, 1948.
330. Пейве Я. В. Содержание доступных растениям форм микроэлементов в почвах СССР. В сб.: «Микроэлементы в растениеводстве». Рига, Изд-во АН ЛатвССР, 1959.
331. Пейве Я. В. Бор и молибден в почвах Латвии. «Почвоведение», 1960, № 9.
332. Пейве Я. В. Биохимия почв. М., Сельхозгиз, 1961.
333. Пейве Я. В., Иванова Н. Н., Карелина Л. В. Бор в почвах Латвийской ССР. «Изв. АН СССР, серия хим.», 1959, № 1.
334. Пейве Я. В., Иванова Н. И. Содержание цинка в почвах Латвийской ССР. В сб.: «Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине». М., 1961.
335. Пельш А. Д. Минерализация в донных отложениях как гидрохимический и гидрологический фактор. «Природа», 1935, № 3.
336. Пельш А. Д. О неоднородности жидкой фазы ила (гидрохимическая роль микроорганизмов). «Уч. записки ЛГУ, серия биол. наук», 1939, вып. 8.
337. Первольф Ю. В. Илы и условия их образования в соляных озерах Крыма. Труды лаборатории озероведения АН СССР, т. 2, 1953.
338. Перельман А. И., Батулин С. Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания. В сб.: «Кора выветривания», вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1962.
339. Перельман А. И., Сауков А. А. Геохимические основы поисков рудных месторождений. В сб.: «Геохимические поиски рудных месторождений». М., Госгеолтехиздат, 1957.
340. Петрова Ю. Н. О природе гуминовых кислот в связи с нахождением их в органическом веществе осадочных пород. Труды ВНИГРИ, вып. 212, 1963.
341. Плотников Н. И., Сыроватко М. В., Щеголов Д. И. Подземные воды рудных месторождений. М., Металлургиздат, 1957.
342. Подельков Е. Я. Бор в верхнемезозойских битуминозных отложениях Баргойской и Ононской впадин Забайкалья. В сб.: «Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах». М., Изд-во АН СССР, 1965.
343. Полякова М. Н. К вопросу о геохимии йода подземных вод степного Крыма. «Геохимия», 1956, № 4.
344. Полянов Б. Б. Кора выветривания, ч. 7. Л., Изд-во АН СССР, 1934.
345. Поляков В. А., Пантелеев А. И., Воробьева И. Н. Исследование роли сорбции в процессе миграции микроэлементов подземных вод в связи с развитием гидрохимического метода поисков рудных месторождений. Материалы XVII гидрохимического совещания (тезисы докладов). Новочеркасск, 1963.
346. Поляков В. А., Воробьева И. Н. О влиянии некоторых физико-химических факторов на сорбцию микроколичеств меди и цинка осадком гидрата оксида железа. В сб.: «Вопросы геохимии подземных вод». М., 1962.
347. Понизовский А. М. К вопросу о геохимии брома Азовско-Черноморского бассейна. Труды Крымского филиала АН СССР, т. 1. Симферополь, Крымиздат, 1953.
348. Понизовский А. М., Мелешко Е. П. К вопросу о геохимии бора соляных водоемов Крыма. «Геохимия», 1957, № 7.
349. Пийп Б. И. Термальные ключи Камчатки. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
350. Полосков Е. В. Очерки по гидрохимии подземных вод центральных районов Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1960.
351. Полосков Е. В. Соляные озера Тениз-Кургальджинского бассейна. «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1949, вып. 10.
352. Полосков Е. В. Соляные озера Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1955.
353. Полосков Е. В. Хлор-кальциевые озера Центрального Казахстана. «Докл. АН СССР», 1949, т. 46, № 3.
354. Полосков Е. В. Термальные источники Восточного Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1947.
355. Полосков Е. В. Тенизы Северного Казахстана. «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1949, вып. 10.
356. Полосков Е. В. О промышленном значении тенизов Северного Казахстана. «Вестн. АН КазССР», 1947, № 5.
357. Полосков Е. В., Калягин С. К. Спектрографическая характеристика термальных и холодных источников и горных рек Восточного Казахстана. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1943, № 6.
358. Пушкина З. В. Содержание хлора и соленость поровых растворов четвертичных и верхнеплиоценовых отложений Южного Каспия. «Докл. АН СССР», 1963, т. 148, № 2.
359. Прянишников Д. Н. Органическое вещество почвы. Избр. соч., т. 3. М., Сельхозгиз, 1952.
360. Пустовалов Л. В. Ратовки Верхнего Поволжья. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1937.
361. Равич М. И., Шур П. Д. О водных вытяжках ила соляных озер. Труды Крымского научно-исслед. ин-та, т. 2, вып. 1, 1928.
362. Равич М. И. Поглотительная способность озерных илов. В сб.: «Соляные озера Крыма». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936.
363. Родионова К. Ф. Изучение органического вещества, расщепленного в осадочных породах. В сб.: «Методы изучения осадочных пород», т. 2. М., Госгеолтехиздат, 1957.
364. Резников А. А., Муликовская Е. П. Анализ природных вод и рассолов. В сб.: «Анализ минерального сырья». Л., Госхимиздат, 1959.
365. Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель, т. 1, 3, 4. Л., Гидрометеоиздат, 1958.
366. Розен Б. Я. О накоплении и распределении йода и брома в соляных озерах и нефтяных водах. «Геохимия», 1953, № 6.
367. Розен Б. Я. Адсорбция йода и брома из водных растворов на минеральных адсорбентах. «Докл. АН СССР», 1951, т. 81, № 2.
368. Ронов А. Б., Горшкова К. В., Корзина Г. А., Ратинский В. М. Йод в девонских осадочных породах Туймазинского нефтеносного района. «Докл. АН СССР», 1955, т. 105, 312.
369. Ронов А. Б., Малюга Д. П., Макарова А. И. Распределение малых количеств никеля, кобальта и меди в глинах Русской платформы. «Докл. АН СССР», 1955, т. 105, № 1.
370. Рубенчик Л. И. Сульфатредуцирующие бактерии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.

371. Рыбин Н. Г. Озера Казахстана. В сб.: «Очерки по физической географии Казахстана». Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1952.
372. Рыбин Н. Г., Юнусов Г. Р. Реки Казахстана. Там же.
373. Рза-Заде П. Ф. Физико-химическое исследование борсодержащих систем и разработка процесса получения борных соединений из водных растворов. Автореферат докт. дисс. Баку, 1965.
374. Самойлов Я. В. Биолиты. Л., Изд-во научно-техн. упр. ВСНХ, 1929.
375. Самойлов Я. В. К минералогии фосфоритовых месторождений. Труды комиссии по исследованию фосфоритов, т. 2, вып. 2. М., 1910.
376. Сауков А. А. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях. В сб.: «Вопросы геохимии», вып. 46, 1960.
377. Сапожников Д. Г. Современные осадки и геология озера Балхаш. Труды Ин-та геолог. наук АН СССР, вып. 132, № 53, 1951.
378. Сала и А. Роль гумусовых кислот в геохимии урана и их возможная роль в геохимии других катионов. В сб.: «Химия земной коры», т. 2. М., «Наука», 1964.
379. Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 8, 1946.
380. Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. IV. Бром в пресных водах, почвах и торфах. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 7, 1944.
381. Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 5, 1939.
382. Селиванов Л. С. Хлор и бром в массивных кристаллических породах. «Докл. АН СССР», 1940, т. 28, № 9.
383. Селиванов Л. С., Воловикова К. П. О составе илов и иловых вод реки Клязьмы. «Записки Болшевской биологической станции», вып. 11, 1939.
384. Семенович Н. И. Исследование химического обмена между дном и водной массой озера. В сб.: «Озера центральной части Каельского перешейка. Лимнология и методика исследований», т. II. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960.
385. Скопинцев Б. А., Михайлова Л. А. Йод в воде Белого моря. Труды Гос. океанолог. ин-та, вып. 3, 1933.
386. Скробов А. А. Гидрогеологические условия Индерского соленного поднятия. В сб.: «Сульфатные месторождения СССР и борнокалийные соли Индера». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
387. Снегирева Н. Е., Беремжанов Б. А. Химическая характеристика озер и рек Алакольской впадины. В сб.: «Химия и химическая технология», т. 2. Алма-Ата, КазГУ, 1964.
388. Снегирева Н. Б. Химия поверхностных вод Сасык-Алакольского бассейна. Автореферат канд. дисс. Алма-Ата, 1970.
389. Спиро Н. С., Грамберг И. С., Вовк Ц. Л. Состав поглощенных оснований глинистых пород и его связь с фациальными условиями осадкообразования. «Докл. АН СССР», 1955, т. 105, № 4.
390. Спиро Н. С., Грамберг И. С. Восстановление гидрохимических условий древних морских водоемов по геохимическим показателям. В сб.: «Методы палеогеографических исследований», М., «Недра», 1964.
391. Сперанская Г. А. К вопросу о химическом составе органического вещества лечебных грязей. «Гидрохимические материалы», 1950, т. 17.
392. Спирягина А. И. Определение растворимости боратов в воде. В сб.: «Исследование физико-химических свойств солей и соляных растворов», вып. 2. Л.—М., Госхимиздат, 1953.
393. Справочник по водным ресурсам СССР, т. 13. Северный Казахстан. Л., Изд-во гос. гидролог. ин-та, 1933.
394. Старикова Н. Д. Органическое вещество в грунтовых растворах и распределение его в толще морских и океанических осадков. «Докл. АН СССР», 1961, т. 140, № 6.
395. Старикова Н. Д. Органическое вещество жидкой фазы осадков северо-западной части Тихого океана. В сб.: «Проблемы химии моря», т. 35. М.—Л., «Наука», 1959.
396. Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1953, № 5.
397. Страхов Н. М. К геохимии фосфора, ванадия и меди в морских битуминозных породах. Труды Мос. геолог.-развед. ин-та им. Орджоникидзе, т. 7, 1937.
398. Страхов Н. М. Химическое изучение осадочных пород в генетических и корреляционных целях. В сб.: «Методы изучения осадочных пород», т. 2. М., Госгеолтехиздат, 1957.
399. Страхов Н. М. О значении современных озерных и лагунных водоемов для познания процессов осадкообразования. «Изв. АН СССР», 1945, № 1.
400. Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголова М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. М., Изд-во АН СССР, 1959.
401. Страхов Н. М. и др. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
402. Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. М.—Л., Гостоптехиздат, 1946.
403. Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М.—Л., Гостоптехиздат, 1948.
404. Стасюк М. Ф., Супрычев В. Д., Хитрая М. С. Минералогия, геохимия и условия формирования донных отложений Сиваша. Киев, «Наукова думка», 1964.
405. Сурков В. Н., Кравцов С. С. Содержание лития в минеральных водах района КМВ и его роль в выяснении генезиса вод. «Уч. записки научно-исслед. бальнеологического ин-та на КМВ», 1959, 2(30).
406. Сыдыков Ж. Гидрохимические поиски полезных ископаемых в Западном Казахстане. «Вестн. АН КазССР», 1961, № 5.
407. Сысков К. И. Об адсорбции гуминовыми кислотами гидрокиси бария. «Химия твердого топлива», 1936, № 6.
408. Тагеева Н. В. Фтор и бор в природных водах и их связь с нефтяными месторождениями. «Докл. АН СССР», 1942, т. 34, № 1.
409. Тагеева Н. В. Геохимия бора и фтора. «Природа», 1943, № 6.
410. Тагеева Н. В. О геохимии глинистых осадков Каспийского моря. «Докл. АН СССР», 1958, т. 121, № 6.
411. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1962.
412. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд-во АН СССР, 1962.
413. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М., Корунова В. В. Вода при диагенезе морских осадков (на примере северных морей). В сб.: «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
414. Тагеева Н. В., Цейтлин С. Г., Морозов А. И. О содержании бора в природных водах. «Докл. АН СССР», 1934, т. 3, № 5.
415. Тажибаев Л. Е. Водоемы Казахстана. Алма-Ата, КазГиз, 1952.
416. Тамразян Г. П. О распределении бора в продуктивной толще Альшеронской области. «Геохимия», 1957, № 8.

417. Тарасов М. Н. Гидрохимия озера Балхаш. М., Изд-во АН СССР, 1961.
418. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961.
419. Титлянова А. А. О поведении цезия и рубидия в почвах. «Почвоведение», 1962, № 3.
420. Толстухин О. Н. О содержании бора в водах минеральных источников Камчатки и Курильских островов. Сборник статей по вопросам гидрогеологии и инженерной геологии. М., изд. МГУ, 1962.
421. Теодорович Г. И. Восстановление гидрохимических условий древних морских водоемов по литологическим и геохимическим признакам. В сб.: «Методы палеогеографических исследований». М., «Недра», 1964.
422. Успенский А. П. О химическом составе воды некоторых соляных озер Омского района. «Изв. ИФХА», 1933, т. 6.
423. Фейгельсон И. Б., Валяшко М. Г., Бергман А. Г. О распространении бора в соляных озерах Арабо-Каспийского района. «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, № 5.
424. Фейгельсон И. Б., Кожевникова А. А. О боре в рассолах озер полуострова Маньышлак. «Бюлл. Ин-та галургии», 1938, № 7.
425. Фейгельсон И. Б., Кожевникова А. А. К гидрохимии соляных озер Урало-Эмбенского района и полуострова Маньышлак. «Разведка недр», 1937, № 2.
426. Ферсман А. Е. Бор. Избр. труды, т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1959.
427. Ферсман А. Е. Йод. Там же, стр. 262.
428. Федотов А. П. Содержание йода в водных источниках ряда районов Алма-Атинской области в связи с этиологией эндемического зоба. Сборник работ по эндемическому зобу, вып. 1. Алма-Ата, 1940.
429. Филонец П. П., Омаров Т. Р. Озера Карагандинской области. Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1968.
430. Хаберланд Х. Значение рассеянных элементов в геохимических исследованиях. В сб.: «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». М., ИЛ, 1952.
431. Хацкевич Н. И., Мангасарова А. Г. Малые элементы в пластовых водах нефтеносных свит Азербайджана. Труды Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, вып. 4. Баку, Азнефтеиздат, 1956.
432. Хитаров Н. И. О некоторых гидротермальных экспериментах. В сб.: «Вопросы петрографии и минералогии», т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1953.
433. Цейтлин С. Г. Содержание бора в нефтяных водах. «Докл. АН СССР», 1936, т. 1 (Х), № 3 (80).
434. Цыганов А. В., Мун А. И. О содержании тяжелых металлов в илах некоторых озер Центрального Казахстана. «Изв. АН КазССР, серия хим.», 1959, вып. 2(16).
435. Черкинский С. Н., Заславский Е. М. и др. Содержание фтора в источниках водоснабжения РСФСР. «Гидрохимические материалы», 1921, т. 21.
436. Чирков С. К. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Труды Уральского филиала АН СССР, вып. 5. Свердловск — М., 1935.
437. Шишкова О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. М., «Наука», 1969.
438. Шишкова О. В. Химический состав иловых вод Тихого океана. В сб.: «Проблемы химии моря», т. 33. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
439. Шишкова О. В. О солевом составе иловых вод дальневосточных морей и прилегающей части Тихого океана. В сб.: «Проблемы химии моря», т. 26. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958.
440. Шишкова О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. Автореферат докт. дисс. М., 1968.
441. Шишкова О. В. Фтор в иловых водах и осадках океана. «Геохимия», 1966, № 2.
442. Шишкова О. В. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря. В сб.: «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.
443. Шлезингер И. А., Бефорт Е. И. Об адсорбции брома глиниами и грязью Эльтонского озера. В сб.: «Проблемы озера Эльтон». Волгоград, 1936.
444. Шнитников А. В. Изменчивость общей увлажненности материков Северного полушария. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957.
445. Шнитников А. В. Внутриквартальные колебания уровня степенных озер Западной Сибири и Северного Казахстана и их зависимость от климата. Труды лаборатории озероведения АН СССР, т. 1, 1950.
446. Шестакова Г. А. Содержание йода и фтора в воде водоисточников Восточного Казахстана. Труды Каз. ин-та эпидемиологии, микробиологии и гигиены, т. 4, 1961.
- 447.Щукарин В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов. «Докл. АН СССР», 1949, т. 67, № 3.
448. Щукарин С. А., Косман С. К., Косман О. М. Исследование Сакского грязевого отложения, т. 4. М., ИФХА, 1930.
449. Щукарин С. А., Кудрявцев Н. В. Опыт физико-химического исследования Садгородской лечебной грязи. Труды Гос. центр. н.-и. ин-та курортологии, т. 4, 1932.
450. Щукарин С. А., Пастак С. А. К методике анализа иловых растворов лечебных грязей. I. О составе грязевого раствора. «Курортология и физиотерапия», 1933, № 5.
451. Щукарин С. А., Толмачев Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. «Ж. рус. физ.-хим. об-ва, часть хим.», 1930, т. 62, вып. 4.
452. Эпштейн В. В. Физико-химическая и геохимическая характеристика сапропелей озер Тулубаево, Б. и М. Тарас-Куль и Лебяжье. В сб.: «Сапропели группы Тюменских озер и их лечебные свойства», Тюменское книжное изд-во, 1955, стр. 63.
453. Эфендиев Г. Х., Рза-Заде П. Ф. Сорбционный метод извлечения бора из вод и рассолов. Труды Ин-та химии АН АзербССР, т. 14, 1956.
454. Янишина М. С. Калий в подземных водах Московского артезианского бассейна. «Геохимия», 1960, № 1.
455. Ahrens L. H., Rincon W. H., Klarns M. M. Association of rubidium and potassium and their abundance in common igneous rocks and meteorites. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1952, v. 2, № 4.
456. Branford G. A. Lithium survey of California's water resources. «Soil. Sci.», 1963, № 2.
457. Behnke W. Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1953, v. 3, № 4.
458. Berger W. Die geochemische Rolle der Organismen. Mineralog. und Petrogr. mitt., Bd. 11, 1950.
459. Badhe N. N., Zende G. K. Cobalt status of konkan soils in relation to pH, organic carbon, lime and iron. «Indian J. argon.», 1962, v. 6, № 4.

460. Cannery F. C. Some aspects of the geochemistry of potassium, rubidium, cesium and thallium in sediments. «Bull. Geol. Soc. Am.», 1952, v. 63, № 12.
461. Durum W. H., Haffty S. Implications of the minor elements' content of some major streams of the world. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1963, v. 27, № 1.
462. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. Z. Geochemical criteria for distinguishing marine from fresh-water scales. «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1957, v. 68, № 12, Part. 2, 1715.
463. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. Z. Environmental studies of carboniferous sediments. Part. 2. Application of geochemical criteria. «Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.», 1958, v. 42, № 5.
464. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. Z. Environmental studies of carboniferous sediments. Part 1. Geochemical criteria for differentiating marine from Fresh-water shales. «Amer. Assoc. Petrol. Geol.», 1957, v. 41, № 11.
465. Emery K. O., Rittenberg S. C. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. «Bull. Amer. Petrol. Geol.», 1952, v. 36, № 5.
466. Ernst W., Krejci-Graf K., Werner H. Parallelisierung von Leithorizonten im Ruhrkarbon mit Hilfe des Bor-Gehaltes. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1958, v. 14, № 3.
467. Eagar R. M. C. Boron content in relation to organic carbon in certain sediments of British Coal Measures. «Nature», 1962, v. 196, № 4853.
468. Frederickson A. F. and Reynolds R. C. Geochemical method for determining paleosalinity. Proc. Eighth Nation Confer. on clays and minerals. Oxford, 1960.
469. Frederickson A. F., Hower I. I., Reynolds R. C. Determination of depositional water salinity. Pan. American Petroleum corp. Patent США 3022140, 20.02. 1962.
470. Frederickson A. F., Reynolds R. C. How measuring paleosalinity aids exploration. «Oil and Gas J.», 1960, v. 58.
471. Fellenberg Th. Untersuchungen über das Vorkommen von Iod in der Natur. 4. Über den Zusammenhang zwischen der Häufigkeit des Auftretens von kropf und dem Judgehalt der Umwelt. «Biochem. Zeitschrift», Bd. 175, 1926.
472. Fellenberg Th., Gellinger H., Schweiser K. Untersuchungen über das Vorkommen von Iod in der Natur. 8. Über das Freiwerden elementaren Jods aus Erden. «Biochem. Zeitschrift», Bd. 175, 1926.
473. Fellenberg Th. Untersuchungen über das Vorkommen von Iod in der Natur. 4. Über das Entweichen von elementaren Iod aus Meerwasser. «Biochem. Zeitschrift», Bd. 152, 1924.
474. Fellenberg Th. Untersuchungen von Iod in der Natur. 7. «Biochem. Zeitschrift», Bd. 152, 153, 1924.
475. Green J. Geochemical table of the elements of 1959. «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1959, v. 70, № 9.
476. Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
477. Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Geochemistry of Pacific pelagic sediments. «Geochem. et Cosmochim. Acta», 1958, v. 13, 2/3.
478. Goldberg E. D. Geochemistry of trace metals. «Met. Geol. Soc. Amer.», 1957, № 67.
479. Ganguli P. B., Dhar N. R. Adsorption of ions by freshly precipitated manganese dioxide. «J. Phys. Chem.», 1922, v. 26, № 9.
480. Horsmann B. L. The distribution of lithium and cesium in igneous sedimentary rocks. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1957, v. 12, 12.
481. Hirst D. M. The geochemistry of modern sediments from the gulf of Paria. 2. The location and distribution of trace elements. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1962, v. 26, 1147.
482. Harder H. Das Bor im Kreislauf der Gesteine. 21-st Intern. Geol. Congr. Copenhagen, 1960, p. 10.
483. Harder H. Beitrag zur Geochemie des Bors. 2. Bor in sediments. «Nachr. Acad. Wiss. Göttingen. Math.-phys.», 1959, № 6.
484. Harder H. Einbau von Bor in detritische Ionminerale. Experimente zur Erklärung des Borgehaltes ioniger sedimente. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1961, v. 21, 3/4.
485. Hawley I. E. Germanium content of some Nova Scotian coals. «Economic Geology», 1955, v. 50, № 5.
486. Hart M. G. R. The colorimetric determination of copper in sea water solutions co-precipitation of Co with Cr and Al. Hydroxides in qualitative analysis. «The Analyst», 1961, v. 86, № 1024.
487. Harvey H. W. Recent advances in the chemistry and biology of sea water. Cambridge Univers., press., 1945.
488. Hibbard P. L. A soil Zinc survey in California, «Soil Sci.», 1940, v. 49, 63.
489. Hutchinson G. E., Benoit R. J. On the nichel, cobalt and copper contents of deep-sea sediments. «Proceeding Nation. Acad. Sci. USA», 1955, v. 41, № 3.
490. Koriting S. Ein Beitrag zur Geochemie des Flor. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1951, v. 1, № 2.
491. Krejci-Graf K., Leipert Th. Bromgehalte in mineralischen kohligen und bituminösen Ablagerungen. «Z. prakt. Geolog.», 1936, Bd. 44, № 8.
492. Kullenberg B. On the salinity of the water contained in marine sediments. Geteborg, 1952.
493. Krauskopf K. B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1956, v. 9, 1/2.
494. Kurbatov M. H., Wood G. B., Kurbatov I. D. Isothermal absorption of cobalt from dilute solutions. «J. Phys. Chem.», 1951, v. 55, 1170.
495. Landergren S. On the distribution of boron on different size classes in marine clay sediments. «Geol. fören. i stockholm förhandl.», 1958, v. 80, № 1.
496. Landergren S. Contribution to the geochemistry of boron. 2. The distribution of boron in some swedish sediments, rocks and iron ores. «Arkiv för Kemi, mineral geol.», 1945, 19A, № 26.
497. Le Riche H. H. The distribution of certain trace elements in the Lower Lias of southern England. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1959, v. 16, 101.
498. Mikkelsen V. M. The salinity of the water contained in brackish water sediments compared with the content of diatoms and other organisms in the same sediments. «Bull. Geol. Soc. Denmark», 1956, v. 13, 2.
499. Nicholls G. D., Loring D. H. The geochemistry of some British carboniferous sediments. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1962, v. 26, 181.
500. Potter P. E., Schimpf N. F., Witters J. Trace elements in marine and fresh-water aggrillaceous sediments. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1963, v. 27, № 6.
501. Pettersson H., Rotschi H. The nickel content of deep sea deposits. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1952, v. 2, 81.
502. Serapin R. H. Some aspects of the geochemistry of fluorine. Thesis, 1951 (цитируется по Корренсу [212]).
503. Shepherd E. S. Note on the fluorine content of rocks and ocean-bottom samples. «Am. Jour. Sci.», 1940, v. 238, № 2.

504. Smith H. V. Determination of fluorine in drinking waters. «Public Health», 1935, v. 25, 431.
505. Schurhille H. V. Occurrence of florides in some waters of United States. «Ind. Eng. Chem.», 1931, v. 23, № 9.
506. Seichting E. Kupferbindung und Fixierung durch Humusstoffe. «Acta Agric. Scandinavica», 1955, v. 5, 313.
507. Sahama Th. G. Spurenemente der gesteine in sudlichen in Innisch Lapland. «Bull. Comm. Geol. Finlande», 1945 (цитируется по [418]).
508. Stock L. W. Zur Geochemie des Lithiums. «Nachr. der Wiss.», Lötingen, N. E. 1, 1936, Bd. 1, № 15.
509. Sugawara K., Kogata T. Co-precipitation iodide-ions by metals hydrated oxides with special reference to iodide accumulation in bottom water layers and in interstitial water of muds in some Japanese Lakes. «J. Earth Sci. Nagoya University» 1958, v. 6, № 1.
510. Schoeller H. Les eaux Souterrains. Paris, 1962 (цитируется по А. А. Карцеву [197]).
511. Taylor S. R. Occurrence of alkali metals in some gulf of Mexico sediments. «J. Sedim. Petrol.», 1960, v. 30, № 2, 317.
512. Turekian K. K. Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth crust. «Geol. Soc. Bull.» 1961, v. 72, № 2.
513. Welby C. W. Occurrence of alkali metals in some gulf of Mexico sediments. «J. Sediment Petrol.», 1958, 28, 431.
514. Willis I. P., Ahrens L. H. Some investigations on the composition of manganese moduls, with particular reference to certain trace elements. «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1962, v. 26, 751.
515. White M. L. The occurrence of zink in soil. «Econom. Geol.», 1957, v. 52, № 6.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Химический состав вод термальных и холодных источников ряда районов Казахстана

Источник и место взятия пробы	Содержание, %				Содержание, мг/л/кг				$\Sigma_{\text{соли}}$, %			
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	K^+				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Большесусекский Горельник	0,0086	0,0032	0,000350	0,0014	0,00056	0,98	0,66	0,098	0,70	0,46	0,57	0,03
Алмаараасан	0,0075	0,0034	0,00042	0,000380	0,00023	1,2	0,71	0,12	0,19	0,19	1,64	0,05
Талгарский	0,0096	0,0062	0,00042	0,00220	0,00011	1,6	1,3	0,12	1,0	0,09	2,0	0,021
Копальский	0,0094	0,0070	0,0012	0,0026	0,0010	1,5	1,4	0,34	1,3	0,87	1,2	0,024
Ойсакайский (восточный)	0,012	0,0082	0,0028	0,00041	0,00023	1,9	1,7	0,79	0,20	0,19	3,0	0,028
Коксайский	0,014	0,015	0,0010	0,00020	0,00035	2,3	3,1	0,28	0,10	0,28	5,3	0,042
Копалрасанская	0,0096	0,026	0,0037	0,00072	0,00024	1,6	5,4	1,0	0,36	0,20	7,5	0,057
Тастынгерекский	0,0072	0,026	0,011	0,00067	0,00035	1,1	5,4	3,1	0,48	0,29	9,8	0,067
Ворохудзирский (Ку-ара-сан)	0,0072	0,030	0,0067	0,00078	0,00045	1,1	6,2	1,9	0,39	0,39	8,5	0,055
Джамантинский (Арасан-Кайнар)	0,011	0,044	0,016	0,0034	0,00021	1,7	9,2	4,5	1,7	0,17	13,5	0,10
Тургенекский	0,0049	0,024	0,0029	0,0026	0,00046	0,80	4,9	0,82	1,3	0,38	4,9	0,046
Барлыкский	0,0059	0,060	0,010	0,0044	0,00080	0,90	12,4	2,8	2,2	0,67	13	0,11
Айнабулак	0,0048	0,077	0,033	0,014	0,00021	0,78	16,0	9,3	7,0	0,17	21	0,17
Аялкалкан	0,0047	0,095	0,077	0,017	0,00092	0,77	20,0	21,7	8,5	0,80	33	0,25
	0,011	0,13	0,13	0,017	0,0016	1,7	27,0	36,6	8,5	1,8	55	0,40

Термальные источники Джунгарского и Заилийского Алатау (1962 г.)

Источник и место взятия пробы	Содержание, %				Содержание, мг/л/кг				$\Sigma_{\text{соли}}$, %			
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	K^+				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Большесусекский Горельник	0,0086	0,0032	0,000350	0,0014	0,00056	0,98	0,66	0,098	0,70	0,46	0,57	0,03
Алмаараасан	0,0075	0,0034	0,00042	0,000380	0,00023	1,2	0,71	0,12	0,19	0,19	1,64	0,05
Талгарский	0,0096	0,0062	0,00042	0,00220	0,00011	1,6	1,3	0,12	1,0	0,09	2,0	0,021
Копальский	0,0094	0,0070	0,0012	0,0026	0,0010	1,5	1,4	0,34	1,3	0,87	1,2	0,024
Ойсакайский (восточный)	0,012	0,0082	0,0028	0,00041	0,00023	1,9	1,7	0,79	0,20	0,19	3,0	0,028
Коксайский	0,014	0,015	0,0010	0,00020	0,00035	2,3	3,1	0,28	0,10	0,28	5,3	0,042
Копалрасанская	0,0096	0,026	0,0037	0,00072	0,00024	1,6	5,4	1,0	0,36	0,20	7,5	0,057
Тастынгерекский	0,0072	0,030	0,0067	0,00078	0,00045	1,1	5,4	3,1	0,48	0,29	9,8	0,067
Ворохудзирский (Ку-ара-сан)	0,0072	0,030	0,0067	0,00078	0,00045	1,1	6,2	1,9	0,39	0,39	8,5	0,055
Джамантинский (Арасан-Кайнар)	0,011	0,044	0,016	0,0034	0,00021	1,7	9,2	4,5	1,7	0,17	13,5	0,10
Тургенекский	0,0049	0,024	0,0029	0,0026	0,00046	0,80	4,9	0,82	1,3	0,38	4,9	0,046
Барлыкский	0,0059	0,060	0,010	0,0044	0,00080	0,90	12,4	2,8	2,2	0,67	13	0,11
Айнабулак	0,0048	0,077	0,033	0,014	0,00021	0,78	16,0	9,3	7,0	0,17	21	0,17
Аялкалкан	0,0047	0,095	0,077	0,017	0,00092	0,77	20,0	21,7	8,5	0,80	33	0,25
	0,011	0,13	0,13	0,017	0,0016	1,7	27,0	36,6	8,5	1,8	55	0,40

Холодные источники Джунгарского и Заилийского Алатау (1962 г.)

Источник и место взятия пробы	Содержание, %				Содержание, мг/л/кг				$\Sigma_{\text{соли}}$, %			
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	K^+				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
В р-не Горельника	0,012	0,0059	0,0037	0,0031	0,00070	2,0	1,2	0,95	1,0	0,57	2,1	0,031
У р. Талгар	0,0096	0,014	0,0034	0,0024	0,00024	1,6	0,29	0,11	1,5	0,20	1,4	0,010
С.-в. склон хреб. Койтас	0,014	0,011	0,00039	0,003	0,0012	2,3	2,3	0,51	2,3	0,98	2,2	0,035
С.-в. склон гор. Баянжурек	0,026	0,0095	0,0018	0,0047	0,0028	4,3	2,0	0,17	0,19	0,39	2,2	0,049
С.-в. склон гор. Баянжурек	0,036	0,0087	0,0060	0,0039	0,00047	5,9	0,77	0,17	0,19	0,39	6,3	0,055
В р-не Коксайских терм	0,024	0,011	0,00065	0,0043	0,0018	3,9	2,3	0,18	2,1	1,5	2,8	0,048
У подножия гор. Алтын-Эмель	0,012	0,0022	0,00037	0,0035	0,00070	2,0	0,45	0,10	1,7	0,57	0,28	0,029
Южный склон гор Сарыч-башан	0,020	0,0038	0,00073	0,0027	0,0024	3,3	0,79	0,20	1,3	2,02	1,0	0,032
Водораздел рек Текели и Биже	0,022	0,0100	0,0017	0,0043	0,0016	3,6	0,21	0,48	2,1	1,3	0,88	0,032
С.-з. склон гор. Лобашено	0,017	0,0053	0,0030	0,0051	0,00094	2,8	1,1	0,09	2,5	0,77	0,70	0,030
Верховье р. Текели												

Грунтовые воды (источники и колодцы) Прииртышья (1961—1962 гг.)

Источник и место взятия пробы	Содержание, %				Содержание, мг/л/кг				$\Sigma_{\text{соли}}$, %			
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	K^+				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
В бассейне оз. Кызылак	0,082	0,015	0,023	0,0080	0,00050	13,4	3,1	6,5	0,40	0,41	22	0,17
0,070	0,012	0,015	0,0040	0,00010	11,5	2,5	4,2	2,0	0,18	16	0,14	
0,061	0,061	0,081	0,0054	0,00050	10,0	12	22	0,59	42	0,31		
0,037	0,0080	0,0094	0,0045	0,00022	6,1	1,6	2,6	2,2	5,3	0,075		
0,080	0,021	0,020	0,00050	0,00030	13,1	4,4	5,6	0,42	0,34	22	0,17	
0,035	0,025	0,023	0,0093	0,0037	5,7	5,2	6,8	4,6	4,0	9,1	0,088	
0,021	0,032	0,032	0,015	0,0070	3,4	6,7	9,0	7,5	5,8	5,8		
0,071	0,051	0,067	0,018	0,012	11,6	10,6	18,9	9,0	9,9	22,2	0,17	
0,036	0,0045	0,010	0,0036	0,0026	5,9	0,94	2,8	2,6	2,0	7,5	0,089	
0,043	0,011	0,010	0,0053	0,0025	7,0	2,3	4,8	1,5	1,9	7,7	0,078	
0,033	0,0044	0,017	0,0030	0,0023	5,4	0,92	4,8	2,7	2,0	7,5	0,076	
0,038	0,032	0,031	0,012	0,0057	6,2	6,7	8,7	6,0	4,6	11,0	0,13	
0,070	0,14	0,27	0,020	0,029	4,9	29	4,9	2,7	2,0	7,5	0,076	
0,041	0,0086	0,0068	0,011	0,0025	6,7	1,8	5,5	2,0	2,9	7,5	0,076	
0,059	0,054	0,12	0,0040	0,014	9,7	1,2	3,4	2,0	2,0	7,5	0,076	

Окончание приложения 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Южный берег оз. В. Калкаман	0,022	0,37	0,36	0,060	0,062	3,6	77	100	30	51	100	1,10	1,10
Южный берег оз. Шарбакты	0,020	0,0050	0,00061	0,00450	0,0012	3,3	1,0	0,17	2,2	1,1	1,2	0,084	0,084
Южный берег оз. Шарбакты	0,070	0,022	0,024	0,0082	0,0051	11,4	4,6	6,8	4,2	4,1	14,5	0,16	0,16
Западный берег оз. Чушкалы	0,019	0,0059	0,00004	0,00430	0,00094	3,1	1,2	0,12	2,0	0,66	1,9	0,084	0,084
С.-в. берег оз. Джасыбай	0,012	0,0052	0,00050	0,00390	0,00047	2,0	1,1	0,14	1,9	0,39	0,95	0,024	0,024
Ю.з. берег оз. Джасыбай	0,0070	0,0043	0,0013	0,00310	0,00047	1,1	0,90	0,36	1,5	0,39	0,50	0,017	0,017

Источники солиного месторождения Чул-Алым (1953 г.)

	Сай 1, источник 1	Сай 2, источник 8	Сай 2, источник 10	Узунбулак, источник 16	Узунбулак, источник 18	Узунбулак, источник 24	Сай 3, источник 28	Сай 3, источник 35	Сай 4, источник 38	Сай 5, источник 48	Сай 6, источник 53	Сай 6, источник 54	Кайнатпатау, источник 56	Сай 7, источник 72	Сай 7, источник 75
	0,050	0,39	0,040	0,069	0,030	8,2	81	11,2	34,4	24,7	40,3	0,67	0,67		
	0,040	1,06	2,25	0,090	6,5	221	634	44,9	74,0	742	5,43				
	0,15	1,77	1,00	0,031	0,062	24,6	368	15,5	50,9	602	4,42				
	0,10	1,14	1,40	0,080	0,051	16,4	237	395	39,9	41,9	567	4,07			
	0,11	0,67	1,06	0,10	0,050	18,0	139	299	49,9	41,1	365	1,83			
	0,050	2,98	0,59	0,050	0,042	8,2	599	166	24,9	34,4	714	5,26			
	0,031	0,31	0,021	0,059	0,030	5,0	64	5,9	29,4	24,7	20,8	0,50			
	0,030	0,26	0,010	0,050	0,019	4,9	54	2,8	24,9	15,6	21,2	0,42			
	0,050	1,30	1,96	0,071	0,040	8,2	270	553	35,4	32,4	763	5,18			
	0,071	1,08	1,23	0,061	0,020	11,6	225	347	30,4	16,4	538	3,72			
	0,050	1,52	1,81	0,090	0,031	8,2	316	510	44,9	25,5	763	5,25			
	0,041	0,72	1,05	0,091	0,019	6,7	296	45,4	15,6	392	2,75				
	0,079	2,74	1,10	0,072	0,068	12,9	570	310	35,9	55,9	801	5,90			
	0,020	1,75	0,94	0,050	0,050	3,3	364	265	24,9	41,1	466	4,11			
	0,021	1,67	0,72	0,060	0,050	3,4	348	203	29,9	41,1	583	3,63			

Приложение 2

Распределение главнейших ионов в иловых растворах первых горизонтов донных отложений солиных озер Казахстана

Озеро и дата взятия пробы	№	Жидкая фаза	Ионный состав, %									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Селетынэ, август 1962 г.	160	Рапа (3)* Иловый р-р	(3,8—4,9).10 ²	0,35—0,42	1,56—1,74	(1,3—1,6).10 ⁻²	0,042	0,13—0,16	0,95—1,10	3,04—3,40		
	161	То же	0,15	0,36	1,74	0,042	0,15	0,15	0,89	3,27		
	162	*	0,20	0,50	2,18	0,040	0,18	1,27	4,24			
	163	*	0,18	0,54	2,28	0,050	0,21	1,35	4,61			
	165	*	0,14	0,50	2,11	0,030	0,20	1,24	4,22			
	168	*	0,16	0,41	1,84	0,029	0,16	1,10	3,70			
	170	*	0,14	0,44	2,03	0,028	0,19	1,19	4,04			
	171	*	0,15	0,60	2,28	0,034	0,16	1,02	3,49			
	172	*	0,16	0,55	2,17	0,037	0,21	1,29	4,42			
	174	*	0,16	0,55	1,81	0,043	0,16	1,05	3,58			
	175	*	0,17	0,36	1,81							
В. Тенгиз, июль 1958 г.	15	Рапа (2) Иловый р-р	(3,5—4,7).10 ⁻²	0,85—0,93	2,29—2,43	(2,0—3,0).10 ⁻²	0,25—0,28	1,38—1,47	4,76—5,15			
	18	То же	0,13	0,99	2,89	0,051	0,31	1,74	6,13			
			0,16	1,03	2,94	0,060	0,32	1,78	6,32			
В. Тенгиз, июль 1959 г.	100	Рапа (2) Иловый р-р	(3,3—5,8).10 ⁻²	0,78—0,99	2,18—2,47	(2,1—2,3).10 ⁻²	0,23—0,25	1,57—1,59	4,57—5,39			
	102	То же	0,14	1,05	3,23	0,040	0,37	1,95	6,23			
			0,099	1,04	2,96	0,037	0,33	1,76	6,72			

Окончание приложения 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Б. Тенгиз, июль 1962 г.	Рапа (2)	$(2,0-3,1) \cdot 10^{-2}$	$0,74-0,80$	$2,05$	$(1,7-2,0) \cdot 10^{-2}$	$0,19-0,21$	$1,12-1,25$	$3,71-4,05$		
	Иловый р-р	$0,056$	$0,77$	$2,20$	$0,039$	$0,23$	$1,30$	$4,60$		
	То же	$0,11$	$0,91$	$2,26$	$0,048$	$0,25$	$1,41$	$4,98$		
	*	$0,070$	$0,69$	$3,08$	$0,099$	$0,43$	$1,45$	$5,24$		
М. Тенгиз, июль 1959 г.	Рапа (2)	$(4,4-6,8) \cdot 10^{-2}$	$2,69-2,99$	$5,45-5,76$	$(2,6-3,5) \cdot 10^{-2}$	$0,53-0,67$	$3,68-3$	89	$13,07-13,18$	
	Иловый р-р	$0,076$	$3,05$	$6,98$	$0,045$	$0,82$	$4,41$	$15,38$		
	То же	$0,073$	$3,29$	$6,36$	$0,035$	$0,77$	$4,22$	$14,57$		
	*	$0,077$	$3,08$	$7,31$	$0,047$	$0,88$	$4,50$	$16,14$		
Жалаулы, август 1962 г.	Рапа (3)	$(3,0-3,2) \cdot 10^{-2}$	$1,01-1,10$	$13,70-14,22$	$(4,7-5,2) \cdot 10^{-2}$	$0,91-0,96$	$7,78-7,90$	$23,30-24,25$		
	Иловый р-р	$0,029$	$1,05$	$13,02$	$0,051$	$0,87$	$7,25$	$22,27$		
	То же	$0,021$	$1,15$	$12,00$	$0,043$	$0,79$	$6,79$	$20,79$		
	*	$0,021$	$0,84$	$11,33$	$0,043$	$0,73$	$6,31$	$19,28$		
Калибек, июль 1962 г.	Рапа (2)	$(1,9-4,4) \cdot 10^{-2}$	$0,24-0,30$	$13,89-14,95$	$0,28-0,30$	$0,90-0,99$	$6,98-7,79$	$22,39-24,14$		
	Иловый р-р	$0,060$	$0,37$	$15,07$	$0,31$	$1,02$	$7,68$	$24,49$		
	То же	$0,044$	$0,32$	$15,31$	$0,28$	$1,03$	$7,83$	$24,78$		
	*	$0,036$	$0,43$	$13,49$	$0,25$	$1,00$	$6,78$	$23,01$		
Экибастуз, август 1959 г.	Рапа (3)	$(3,5-4,4) \cdot 10^{-2}$	$0,57-0,63$	$7,10-7,22$	$0,23-0,27$	$0,52-0,56$	$—$	$12,16-12,41$		
	Иловый р-р	$0,030$	$0,54$	$6,70$	$0,26$	$0,50$	$0,52$	$11,38$		
	То же	$0,035$	$0,65$	$7,86$	$0,24$	$0,50$	$0,52$	$13,42$		
	*	$0,024$	$0,55$	$8,10$	$0,23$	$0,54$	$0,54$	$13,59$		

* В скобках указано количество проб рапы.

Приложение 3

Вертикальное распределение главнейших ионов в иловых растворах солиных озер Казахстана

Озеро и дата взятия пробы	№ колонки ила, см	Слой ила, см	Ионный состав, %						$\Sigma_{\text{сол}}$, %	Σ_{Na^+} , %
			HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+		
Селетынез, август 1959 г.	50	0-10 20-30 50-60	0,092 0,089 0,097	0,72 0,90 1,33	2,92 3,44 3,81	0,026 0,032 0,037	0,25 0,31 0,42	1,77 2,07 2,30	5,78 6,51 8,00	
Селетынез, август 1959 г.	53	0-10 20-30 50-60 70-80	0,14 0,13 0,13 0,13	0,52 0,68 0,91 1,13	2,58 3,22 3,52 3,69	0,051 0,034 0,037 0,040	0,21 0,28 0,35 0,41	1,47 1,89 2,01 2,16	4,90 6,22 7,01 7,56	
Селетынез, август 1962 г.	165	0-15 20-35 40-55 65-80	0,14 0,14 0,16 0,12	0,50 0,79 0,98 0,99	2,11 2,89 3,20 3,24	0,030 0,023 0,030 0,025	0,20 0,31 0,36 0,35	1,24 1,69 1,88 1,93	4,22 5,84 6,61 6,65	
Селетынез, август 1962 г.	170	0-15 15-30 30-45 45-60 60-75	0,16 0,17 0,15 0,13 0,11	0,44 0,71 0,84 1,00 0,92	2,03 2,68 2,90 3,20 3,04	0,028 0,025 0,026 0,025 0,028	0,19 0,27 0,30 0,32 0,32	1,19 1,60 1,74 2,07 2,81	4,04 5,45 5,96 6,96 6,22	
Селетынез, август 1962 г.	174	0-15 15-30 35-50 55-70	0,16 0,12 0,12 0,11	0,55 0,83 0,92 0,99	2,17 3,07 3,77 3,96	0,037 0,022 0,028 0,028	0,21 0,33 0,37 0,42	1,29 1,78 2,19 2,25	4,42 6,15 7,41 7,99	

Продолжение приложения 3

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10							
Селетынез, август 1962 г.	175	0—15	0,17	0,36	1,81	0,043	0,16	1,05	1,51	3,58	5,58	15—30	0,14	0,67	2,55	0,030	0,25	1,51	1,93	6,67					
		35—50	0,13	0,95	3,27	0,024	0,35	1,93	2,11	5,67	6,67	55—70	0,11	1,04	3,67	0,024	0,39	2,11	2,11	7,38					
Б. Тенгиз, июль 1958 г.	15	0—10	0,13	0,99	2,89	0,051	0,31	1,74	6,13	10—20	0,11	1,25	3,68	0,050	0,41	2,19	7,70	20—30	0,12	1,25	3,89	0,048	0,46	2,24	8,00
		50—60	0,11	1,69	4,82	0,047	0,66	2,67	10,00	50—60	0,11	1,69	4,82	0,047	0,66	2,67	10,00	50—60	0,11	2,00	4,76	0,061	0,66	2,86	10,68
Б. Тенгиз, июль 1958 г.	18	0—10	0,16	1,03	2,94	0,060	0,32	1,78	6,32	10—20	0,12	1,49	3,82	0,048	0,46	2,31	8,02	20—30	0,12	1,52	3,94	0,045	0,50	2,33	8,46
		50—60	0,11	2,00	4,76	0,061	0,66	2,86	10,68	50—60	0,11	2,00	4,76	0,061	0,66	2,86	10,68	50—60	0,11	2,00	4,76	0,061	0,66	2,86	10,68
Б. Тенгиз, август 1959 г.	100	0—10	0,14	1,05	3,23	0,040	0,37	1,95	6,72	20—30	0,14	1,15	3,52	0,037	0,44	2,01	7,28	50—60	0,13	1,55	4,35	0,037	0,61	2,43	9,09
		90—100	0,14	1,42	4,88	0,049	0,64	2,63	9,76	50—60	0,14	1,42	4,88	0,049	0,64	2,63	9,76	50—60	0,14	1,55	4,61	0,079	0,63	2,48	9,37
Б. Тенгиз, август 1959 г.	102	0—10	0,099	1,04	2,96	0,037	0,33	1,76	6,23	20—30	0,081	1,27	3,91	0,070	0,53	2,06	7,95	50—60	0,087	1,55	4,61	0,079	0,63	2,48	9,37
		50—60	0,087	1,55	4,61	0,079	0,63	2,48	9,37	50—60	0,087	1,55	4,61	0,079	0,63	2,48	9,37	50—60	0,087	1,55	4,61	0,079	0,63	2,48	9,37
Б. Тенгиз, июль 1962 г.	142	0—15	0,29	1,14	2,43	0,029	0,46	1,19	5,19	15—30	0,34	1,19	3,11	0,034	0,66	1,31	6,32	35—50	0,31	1,40	3,78	0,042	0,83	1,55	7,62
		55—70	0,36	1,34	4,14	0,054	0,88	1,61	8,05	70—85	0,28	1,35	4,09	0,045	0,91	1,54	7,96	70—85	0,28	1,35	4,09	0,045	0,91	1,54	7,96
М. Тенгиз, июль 1962 г.	129	0—15	0,037	2,13	4,84	0,051	1,03	2,16	10,25	20—35	0,026	2,18	6,30	0,047	1,32	2,58	12,46	60—75	0,027	2,13	6,61	0,047	1,31	2,59	12,32
		60—75	0,027	2,13	6,61	0,047	1,31	2,59	12,32	60—75	0,027	2,13	6,61	0,047	1,31	2,59	12,32	60—75	0,027	2,13	6,61	0,047	1,31	2,59	12,32
М. Тенгиз, июль 1962 г.	130	0—15	0,028	2,23	4,91	0,069	1,03	2,23	10,50	20—35	0,030	2,47	6,24	0,062	1,34	2,63	12,77	40—55	0,030	2,40	6,49	0,061	1,84	2,77	13,08
		60—75	0,030	2,08	5,95	0,067	1,28	2,29	11,55	60—80	0,030	1,90	6,02	0,066	1,39	1,92	11,43	85—100	0,030	1,90	6,02	0,066	1,39	1,92	11,43
Жалаулы, август 1962 г.	153	0—20	0,019	1,08	13,37	0,051	0,91	7,41	22,84	20—40	0,018	1,10	11,30	0,050	0,85	6,08	19,38	40—60	0,028	1,04	9,82	0,053	0,77	5,33	17,04
		60—80	0,031	1,11	10,16	0,050	0,82	5,51	17,68	60—80	0,042	1,42	8,19	0,028	0,51	4,61	14,82	85—100	0,031	1,11	10,16	0,050	0,78	0,78	20,95
Жалаулы, август 1962 г.	154	0—20	0,020	1,20	12,07	0,047	0,78	6,78	20,95	20—40	0,026	1,20	10,63	0,040	0,68	6,14	18,72	40—60	0,038	1,21	8,28	0,032	0,53	4,80	14,89
		60—80	0,042	1,42	8,19	0,028	0,51	4,61	14,82	60—80	0,042	1,42	8,19	0,028	0,51	4,61	14,82	60—80	0,042	1,42	8,19	0,028	0,51	4,61	14,82
Жалаулы, август 1962 г.	155	0—20	0,020	0,98	12,67	0,050	0,90	6,93	21,55	20—40	0,024	1,37	11,16	0,048	0,92	6,10	19,62	40—60	0,025	1,04	9,53	0,040	0,80	5,12	16,55
		60—80	0,030	1,14	10,26	0,045	0,81	5,81	17,10	60—80	0,049	0,70	12,75	0,020	0,74	8,08	23,69	60—80	0,050	0,70	12,75	0,020	0,67	7,36	21,47
Маралды, август 1959 г.	61	0—10	0,039	0,68	14,13	0,020	0,74	8,08	21,47	20—30	0,049	0,70	11,41	0,010	0,55	6,60	19,12	50—60	0,050	0,48	11,41	0,010	0,55	6,60	19,12

Приложение 4

Вертикальное распределение хлора в иловых растворах озер
Алаколь, Сасыкколь и Уялы

Озеро, № колонки, глубина	Место взятия пробы	Слой ила, см	Cl ⁻ , %	Влажность осадка, %	Описание колонок
1	2	3	4	5	6
Алаколь, 10 ^а , 4,5 м	Залив, в 3 км от южного берега	10—20 20—30 40—50 70—80 100—110 130—140 160—170 190—200	0,10 0,078 0,060 0,042 0,029 0,031 0,028 0,021	44,1 44,1 33,2 34,0 30,1 28,1 23,5 23,8	Ил серый, до горизонта 80 см имеются включения мелкой гальки Ниже ил глинистый, серый
Алаколь, 11 ^а , 5,5 м	В 7 км к юго-западу от пос. Кызыл-Агаш, в 2 км от берега	0—10 20—30 30—40 50—60 70—80 100—110 120—130	0,14 0,13 0,14 0,12 0,10 0,056 0,042	59,5 50,5 48,4 43,3 29,3 20,0 20,2	До горизонта 50—60 см темно-серый ил с примесью торфа. В слое 70—80 см песчанистый ил темно-серого цвета, затем глинистый
Алаколь, 12 ^а , 5,5 м	В 5 км к востоку от пос. Кызыл-Агаш, в 2 км от берега	50—60 70—80 90—100 110—120 130—140 140—150 150—160	0,12 0,099 0,070 0,070 0,047 0,084 0,028	58,2 37,8 22,4 19,2 18,3 18,2 20,2	Ил темно-серый и песчанистый с глубины 90 см до самого конца темно-серый, глинистый
Алаколь, 13 ^а , 6 м	В 3 км в востоку от пос. Обуховка, в 2—3 км от берега	0—10 20—30 50—60 90—100 110—120 130—140 150—160 170—180 190—200	0,13 0,099 0,078 0,061 0,066 0,042 0,042 0,042 0,040	40,9 33,1 28,8 27,9 24,2 24,4 21,4 20,9 19,7	До горизонта 50—60 см темно-серый ил с примесью торфа Ил темно-серый То же » » » » »
Сасыкколь, 14 ^с , 2,5 м	В 3 км к юго-западу от о. Аралтобе	20—30 40—50 80—90 100—110 120—130 140—150 160—170 180—190 220—230 240—250 240—250 240—250	0,0056 0,0072 0,0080 0,0096 0,0096 0,012 0,012 0,013 0,022 0,022 0,027	52,6 45,8 46,7 50,2 59,0 63,4 54,7 52,3 56,3 60,7	Ил серый, глинистый, книзу более темный, Со слоя 180—190 см и до конца ил темно-серый

Окончание приложения 4

1	2	3	4	5	6
Сасыкколь, 15 ^с , 3,5 м	В 7—8 км к востоку от о. Аралтобе	40—50 60—70 80—90 100—110 120—130 140—150 160—170 180—190 200—210 220—230 240—250 270—280	0,013 0,013 0,019 0,014 0,016 0,022 0,022 0,019 0,028 0,030 0,035 0,030	— — — — — — 62,1 45,1 59,7 58,2 49,1 44,4	То же, что и колонка 14 ^с
Кошкар-коль, 17 км, 3 м	В 2 км от пос. Уялы к северо-западу	0—15 15—25 30—40 45—53 60—70 75—85 90—100	0,015 0,016 0,017 0,025 0,025 0,025 0,025	— 49,5 40,9 40,5 37,5 37,6 —	Ил светло-коричневый, плотный, цвет с глубиной не меняется
Кошкар-коль, 18 км, 4,5 м	Середина озера	30—40 50—60 70—80 100—110 130—140 150—160 170—180 200—210 220—230	0,017 0,022 0,019 0,022 0,016 0,022 0,020 0,026 0,025	60,9 62,3 63,9 60,5 62,3 59,2 58,0 58,9 38,7	Ил светло-серый, глинистый, по всей колонке встречаются включения ракушечника

Приложение 5

Вертикальное распределение йода в иловых растворах озер Казахстана

Озеро, № колонки	Слой ила, см	J · 10 ⁴ , %	Cl, %	J · 10 ⁴		
				Cl	1	2
Соляные озера						
Б. Тенгиз, 137	0—15 15—30 30—45 45—60	0,74 0,70 1,1 1,3	2,36 2,94 3,44 4,69	0,31 0,24 0,32 0,28		
Б. Тенгиз, 138	0—15 15—30 30—45 45—60 60—80 80—100	0,71 1,0 1,3 1,3 1,5 1,6	2,36 3,11 3,79 3,95 4,14 4,14	0,30 0,32 0,34 0,33 0,36 0,38		

Продолжение приложения 5

1	2	3	4	5
Б. Тенгиз, 141	0—15	0,78	2,35	0,33
	15—30	1,2	3,11	0,39
	35—50	1,3	3,78	0,34
	55—70	1,3	4,14	0,31
	70—85	1,3	4,09	0,32
Б. Тенгиз, 142	0—15	0,84	2,35	0,35
	15—30	1,2	3,11	0,39
	35—50	1,4	3,78	0,37
	55—70	1,6	4,14	0,39
	70—85	1,5	4,09	0,37
Б. Тенгиз, 149	0—15	0,82	2,57	0,32
	15—30	0,99	3,18	0,31
	30—40	1,1	3,89	0,29
	55—70	1,9	4,41	0,44
М. Тенгиз, 129	0—15	1,4	4,84	0,29
	20—35	2,1	6,30	0,33
	40—55	2,8	6,73	0,42
	60—75	2,7	6,61	0,41
М. Тенгиз, 130	0—15	1,5	4,91	0,30
	20—35	1,7	6,24	0,27
	40—55	2,3	6,49	0,35
	60—75	2,5	6,10	0,41
	80—95	2,5	5,95	0,42
М. Тенгиз, 131	0—20	1,5	5,04	0,30
	20—40	1,7	6,16	0,28
	40—60	2,0	6,21	0,32
	60—80	2,2	6,20	0,35
М. Тенгиз, 132	0—20	1,3	5,12	0,25
	20—40	1,3	5,95	0,22
	40—60	1,9	5,87	0,33
	60—80	2,5	5,80	0,43
Жалаулы, 153	0—20	1,7	13,37	0,13
	20—40	1,3	11,30	0,11
	40—60	1,6	9,82	0,16
	60—80	1,7	10,16	0,17
Жалаулы, 154	0—20	1,8	12,07	0,15
	20—40	1,9	10,63	0,18
	40—60	1,6	8,28	0,19
	60—80	1,3	8,19	0,16
Пресноводные озера				
Боровое, 217	0—50	0,40	0,0019	210
	50—100	0,36	0,0017	210
	100—150	0,30	0,0015	200
	150—200	0,28	0,0014	200
	200—250	0,30	0,0019	160

Окончание приложения 5

1	2	3	4	5
Щучье, 249	0—50	0,38	0,0025	150
	50—100	0,28	0,0023	120
	100—150	0,26	0,0024	110
	150—200	0,26	0,0026	100
Карасье, 231	100—150	0,20	0,0014	110
	150—200	0,16	0,0015	110
	250—300	0,16	0,0015	110
	300—350	0,18	0,0015	120

Приложение 6

Вертикальное распределение йода в осадках пресноводных и соленоводных озер Казахстана

Озеро, № колонки	Слой ила, см	Ил		Водная вытяжка		
		$J \cdot 10^3$, %	$J \cdot 10^3$, Cl	$J \cdot 10^3$, %	Cl, %	
1	2	3	4	5	6	7

Соленоводные илы

Селетынезиз, 165	0—15	2,9	0,94	0,62	3,10	0,20
	20—35	2,7	0,94	0,67	2,89	0,23
	40—55	2,4	0,66	0,59	3,64	0,16
	65—80	2,0	0,70	0,50	2,87	0,17
	85—100	1,2	0,42	0,37	2,89	0,13
Селетынезиз, 170	0—15	2,7	0,90	0,71	3,00	0,24
	15—30	2,7	1,0	0,74	2,67	0,28
	30—45	2,7	1,0	0,62	2,57	0,24
	45—60	2,0	0,85	0,55	2,35	0,23
	60—75	2,0	1,1	0,37	1,84	0,20
	75—90	1,0	0,73	0,27	1,37	0,20
Б. Тенгиз, 138	0—15	3,2	0,97	0,76	3,11	0,24
	15—30	3,8	1,2	0,60	3,28	0,18
	30—45	3,2	1,1	0,41	3,00	0,14
	45—60	3,0	0,94	0,38	3,22	0,12
	60—80	2,9	0,85	0,36	3,39	0,11
	80—100	—	—	0,29	3,49	0,083
	100—110	2,2	0,63	0,29	3,50	0,083
	110—120	—	—	—	—	—
Б. Тенгиз, 142	0—15	2,6	0,98	0,57	2,64	0,22
	15—30	2,5	0,69	0,31	3,64	0,085
	30—45	1,7	0,43	0,36	3,95	0,09
	45—60	1,5	0,41	0,36	3,67	0,098
	60—75	1,1	0,29	0,29	3,77	0,077
	75—90	1,0	0,24	0,20	4,23	0,047
	90—100	—	—	—	—	—

Продолжение приложения 6

1	2	3	4	5	6	7
M. Тенгиз , 129	0—15	2,7	0,35	0,80	7,72	0,10
	20—35	2,38	0,32	0,76	7,32	0,10
	40—35	—	—	—	6,51	—
	60—75	2,0	0,38	0,70	5,31	0,13
	85—100	1,7	0,39	0,72	4,41	0,16
M. Тенгиз , 130	0—15	3,0	0,36	0,85	8,35	0,10
	20—35	3,9	0,61	0,50	6,42	0,078
	40—55	3,5	0,71	0,50	4,96	0,10
	60—75	2,7	0,58	0,47	4,67	0,10
	80—95	2,2	0,52	0,35	4,24	0,083
	95—100	1,7	0,35	0,42	4,41	0,096
Жалаулы , 155	0—20	3,0	0,21	0,86	14,09	0,062
	20—40	1,7	0,15	0,71	11,49	0,062
	40—60	0,94	0,080	0,46	11,77	0,039
	60—80	0,75	0,068	0,44	11,04	0,040
	80—100	0,68	0,10	0,39	6,84	0,057
Пресноводные илы						
Балхаш, восточнее г. Балхаша, 211	0—5	2,1	33	0,30	0,064	4,7
	10—15	1,6	28	0,28	0,057	4,9
	20—25	1,2	21	0,28	0,059	4,8
	25—30	1,0	12	—	0,090	—
	40—45	0,90	12	0,33	0,083	4,0
	45—50	0,75	9,0	0,34	0,088	3,9
	55—60	0,65	9,2	0,14	0,071	2,0
Сасыкколь, ю.-з. часть, 198	20—25	2,1	34	0,35	0,058	6,0
	35—40	1,2	21	0,33	0,057	6,7
	55—60	1,1	22	0,39	0,050	7,8
	70—75	1,0	13	0,40	0,070	5,7
	85—90	0,73	11	0,30	0,067	4,5
	95—100	0,68	11	0,28	0,060	4,6
Щучье, северная часть, 437	0—50	1,5	—	—	—	—
	50—100	1,5	52	0,33	0,029	11
	100—150	1,4	52	0,36	0,028	13
	150—200	1,3	50	0,35	0,026	13
	200—250	1,3	46	0,29	0,028	10
	250—300	1,0	38	0,27	0,026	10
Кургальджин, в р-не рыболовного комбината, 75 ^к	0—10	1,5	11	0,40	0,090	4,4
	10—20	1,0	10	0,42	0,096	4,4
	20—30	1,2	12	0,32	0,099	3,2
	30—40	1,0	10	0,42	0,10	4,2
	40—50	0,75	6,8	0,27	0,11	2,4
Пресноводные сапропели						
Щучье, с.-з. часть, 249	0—50	6,0	460	0,49	0,013	38
	50—100	5,5	390	0,44	0,014	31
	100—150	4,9	490	0,53	0,010	53
	150—200	3,8	410	0,50	0,0095	52
Боровое, Голубой залив, 217	0—50	5,5	180	0,53	0,030	18
	50—100	5,0	110	0,66	0,040	16
	100—150	4,5	170	0,54	0,027	20
	150—200	4,7	120	0,60	0,039	15
	200—250	4,2	130	0,70	0,038	21

Содержание брома в пресных и солоноватых озерах
Казахстана

Озеро	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол}}$, %	$\text{Br} \cdot 10^4$, %	$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\Sigma_{\text{сол}}}$	$\text{Br} \cdot 10^3 \text{ Cl}$
Прииртышье					
Костаутерек	1. VII 1962	0,25	2,2	0,88	3,3
Канонерка	29. VI 1962	0,018	0,080	0,44	16
Малыйбай	29. VI 1962	0,56	1,7	0,30	0,65
Шиенды	30. VI 1962	0,54	2,9	0,54	8,5
Казахское нагорье					
Боровое	2. VIII 1960	0,016	0,060	0,37	7,1
Б. Чебачье	28. VII 1958	0,062	0,14	0,23	1,9
М. Чебачье	28. VII 1958	0,30	0,48	0,16	0,51
М. Чебачье	12. VII 1961	0,22	0,31	0,14	—
Щучье	2. VIII 1960	0,026	0,14	0,40	25
Зерендинское	15. VII 1961	0,095	0,30	0,32	3,3
Арыкбалаик	11. VII 1961	0,070	0,17	0,24	1,0
Имантау	14. VII 1961	0,065	0,16	0,25	1,6
Якшияңистау	18. VII 1958	0,066	0,25	0,38	3,6
Шалкар	12. VII 1958	0,50	2,1	0,42	1,4
Шалкар	15. VII 1961	0,49	2,2	0,45	—
Белое	22. VII 1958	0,57	5,7	1,0	2,0
Лобаново	14. VII 1961	0,061	0,17	0,28	1,2
Айдаболь	15. VII 1961	0,076	0,11	0,15	0,74
Аккель	28. VII 1958	0,043	0,14	0,33	2,1
Салмаколь	23. VII 1958	0,87	9,6	1,1	2,0
М. Кошколь	23. VII 1958	0,38	2,2	0,58	1,3
Жукей	5. VII 1963	0,058	0,21	0,36	1,4
Тасшалкар	5. VII 1963	0,42	0,25	0,59	1,2
Куспек	18. VII 1958	0,32	1,5	0,47	8,7
Шолакшалкар	18. VII 1960	0,060	0,57	0,95	—
Кургальджин	17. VI 1958	0,29	1,0	0,34	1,0
Кургальджин	15. VII 1960	0,12	0,75	0,62	1,0
Уялышалкар	18. VII 1960	0,062	0,46	0,74	1,9
Жаныбекшалкар	18. VII 1960	0,060	0,32	0,53	4,4
Коржунколь	22. VII 1958	0,090	0,23	0,26	2,3
Борхоколь	17. VI 1961	0,12	0,25	0,21	1,4
Сабындыколь	14. VII 1959	0,12	0,47	0,39	3,9
Турайгыр	20. VI 1961	0,17	0,59	0,35	2,0
Джасыбай	13. VII 1959	0,11	0,48	0,44	3,7
Балхаш, западная часть	20. VII 1961	0,085	0,55	0,65	—
Сауданколь	17. VII 1958	0,73	4,4	0,60	1,3
Юго-Восточный Казахстан					
Сасыкколь	15. VII 1962	0,037	0,12	0,33	3,7

Приложение 8

Вертикальное распределение фтора в илах
и иловых растворах озер

Озеро, № колонки	Слой ила, см	Осадки		Иловый раствор		
		общий $F \cdot 10^2$, %	водораствори- мый $F \cdot 10^2$, %	$F \cdot 10^4$	$Cl, \%$	$\frac{F \cdot 10^4}{Cl}$
Пресноводные озера						
Боговое, 217	0—50	5,7	0,20	2,0	0,0019	1000
	50—100	5,6	0,34	1,8	0,0017	1000
	100—150	7,9	0,36	2,2	0,0015	1500
	150—200	7,2	0,36	2,2	0,0014	1600
	200—250	7,3	0,30	2,4	0,0019	1300
	250—300	—	—	5,0	0,0025	2000
Щучье, 249	0—50	10	0,45	4,6	0,0023	2000
	50—100	11	0,48	4,8	0,0024	2000
	100—150	11	0,50	6,0	0,0026	2300
	150—200	9,8	0,80	1,8	0,0014	1300
	200—250	—	—	1,8	0,0014	1300
	250—300	—	—	1,8	0,0015	1200
Карасье, 231	300—350	—	0,30	1,8	0,0015	1200
	350—400	—	0,35	2,0	0,0015	1300
	400—450	—	—	—	—	—
	450—500	—	—	—	—	—
	500—550	—	—	—	—	—
	550—600	—	—	—	—	—
Кургальджин, 75 ^к	0—10	7,8	0,10	—	—	—
	10—20	6,2	0,11	—	—	—
	20—30	5,8	0,14	—	—	—
	30—40	7,0	0,0090	—	—	—
	40—50	6,9	0,10	—	—	—
	50—60	—	—	—	—	—
Соляные озера						
Б. Тенгиз, 138	0—15	6,5	0,20	2,9	2,36	1,2
	15—30	6,2	—	2,6	3,11	0,83
	30—45	6,0	0,17	2,4	3,79	0,63
	45—60	5,8	—	3,0	3,95	0,76
	60—70	5,8	0,16	2,0	4,14	0,48
	70—80	6,0	—	3,3	4,14	0,80
Селетынези, 170	80—100	—	—	—	—	—
	100—110	5,9	0,11	—	—	—
	110—120	5,9	0,20	—	—	—
	120—130	6,6	0,17	—	—	—
	130—140	6,5	0,17	—	—	—
	140—150	6,2	0,14	—	—	—
М. Тенгиз, 129	15—20	6,5	0,21	5,4	4,84	1,1
	20—35	6,7	0,15	8,0	6,30	1,3
	35—50	6,7	0,20	9,5	6,73	1,4
	50—65	6,3	0,21	7,0	6,61	1,1
	65—80	6,3	0,16	5,0	5,90	0,85
	80—95	6,3	0,15	4,4	4,91	0,90
М. Тенгиз, 130	95—110	6,3	0,22	5,1	6,24	0,82
	110—125	6,0	0,22	6,5	6,49	1,0
	125—140	6,4	0,11	6,7	6,10	1,1
	140—155	6,1	0,30	6,1	5,95	1,0
	155—170	6,0	0,14	—	—	—
	170—185	6,3	0,20	—	—	—
Жалаулы, 155	185—200	5,9	0,18	8,4	12,67	0,66
	200—215	6,2	0,17	8,0	11,16	0,72
	215—230	6,2	0,13	7,5	9,53	0,79
	230—245	5,6	0,13	7,1	10,26	0,69
	245—260	—	—	—	—	—
	260—275	—	—	—	—	—
Нет данных						

Приложение 9

Вертикальное распределение бора в иловых растворах
озер Казахстана

Озеро, № колонки	Слой ила, см	$B \cdot 10^4$, %	$Cl, \%$	$\frac{B \cdot 10^4}{Cl}$				
				1	2	3	4	5
Иловые отложения								
Алаколь, 10 ^A	10—20	2,5	0,10	25				
	20—30	1,5	0,078	19				
	40—50	1,2	0,060	20				
	70—80	1,0	0,042	24				
	100—110	0,80	0,029	27				
	130—140	0,70	0,031	22				
	160—170	0,60	0,028	21				
	190—200	0,50	0,021	24				
Алаколь, 13 ^A	0—10	2,3	0,13	18				
	20—30	1,7	0,099	17				
	50—60	1,5	0,078	19				
	90—100	1,1	0,061	18				
	110—120	1,0	0,066	15				
	170—180	0,90	0,042	21				
	190—200	0,70	0,040	17				
Жалаулы, 153	0—20	8,3	13,37	0,62				
	20—40	8,1	11,30	0,71				
	40—60	7,3	9,82	0,75				
	60—80	6,6	10,16	0,65				
Жалаулы, 154	0—20	8,2	12,07	0,67				
	20—40	6,7	10,63	0,63				
	40—60	5,6	8,28	0,68				
	60—80	5,4	8,19	0,66				
Жалаулы, 155	0—20	8,2	12,67	0,65				
	20—40	8,0	11,16	0,72				
	40—60	6,7	9,53	0,70				
	60—80	6,6	10,26	0,64				
Селетынези, 165	0—15	12	2,11	5,7				
	20—35	17	2,89	5,9				
	40—55	20	3,20	6,2				
	65—80	22	3,24	6,8				
Селетынези, 170	0—15	13	2,08	6,5				
	15—30	16	2,68	6,0				
	30—45	17	2,90	5,8				
	45—60	16	3,20	5,0				
	60—75	21	3,04	6,9				
Селетынези, 174	0—15	14	2,17	6,3				
	15—30	18	3,07	5,9				
	35—50	20	3,77	5,3				
	55—70	25	3,96	6,3				
Селетынези, 175	0—15	10	1,81	5,5				
	15—30	12	2,55	4,7				
	35—50	14	3,27	4,3				
	55—70	20	3,67	5,5				

Продолжение приложения 9

1	2	3	4	5
Б. Тенгиз , 100	0—10	8,5	3,23	2,6
	20—30	10	3,52	2,8
	50—60	9,7	4,35	2,2
	90—100	9,5	4,88	1,9
Б. Тенгиз , 137	0—15	8,0	2,36	3,4
	15—30	12	3,11	3,8
	30—45	9,9	3,79	2,6
	45—60	9,9	3,95	2,5
	60—80	12	4,14	2,9
	80—100	13	4,14	3,1
Б. Тенгиз , 149	0—15	11	2,57	4,3
	15—30	12	3,18	3,8
	30—45	12	3,89	3,1
	55—70	9,8	4,41	2,2
	80—95	13	4,63	2,8
Сейтень , 150	0—20	42	4,00	10
	20—40	40	3,58	11
	40—60	39	3,96	9,8
	60—80	41	3,40	12
Кулундинское , 185	0—20	8,5	2,52	3,4
	20—25	8,7	2,71	3,2
	30—35	8,9	2,80	3,2
	40—45	8,5	3,00	2,8
	55—60	8,4	2,90	2,9
М. Тенгиз , 129	0—15	15	4,84	3,1
	20—35	17	6,30	2,7
	40—55	20	6,73	3,0
	60—75	19	6,61	2,9
	85—100	20	6,60	3,0
М. Тенгиз , 130	0—15	14	4,91	2,8
	20—35	21	6,24	3,4
	40—55	18	6,49	2,8
	60—75	20	6,10	3,3
	80—95	20	5,95	3,4
	95—100	17	6,02	2,8

Сапропелевые отложения

Боровое , 217	0—50	0,082	0,0019	43
	50—100	0,10	0,0017	59
	100—150	0,070	0,0015	47
	150—200	0,11	0,0014	78
	200—250	0,20	0,0019	100
Щучье , 249	0—50	0,12	0,0025	48
	50—100	0,23	0,0023	100
	100—150	0,29	0,0024	120
	150—200	0,45	0,0026	170

Вертикальное распределение бора в осадках пресноводных и соленоводных озер Казахстана

Озеро , № ко- лонки	Слой ила, см	Общий бор $n \cdot 10^3$, %	Водная вытяжка		
			$B \cdot 10^3$, %	Cl , %	$\frac{B}{Cl}$
1	2	3	4	5	6
С о л я н ы е о з е р а					
Селетытениз , 170	0—15	18	2,9	3,00	0,97
	15—30	16	3,2	2,67	1,2
	30—45	17	3,3	2,57	1,3
	45—60	15	3,3	2,35	1,4
	60—75	16	2,8	1,84	1,5
	75—90	—	2,2	1,37	1,6
Селетытениз , 174	0—15	17	2,2	1,63	1,3
	15—30	19	1,8	1,22	1,5
	35—50	15	1,7	1,31	1,3
	55—70	12	1,7	1,18	1,4
	75—90	8,7	1,5	1,06	1,4
Селетытениз , 165	0—15	10			
	20—35	9,9			
	40—55	9,2			
	65—80	12			
	85—100	13			
Селетытениз , 175	0—15	9,9			
	15—30	7,1			
	35—50	11			
	55—70	13			
	75—90	11			
Б . Тенгиз , 138	0—15	18	3,1	3,11	1,0
	15—30	16	3,0	3,28	0,92
	30—45	18	2,7	3,00	0,90
	45—60	17	2,7	3,22	0,84
	60—80	16	—	3,39	—
	80—100	14	2,7	3,49	7,7
	100—110	18	2,9	3,50	8,3
Б . Тенгиз , 149	0—15	14	4,2	3,13	1,3
	15—30	9	3,8	3,35	1,1
	30—45	13	3,5	3,65	0,96
	55—70	8,5	3,2	4,93	0,65
	80—95	10	3,7	4,00	0,93
Б . Тенгиз , 142	0—15	12			
	15—30	10			
	30—45	10			
	55—70	11			
	70—85	10			
М . Тенгиз , 130	0—15	17	4,9	8,35	0,59
	20—35	16	4,9	6,42	0,77
	40—55	15	4,0	4,96	0,81
Нет данных					

Окончание приложения 10

Продолжение приложения 10

1	2	3	4	5	6
M. Тенгиз, 132	60—75	13	4,0	4,67	0,86
	80—95	12	3,5	4,24	0,83
	95—100	13	3,7	4,41	0,84
	0—20	15	6,6	6,99	0,94
	20—40	10	4,3	7,19	0,60
	40—60	—	4,7	7,99	0,59
	60—60	12	4,6	5,07	0,91
	80—95	13	6,9	5,20	1,3
	95—100	11	6,2	4,81	1,3
Жалаулы, 154	0—20	12	5,0	18,4	0,37
	20—40	13	4,6	12,0	0,38
	40—60	11	5,0	11,1	0,45
	60—80	10	5,3	7,80	0,68
Жалаулы, 155	0—20	10	4,1	14,0	0,29
	20—40	12	4,3	11,5	0,37
	40—60	9,6	5,0	11,3	0,42
	60—80	9,9	4,6	11,0	0,41
	80—100	10	4,0	6,84	0,58
Алаколь, 10 ^A	0—20	7,0			
	20—30	6,1			
	40—50	7,1			
	70—80	6,9			
	100—110	7,0			
	130—140	6,5			
	160—170	6,8			
	190—200	6,0			
Алаколь, 11 ^A	0—10	6,1			
	30—40	7,4			
	50—60	4,8			
	90—100	5,9			
	120—130	5,9			
	150—160	6,9			
Алаколь, 13 ^A	0—10	8,0			
	20—30	8,2			
	50—60	7,7			
	70—80	8,0			
	110—120	8,5			
	150—160	7,1			
	190—200	6,7			
Пресноводные озера (и лы)					
Сасыкколы, 15 ^C	20—30	4,0	—	0,20	—
	40—50	4,1	—	0,015	—
	60—70	3,7	—	0,020	—
	100—110	4,5	—	0,025	—
	180—190	4,0	—	0,015	—
	240—250	3,9	—	0,029	—
Кургальджин, 75 ^K	0—10	5,0	0,74	0,090	8,2
	10—20	4,7	0,65	0,096	6,8
	20—30	5,0	0,60	0,099	6,0
	30—40	4,8	0,72	0,10	7,1
	40—50	4,5	0,69	0,11	6,2

Нет данных

Нет данных

Нет данных

Нет данных

1	2	3	4	5	6
Кургальджин, 112	0—20	5,2	0,48	0,21	2,3
	20—40	4,9	0,44	0,19	2,3
	40—60	5,0	0,40	0,19	2,1
Пресноводные озера (сапропели)					
Боровое, 217	0—50	2,9	0,68	0,030	23
	50—100	2,3	0,94	0,040	23
	100—150	3,3	0,36	0,027	13
	150—200	2,8	0,36	0,039	9,2
	200—250	—	0,33	0,033	10
Карасье, 231	50—100	—	0,62	0,036	17
	100—150	—	0,54	0,029	19
	300—350	—	0,60	0,030	20
Щучье, 249	0—50	3,4	0,59	0,013	45
	50—100	3,7	0,50	0,014	35
	100—150	3,0	0,71	0,010	71
	150—200	3,5	0,61	0,0095	64

Приложение 11

Содержание калия в соляных озерах Казахстана

Озеро	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол}}$, %	$K \cdot 10^3$, %	$K \cdot 10^3 / \Sigma_{\text{сол}}$	$K \cdot 10^3 / Cl$
Прииртышье [294]					
Жалаулы	18. VIII 1956	26,08	30	1,1	1,9
Жалаулы	17. VII 1959	26,17	28	1,1	1,9
Теке	15. VIII 1957	27,91	37	1,3	2,5
Теке	20. VII 1959	27,45	39	1,4	2,7
Кызылкак	19. VIII 1956	25,94	37	1,4	2,4
Кызылкак	18. VII 1959	25,84	44	1,7	2,9
Селетынези	9. VIII 1957	4,24	7,3	1,7	3,4
Селетынези	21. VII 1959	4,07	7,4	1,8	3,4
Селетынези	15. VII 1962	3,40	7,4	2,2	4,0
Анжбулат	26. VI 1959	27,06	85	3,1	7,8
Б. Таволжан	25. VI 1959	26,04	18	0,69	1,2
М. Таволжан	25. VI 1959	26,17	31	1,2	2,0
Коряковское	27. VI 1959	26,83	31	1,2	2,0
Муядды	28. VI 1959	15,23	27	1,8	5,2
Б. Калкаман	11. VII 1959	26,09	33	1,3	2,1
Маралды	23. VI 1959	24,65	51	2,1	3,5
Жамантуз I	10. VI 1959	26,21	41	1,6	2,6
Ямышево	23. VI 1959	21,83	19	0,87	1,6
Туз	22. VI 1959	22,99	43	1,9	3,4
Туз	6. VII 1962	20,93	38	1,8	3,1
Шарбакты	11. VIII 1948	5,67	16	2,8	5,3
Шарбакты	22. VIII 1959	6,22	9,0	1,4	2,9
Чушкалы	17. VIII 1948	4,02	10	2,5	3,5
Чушкалы	22. VI 1959	2,76	8,2	3,0	6,8

Продолжение приложения 11

1	2	3	4	5	6
Сейтень	28. VI 1962	14,62	6,7	0,46	1,7
Бурлю	28. VI 1962	7,43	4,1	0,55	4,8
Жолдама	4. VII 1962	2,83	3,5	1,2	17,9
Жолтырь	29. VI 1962	1,71	1,7	1,0	4,6

Казахское нагорье [294]

Б. Тенгиз	10. VII 1958	6,64	16	2,4	5,6
Б. Тенгиз	16. VII 1957	6,09	16	2,6	5,6
Б. Тенгиз	27. VII 1960	4,29	11	2,6	5,5
М. Тенгиз	25. VII 1956	12,68	38	3,0	5,6
М. Тенгиз	3. VII 1957	22,66	61	2,7	6,0
М. Тенгиз	21. VII 1960	13,18	27	2,1	5,0
Актайлак	17. VII 1958	22,40	38	1,7	3,9
Калмакты	29. VII 1957	15,53	37	2,4	4,6
Калмакты	16. VII 1960	23,70	28	1,2	2,4
Тениз-Коржункольский	11. VIII 1956	6,34	25	4,0	12,8
Тениз-Коржункольский	23. VII 1958	8,83	30	3,4	11
Кобейтуз	26. VIII 1945	28,90	31	1,1	2,4
Кобейтуз	22. VII 1958	27,58	23	0,83	1,5
Кишикарой	1. VIII 1958	26,51	26	0,98	1,8
Жамантуз II	30. VII 1958	13,59	9,1	0,67	0,99
Жолдыбай	24. VII 1958	6,07	18	3,0	5,6
Сексембайсор	29. VII 1958	5,80	56	9,6	18
Мезгильсor	29. VII 1958	7,42	18	2,4	4,2
Молдыбай	29. VII 1958	24,80	48	1,9	3,3
Кипчак	10. VII 1958	6,81	18	2,6	5,9
Калибек	9. VIII 1960	23,20	15	0,65	1,0
Уштаган	23. VIII 1945	27,41	14	0,51	0,81
Уштаган	9. VII 1958	25,87	39	1,51	2,4
Экибастуз	16. VI 1948	7,44	17	2,3	4,1
Экибастуз	2. VII 1960	12,23	14	1,1	2,0

Прибалхашье [294]

Кашкантениз	25. VI 1960	26,76	96	3,6	6,6
Терсаккан	26. VI 1960	24,92	190	7,6	15
Кокдомбак	25. VI 1947	25,20	70	2,8	4,9

Кулундинская степь [294]

Кучук	14. VI 1959	21,74	36	1,7	
Кулундинское	14. VI 1959	5,25	18	3,4	
Б. Яровое	13. VI 1959	19,63	14	0,71	
М. Яровое	14. VI 1959	17,67	16	0,91	
Бурлинское	13. VI 1959	26,83	13	0,48	
Танатар II	21. VI 1959	15,99	32	2,0	
Танатар VI	21. VI 1959	4,27	11	2,6	

Окончание приложения 11

1	2	3	4	5	6
Талас-Чуйская впадина [352]					
Ашикуль	2. X 1942	32,41	420	13	
Тузколь	24. XI 1942	37,40	340	9,1	
Плато Устюрт [37]					
Сам	14. VII 1938	26,95	95	3,5	
Асмайтай	15. VII 1938	26,34	54	2,1	
Кос-Булак	16. VII 1938	27,31	56	2,1	
Барса-Кельмес	11. VIII 1938	28,63	120	4,2	
Сарыкамышская впадина, хорезм [37]					
Сарыкамышское	26. VII 1938	27,82	360	13	
Туз-кыр	26. VIII 1938	27,55	60	2,2	
Кбк-чага	2. VIII 1938	9,31	60	6,4	
Хазарасы	5. VIII 1938	20,11	84	4,2	
Ших-арык	5. VIII 1938	9,84	30	3,0	
Султан-Санджар	7. VIII 1938	28,78	140	4,9	
Аще-баш	7. VIII 1938	27,88	460	16	
Капарас	9. VIII 1938	28,19	170	6,0	
Кара-ходжа	18. VIII 1938	28,84	220	7,7	
Кара-ягач-моюк	18. VIII 1938	31,01	330	11	
Аму-Дарья	5. V 1930	0,088	—	—	
Мангышлак [425]					
Белое	29. VII 1935	29,75	140	4,7	
Красное	31. VI 1935	30,75	450	15	
Кашкарова	26. VII 1937	25,95	147	5,7	
Карачие	28. VII 1937	27,08	279	10	
Караколь	2. VIII 1937	29,05	299	10	
Прикаспийская низменность [243, 352, 425]					
Индер (поверхностная рапа)	4. VI 1935	26,52	519	19	32
Индер (донная рапа)	X. 1938	24,19	755	31	53
Каработан	3. IX 1947	32,93	169	5,1	6,8
Аралсor	12. VII 1935	31,3	120	3,8	28
Аралтобесор	12. VII 1935	23,07	34	1,5	48
Большой Сокрыл	11. VII 1935	26,07	35	1,3	30
Искене	IX 1933	28,21	396	14	30
Байчунаk	V 1940	28,63	430	15	7,0
Чемберты	18. VII 1936	28,44	199	12	23
Досале	17. VII 1936	27,58	331	8,2	17
Чертакты	IX 1953	29,38	241	6,5	167
Каспийское море					
Приаральская низменность [352]					
Жаксыклыч 1		30,2	875	29	
Жаманклыч 1		31,8	629	20	
Жаманклыч 2		29,6	367	12	
Жамантуз		36,5	236	6,5	
Тыек		31,2	94	3,0	
Бохсor		30,2	79	2,6	
Майтуз		32,6	79	2,4	
Аральское море	18. VII 1945	1,05	15	14	41

Примечание. Места взятия проб указаны в таблице 1.

Приложение 12

Содержание калия в пресных и солоноватых озерах
Казахстана

Озеро	Дата взятия пробы	$\Sigma_{\text{сол.}}$, %	$K \cdot 10^3$, %	$K \cdot 10^3 / \Sigma_{\text{сол.}}$	$\frac{\text{Na}}{K}$
Прииртышье					
Бегень	1. VII 1962	0,64	1,9	3,0	80
Костаутерек	1. VII 1962	0,25	1,7	6,8	51
Малыбай	29. VI 1962	0,79	6,0	7,6	48
Пшенды	30. VI 1962	0,54	3,5	6,5	54
Жабагалы	1. VII 1962	0,64	2,2	3,4	85
Казахское нагорье					
Боровое	15. VII 1958	0,016	0,36	22	—
Боровое	2. VIII 1960	0,015	0,33	2,2	5,7
Боровое	5. VII 1963	0,018	0,39	17	—
Б. Чебачье	14. VII 1958	0,062	1,3	21	—
Б. Чебачье	2. VIII 1960	0,053	1,2	23	4,2
Б. Чебачье	7. VII 1963	—	1,0	—	—
М. Чебачье	2. VIII 1960	0,22	2,6	12	—
М. Чебачье	10. VII 1963	0,24	2,5	10	—
Щучье	15. VII 1958	0,020	0,18	9,0	—
Щучье	2. VIII 1960	0,025	0,38	15	9,7
Щучье	10. VII 1963	0,031	0,31	10	—
Зерендинское	15. VI 1961	0,095	3,9	41	4,3
Арыкбайлык	14. VII 1961	0,070	3,0	43	3,3
Имантау	25. VII 1958	0,073	1,4	19	—
Имантау	14. VII 1961	0,065	2,2	34	5,6
Шалкар	13. VII 1961	0,50	2,2	4,4	6,7
Лобаново	14. VII 1961	0,061	3,5	57	2,8
Айдабаль	15. VII 1961	0,076	2,2	29	6,2
Котырколь	11. VII 1961	0,048	2,7	56	2,4
Акколь	6. VII 1960	0,43	5,5	13	15
Салмаколь	23. VII 1958	0,87	2,0	2,3	90
Жукей	11. VII 1961	0,37	2,6	7,0	42
Тасшолкар	11. VII 1961	0,46	1,3	2,8	87
Кургальджин	15. VIII 1958	0,28	1,6	5,7	—
Кургальджин	15. VII 1960	0,18	1,3	7,2	33
Шолак	20. VII 1961	0,53	0,67	1,3	20
Уялышолкар	18. VII 1960	0,062	0,67	11	9,0
Жаныбекшол- кар	18. VII 1960	0,060	0,70	12	33
Коржунколь	15. VIII 1958	0,090	0,81	9,0	—
Коржунколь	16. VI 1961	0,11	0,51	4,6	47
Борхоколь	16. VI 1961	0,12	0,68	5,7	24
Сабындыколь	29. VII 1960	0,11	2,3	21	7,0
Турайгыр	20. VI 1961	0,17	4,1	24	12
Джасыбай	1. VIII 1960	0,12	3,1	26	6,0
Балхаш (запад- ний берег)	5. VIII 1958	0,094	0,73	7,8	—
Жаксы-Жангы- стай	20. VII 1958	0,066	0,67	10	2,5
Асаубалык	10. VII 1958	0,35	2,1	6,0	41
Шолакшолкар	18. VII 1960	0,16	0,58	3,6	19
Сасыкколы	15. VII 1962	0,037	0,46	12	9,4

Приложение. Места взятия проб указаны в таблице 8.

Содержание Li, K, Rb и Cs в илах пресноводных
и соленых озер, %

Озеро	№ пробы	$Li \cdot 10^3$	K	$Rb \cdot 10^3$	$Cs \cdot 10^3$	Cop_2
Пресноводные илы						
Кургальджин	40	2,4	1,7	7,3	0,36	0,35
	73	1,3	—	6,5	0,30	0,37
	72	2,2	1,8	8,0	0,33	0,54
	108	2,3	1,6	7,6	0,38	1,2
	121	3,0	1,7	7,4	0,42	1,3
	107	2,4	2,2	8,0	0,34	1,9
	112	3,0	2,0	6,3	0,30	2,0
	125	2,2	1,7	7,0	0,34	2,5
	124	2,4	—	7,2	0,29	3,2
	105	2,5	1,8	8,3	0,42	3,2
Кошкарколь	146	1,9	1,5	10	1,0	5,0
	129	1,5	1,5	7,8	0,45	5,7
	109	1,8	1,9	6,8	0,55	5,8
	167	1,9	1,4	5,9	0,55	7,5
	187	1,9	1,8	7,1	0,45	5,1
Сасыкколы	190	2,0	1,6	7,1	0,68	5,0
	191	1,6	1,9	8,5	0,51	5,4
	195	—	2,0	11	—	—
	275	1,4	1,8	6,5	0,60	1,9
Жукей	224	1,7	1,9	10	1,2	2,1
	225	1,4	1,9	9,2	0,97	2,5
	211	1,7	—	5,4	0,48	1,0
	213	1,6	—	5,5	0,32	4,0
Балхаш, запад- ная часть	216	1,7	—	6,3	0,31	3,5
	209	1,5	—	6,5	0,37	3,9
Соленоводные илы						
Селетынез	172	3,2	1,7	6,5	0,42	1,0
	170	3,2	1,6	8,6	0,48	1,1
	174	3,5	1,2	8,0	0,45	0,94
Б. Тенгиз	138	4,0	1,5	7,7	0,45	2,0
	141	3,3	1,2	9,3	0,71	1,2
	142	3,0	1,7	6,8	0,50	1,1
М. Тенгиз	130	3,1	1,3	5,5	0,50	1,1
	131	2,2	1,4	6,9	0,72	0,52
	132	2,8	1,7	5,9	0,39	0,99
Жалаулы	153	3,1	1,5	6,7	0,55	0,73
	154	2,6	1,3	6,3	0,34	0,75
	155	2,1	1,2	6,2	0,43	—
Калибек	180	3,2	1,3	6,9	0,42	0,77
	181	1,7	1,2	5,7	0,40	1,0
	183	2,2	1,4	7,1	0,39	1,3
	110	2,1	—	6,4	0,33	1,5
Кулундинское	128	1,9	—	6,0	0,37	1,9
	117	2,0	—	6,5	0,40	—
	119	1,8	—	7,2	0,49	—

Приложение 14

Соосаждение Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с гуминовыми кислотами сапропелей в зависимости от рН раствора

Co^{2+}		Ni^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
I	II	I	II	I	II	I	II
1,5	12,8	1,9	12,7	1,4	13,8	1,4	21,2
2,1	14,7	2,6	40,3	2,0	22,7	2,6	33,6
3,3	34,8	2,9	48,4	2,4	28,4	3,5	38,4
3,8	67,1	3,5	58,9	3,1	57,8	4,2	68,1
4,0	64,1	4,3	44,0	3,7	62,1	4,5	66,3
4,3	66,0	4,9	45,0	4,2	64,7	5,0	68,2
4,5	63,8	5,1	37,1	4,6	63,9	6,4	56,7
4,7	58,9	5,4	28,6	5,7	43,8	7,1	38,4
5,4	58,1	6,0	23,5	6,5	33,8	7,5	33,2
6,9	40,3	6,7	19,2	6,8	25,9		

Приложение 15

Соосаждение Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} с фульвокислотами сапропелей в зависимости от рН раствора

Co^{2+}		Ni^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
I	II	I	II	I	II	I	I
4,8	7,9	5,8	7,5	3,3	9,8	4,3	14,6
6,2	26,8	6,5	8,8	4,5	25,9	5,3	29,6
6,6	30,0	7,2	25,5	5,1	48,3	6,1	45,9
7,0	44,0	7,4	37,9	5,2	48,8	6,5	54,7
7,2	49,3	7,7	42,5	5,5	52,0	6,7	53,9
7,4	49,0	7,8	46,0	5,7	48,5	7,0	56,8
7,5	48,8	8,0	47,4	6,1	52,8	7,2	55,4
7,9	43,5	8,2	46,7	7,1	42,7	7,7	51,3
8,2	41,2	8,3	45,0	7,4	41,3	8,3	43,2

Примечание. Здесь и в приложении 14 I—рН, II—% извлечения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

3

Глава I

Химическая характеристика рассолов и вод северных, центральных и юго-восточных районов Казахстана

6

Озера

26

Реки

29

Подземные воды

Глава II

Распределение главнейших ионов в иловых растворах озер

34

Глава III

Распределение йода в водах и донных отложениях озер

64

Особенности миграции йода в природных водах

76

Распределение йода в иловых растворах озер

78

Условия накопления йода и формы его нахождения в озерных осадках

81

Глава IV

Распределение брома в водах и донных отложениях озер

95

Особенности миграции брома в природных водах

102

Распределение брома в иловых растворах и осадках озер

102

О возможности использования брома, бром-хлорного и бром-йодного коэффициентов для диагностики осадочных отложений

111

Глава V

Распределение фтора в водах и донных отложениях озер

120

Особенности миграции фтора в природных водах

132

Распределение фтора в осадках и иловых растворах озер

132

Глава VI

Распределение бора в водах и донных отложениях озер

143

Особенности миграции бора в природных водах

157

Распределение бора в иловых растворах озер

157

Условия накопления бора в озерных осадках и возможности его использования для диагностики осадочных пород

163

О соосаждении борат-ионов с гидроокисью железа

174

Г л а в а VII

Распределение щелочных элементов в водах и донных отложениях озер	176
Особенности миграции лития в природных водах	184
Особенности миграции калия в природных водах	184
Условия накопления щелочных элементов в озерных осадках	190

Г л а в а VIII

Распределение тяжелых металлов (Co, Ni, Cu, Zn) в водах и донных отложениях озер	200
Особенности миграции металлов в поверхностных водах	208
Распределение металлов в донных отложениях озер	208
Формы нахождения металлов в озерных осадках	225
О соосаждении металлов с гуминовыми кислотами	229
З а к л ю ч е н и е	233
Л и т е р а т у р а	239
П р и л о ж е н и я	263

Алексей Инсенович Мун, Абикен Бектурович Бектуров

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОЕМАХ КАЗАХСТАНА

*Утверждено к печати Ученым советом ордена Трудового
Красного Знамени Института химических наук
Академии наук Казахской ССР*

*Редактор И. Л. Федорова
Худож. редактор И. Д. Сущих
Техн. редактор В. К. Горячкина
Корректоры И. Л. Подгорная, Л. С. Нестерова*

* * *

Сдано в набор 2/VI 1971 г. Подписано к печати 11/VIII 1971 г.

Формат 60×90¹/₁₆. Бумага № 1. Печ. л. 18,13.

Уч.-изд. л. 20. Тираж 900. УГ04205.

Цена 2 р. 24 коп.

* * *

Типография издательства «Наука», г. Алма-Ата, ул. Шевченко, 28.