

УДК 631.412:631.74:551

СОЛЕВЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ В ПОЧВАХ ОСУШЕННОГО ДНА АРАЛЬСКОГО МОРЯ

Г. В. Харитонов^{1*}, Г. В. Стулина², Е. В. Шеин^{3,5},
А. В. Дембовецкий³, В. О. Крутикова^{1,4}

¹ Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук, 680000, Россия, Хабаровск, ул. Дикопольцева, д. 56

² Научно-информационный центр Межгосударственной координационной водохозяйственной комиссии в Центральной Азии, 100187, Узбекистан, Ташкент, массив Карасу-4, д. 11А

³ МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12

⁴ Институт тектоники и геофизики имени Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения Российской академии наук, 680000, Россия, Хабаровск, ул. Ким Ю. Чена, д. 65

⁵ ФИЦ «Почвенный институт имени В.В. Докучаева», 119017, Россия, Москва, Пыжевский пер., д. 7, стр. 2

* E-mail: gkharitonova@mail.ru

Солевые новообразования различных по гранулометрическому составу приморских солончаков осушенного дна в юго-западной части Аральского моря изучали рентгенфлюоресцентным, электронно-микроскопическим, седиментационным методами анализа и лазерной дифрактометрии. Поверхностные слои почв песчаного и глинисто-пылеватого состава значительно засолены и обогащены CaCO_3 . Распределение CaCO_3 по площади достаточно однородно, что свидетельствует об относительно близких условиях его образования при осушении. Содержание солей варьирует от 3,1 до 5,8% в глинисто-пылеватых почвах и от 0,4 до 1,2% в песчаных. Наибольшей засоленностью характеризуются глинисто-пылеватые почвы, где помимо гипса и галита образуются легкорастворимые соли — эугстерит ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), астраханит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Выявлен темплатный механизм аккумуляции CaCO_3 в почвах. Результат взаимодействия CaCO_3 с твердой фазой отложений зависит от их гранулометрического состава, который определяет преимущественный размер частиц и, соответственно, число центров кристаллизации. В песчаных почвах при малом числе центров кристаллизации происходит образование CaCO_3 -кутан разной степени устойчивости и покрытия поверхности песчаных зерен. В глинисто-пылеватых почвах при большом количестве центров кристаллизации в стесненных условиях для роста кристаллов осаждение CaCO_3 приводит к образованию молекулярных кластеров, которые связывают глинистые и пылеватые частицы в CaCO_3 -микроагрегаты. Установлена причина повышенной активности солевых новообразований в процессах эолового переноса: этому переносу и, соответственно, засолению прилегающих территорий способствует блокировка кальцитом центров адсорбции в глинах, что предотвращает связывание растворимых солей в глинисто-солевых микроагрегатах.

Ключевые слова: солончаки, гранулометрический состав, солевой состав, карбонаты, эвапориты, электронная микроскопия.

Введение

Арал, одно из самых больших терминальных озер на Земле, расположено в Туранской низменности, Центральная Азия. Эта территория является естественной лабораторией ландшафтной экологии и гидрологии голоцена. Палеолимнологическая реконструкция динамики уровня Аральского моря до 12-го тысячелетия до н. э. включительно свидетельствует о длительной истории чередования фаз регрессии и трансгрессии, обусловленных влиянием климатических, тектонических и антропогенных факторов [4, 5, 7, 10, 24, 25]. За последние 60 лет объем и площадь Аральского моря катастрофически уменьшились, в основном из-за забора воды для орошения из питающих его рек Амударьи и Сырдарьи. Эти процессы преобладают

в центральной и мелководной юго-восточной части Аральского моря, где полоса осушки достигает уже более 150 километров. Именно в восточной и юго-восточной частях Аральского моря существенно возрастает минерализация морской воды, с 90 до 350 г·л⁻¹ с 2006 г. по настоящее время [1, 8, 25].

На осушенной части дна формируются первичные примитивные почвы, отличающиеся от зональных. Начальный этап формирования почвенного покрова связан с интенсивным засолением грунтов. Засолению способствуют осаждение солей при испарении морской воды, близкое залегание высокоминерализованных, до 50 г·л⁻¹, грунтовых вод, плоский рельеф и бессточность территории. На последующих стадиях развития почв солончаковые процессы, вызванные гидрологическими условиями, затухают, но во много раз возрастает роль кли-

матического фактора, под влиянием которого дальнейшее развитие почв идет по пустынному типу. При прогрессирующем отступлении моря формируются приморские солончаки (гидроморфные, полугидроморфные, полуавтоморфные, автоморфные), пустынные песчаные почвы и разнообразные пески, их сочетания и комплексы. Приморские солончаки относят к особому типу засоленных почв. Особенности этих почв заключаются не только в специфике водно-солевого режима, но и в слабой дифференциации почвенного профиля, низкой биогенности, преобладании процессов разрушения органических

веществ и почти полном отсутствии их аккумуляции. Их относят к интразональным почвам. Относительно равномерное распределение солей по всему профилю почвогрунтов в первые годы развития молодой суши в аридных условиях сменяется интенсивным накоплением солей в поверхностных горизонтах (до 10–13%). Как следствие, поставальные поверхности Аральского моря, главным образом его восточной части, представляют собой источник эолового материала с высоким содержанием солей (до 1,5%). Эоловый разнос солей, который зафиксирован на расстоянии нескольких тысяч

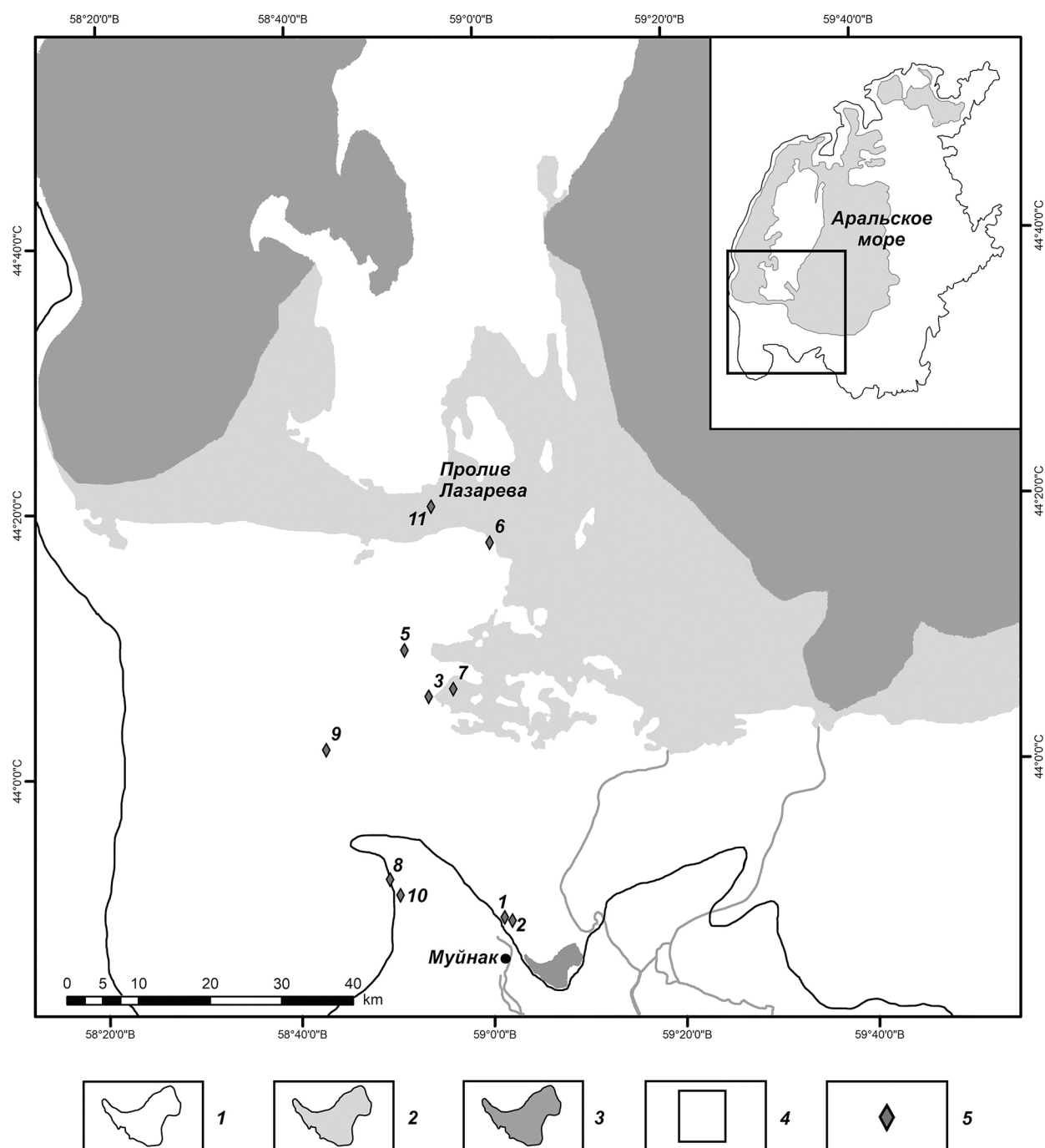


Рис. 1. Схематическая карта мест отбора образцов: 1–3 — акватория Аральского моря по состоянию на 1960, 2000 и 2018 гг. соответственно, 4 — район исследований, 5 — точки отбора проб

километров от моря, отрицательно сказывается на растительности прилегающих районов [8, 17].

Цель работы — изучение особенностей состава и морфологии солевых новообразований почв осушенного дна Аральского моря, их наиболее засоленных поверхностных горизонтов.

Объекты и методы исследования

В данной работе рассмотрены почвы юго-западной части осушенного дна Аральского моря как продолжение наших исследований засоленных почв региона [2, 3, 14, 24]. Эти работы проводились в октябре 2018 г.; места отбора проб указаны на схематической карте (рис. 1). Образцы почв были отобраны из слоя 0–10 см (далее — поверхностный горизонт). В тех точках, где было отмечено образование солевых корок, дополнительно были отобраны образцы с поверхности, слой 0–1 см (далее — поверхностный слой).

Основные методы исследования — гранулометрический и валовой химический анализы, ртутная электронная микроскопия (РЭМ-анализ) — дополнены стандартными физико-химическими методами. Гранулометрический состав определяли методом лазерной дифракции (распределение по объему). Лазерную дифрактометрию образцов проводили на анализаторе размера частиц SALD-

2300 (проточная ячейка) (SHIMADZU, Япония). Для этого водную суспензию образца перед анализом в течение 10 с обрабатывали ультразвуком (встроенный ультразвуковой диспергатор для гомогенизации проб). Навеска зависела от абсорбции полученной суспензии и в среднем составляет от 0,5 до 1 г. РЭМ-анализ проведен с использованием VEGA 3 LMH (TESCAN, Чешская Республика). Для съемки образцы (предварительно растерты и просеяны через сито 2 мм, ракушечник удален перед растиранием) подготовлены методом просыпки, напыление — Pt, увеличение — до 20000. Для анализа элементного состава фаз использовали энергодисперсионный спектрометр X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Определение pH, удельной электропроводности и содержания растворимых солей проводили в водной вытяжке из почв при соотношении твердая фаза/раствор, равном 1:5, с помощью измерителя комбинированного Seven Multi S-47k, Mettler-Toledo (Швейцария). Краткая характеристика свойств образцов представлена в таблице 1.

Результаты

Гранулометрический состав и характер засоления. Анализ солевого состава почв осушенного дна Аральского моря представим данными грануло-

Таблица 1

Характеристика гранулометрического и химического состава и физико-химических свойств поверхностных горизонтов почв осушенного дна Аральского моря

Номер точки, глубина отбора, см		% раку- шечника	pH _{водн.}	ЕС, мСм/см	S, %	ПП, %	Содержание гранулометрических фракций (мкм), %			
							< 2	2–50	50–100	100–2000
T. 1	0–10	0	7,9	19,6	5,80	16,3	7,8	76,1	12,4	3,7
T. 2	0–10	0	8,4	10,1	2,84	27,7	3,8	36,0	20,2	40,0
T. 3	0–1	0,1	8,7	21,1	6,62	10,2	0	15,5	13,1	71,4
	1–10	0	8,2	18,3	5,43	17,7	7,3	81,1	9,5	2,1
T. 5	0–10	2,2	7,9	2,3	0,58	11,3	0	7,8	11,3	80,9
T. 6	0–1	0,5	9,1	23,0	6,92	10,4	0	1,6	0,2	98,2
	1–10	3,9	8,7	10,9	3,06	16,8	6,3	30,9	21,8	41,0
T. 7	0–1	21,7	8,0	1,0	0,21	15,0	0	0,1	0	99,8
	1–10	13,3	7,7	1,7	0,42	12,6	0	0	0,8	99,2
T. 8	0–1	0,1	10,0	0,8	0,17	2,4	0	0,3	2,5	97,5
	1–10	0,5	8,4	4,7	1,25	10,8	0	6,3	0	93,7
T. 9	0–1	0,3	8,0	8,8	2,42	9,9	0	15,1	4,6	80,3
	10–15	0,4	8,7	0,1	0	2,9	0	1,2	9,7	89,1
T. 10	0–10	0	8,2	4,4	1,17	12,6	3,8	59,3	12,9	24,0
T. 11	0–1	2,5	9,3	65,9	22,23	16,3	0	4,6	2,3	93,1

Примечание. EC — удельная электропроводность водной вытяжки, S — содержание водорастворимых солей в почве, $ПП$ — потери при прокаливании.

Таблица 2

Валовой состав почв осушенного дна Аральского моря, %*

Номер точки, глубина отбора, см		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	S
T. 1	0–10	44,63	0,59	11,49	6,44	0,10	11,57	4,72	6,89	2,25	0,67
T. 2	0–10	23,53	0,23	3,72	2,82	0,14	40,74	2,04	1,89	0,91	0,91
T. 3	0–1	51,31	0,22	4,74	1,99	0,04	9,77	3,82	10,15	1,33	4,69
	1–10	40,26	0,56	10,04	6,47	0,10	15,23	4,92	5,09	2,13	1,37
T. 5	0–10	55,56	0,28	6,29	2,44	0,05	14,62	1,68	1,84	2,19	0,62
T. 6	0–1	58,58	0,07	1,90	1,06	0,03	8,59	3,45	10,17	0,57	3,70
	1–10	43,40	0,34	5,61	2,92	0,06	18,94	2,66	4,01	1,42	1,37
T. 7	0–1	51,84	0,11	2,24	1,94	0,04	20,26	0,74	0,71	0,74	0,36
	1–10	54,88	0,10	2,32	1,77	0,03	17,30	0,45	0,84	0,87	1,64
T. 8	0–1	84,09	0,31	8,31	2,05	0,05	2,14	0,82	2,56	3,04	0,06
	1–10	69,42	0,13	5,04	1,68	0,04	15,13	0,54	1,61	2,43	0,40
T. 9	0–1	62,84	0,23	4,48	2,83	0,06	10,64	2,82	2,83	0,87	2,44
	10–15	90,89	0,22	5,00	1,71	0,05	2,99	0,99	1,33	1,33	0,04
T. 10	0–10	51,23	0,54	9,32	5,29	0,10	12,66	3,50	3,06	1,87	0,26
T. 11	0–1	27,44	0,04	1,08	0,73	0,02	8,70	2,66	48,01	0,35	12,00

Примечание.* — обозначения те же, что и в табл. 1.

метрического состава, который характеризует не только условия аккумуляции отложений, но и способность их к ветровому переносу. Так, крупный, средне- и мелкозернистый песок под воздействием ветра перемещается и переносится (волочение и сальтация соответственно) на небольшие, до нескольких метров, расстояния. В отличие от крупных фракций тонкий песок, пылеватый и глинистый материал (размер частиц 50–100, 2–50 и менее 2 мкм соответственно) может переходить во взвешенное состояние и переноситься на большие расстояния, до 1000 км и более [15, 19].

Согласно данным гранулометрического состава и РЭМ-анализа исследуемая серия образцов четко подразделяется на две подгруппы: песчаные (тт. 5, 7–9) и глинисто-пылеватые почвы (тт. 1–3, 6, 10). Последние являются реальным (поверхностный слой) и потенциальным (поверхностный горизонт) источником эолового материала пылевато-солевых аэрозолей. В результате ветрового переноса поверхностные глинисто-пылеватые слои приморских солончаков существенно опесчанены по сравнению с поверхностными горизонтами. Так, в т. 3 содержание песчаных частиц размером более 100 мкм в поверхностном слое составляет 71%, в поверхностном горизонте — 2%. Для песчаных почв процесс отмечен как тенденция.

Согласно результатам химического анализа почвы осушенного дна значительно засолены и обогащены карбонатом кальция. Содержание карбона-

та кальция в почвах относительно постоянно: в солончаках и песчаных почвах его среднее содержание составляет около 15% в пересчете на CaO (табл. 2). При сравнении мы не учитывали крайне высокие значения содержания CaO (> 40%) и потерь при прокаливании (28%) в т. 2, поскольку это образец из карьера, где гидротермальные условия для осаждения CaCO₃ существенно другие, чем для остальных почвенных разностей осушенного дна. К анализу особенностей солевого состава отложений в этой точке мы вернемся ниже.

В поверхностном слое глинисто-пылеватых и песчаных почв содержание карбоната кальция несколько ниже и в пересчете на CaO, и по данным потерь при прокаливании. Это связано с увеличением вклада песчаных фракций и растворимых солей, главным образом солей натрия. Повышенное содержание карбоната кальция в т. 7 обусловлено большим содержанием ракушечника (более 20%), мелкие остатки которого удалить для анализа не представлялось возможным.

Засоленность в исследуемом ряду почв изменяется более чем на порядок (от 0,4 до 5,8% в поверхностных горизонтах). Величина засоления определяется гранулометрическим составом почв, их способностью сорбировать и удерживать растворимые соли после их кристаллизации. В песчаных отложениях содержание растворимых солей составило 0,4–1,2%, а в глинисто-пылеватых отложениях — 3,1–5,8%. Засоление поверхностного слоя еще

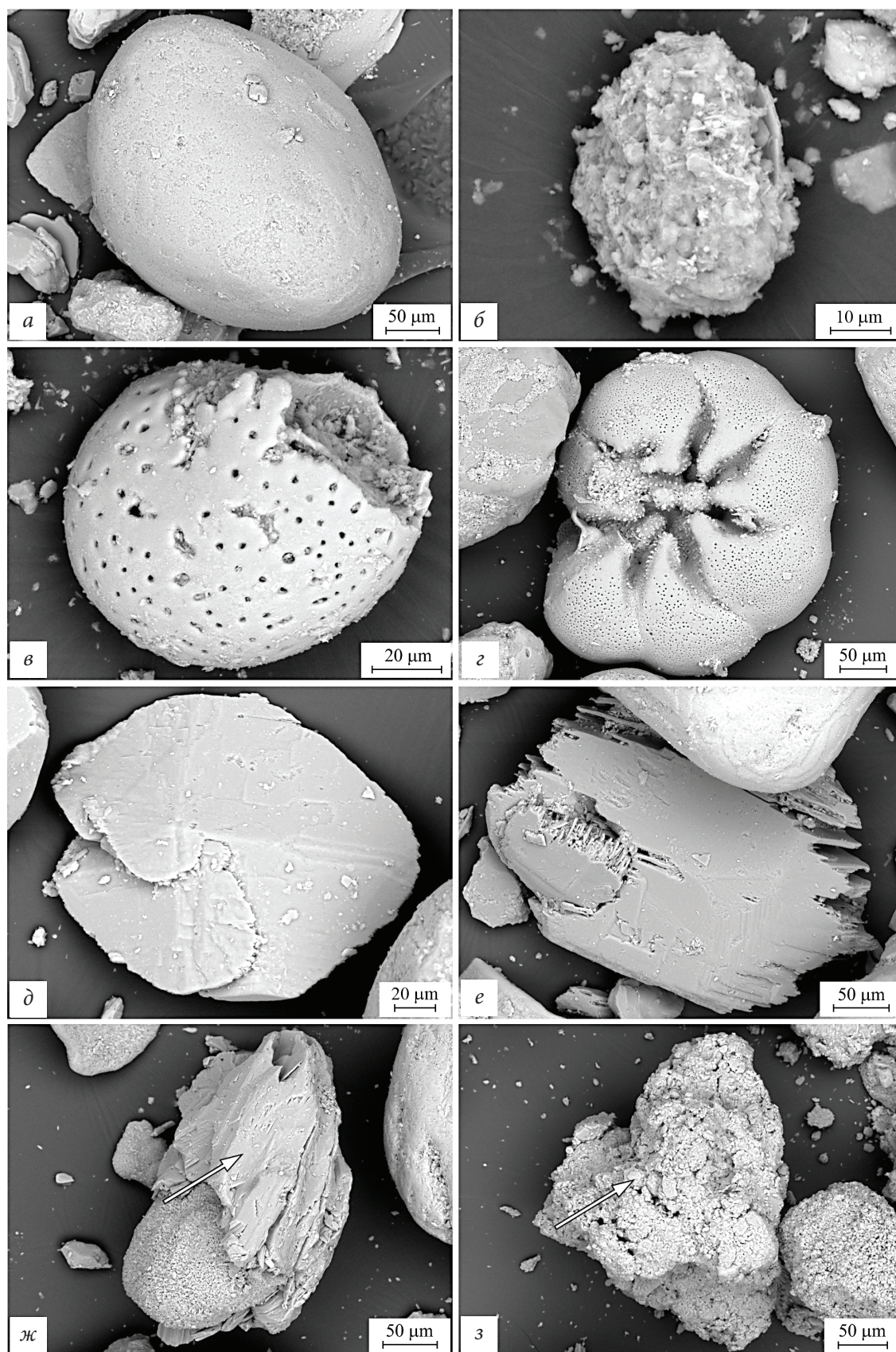


Рис. 2. Микрофотографии выделений карбоната кальция (а-г) и гипса (д-з) в почвах осушенного дна Аральского моря в поверхностных горизонтах 0–10 см (РЭМ, BSE-детектор): а, в — CaCO_3 -ооиды, тт. 7 и 6 соответственно; б — CaCO_3 -глинисто-солевые микроагрегаты, т. 1; г — фораминиферы рода *Elphidium*, т. 8; д, е — чечевичные кристаллы гипса; ж — кристаллизация гипса на CaCO_3 -ооидах (стрелка), т. 7; з — CaSO_4 -глинисто-солевой микроагрегат (стрелка — ЭДС-анализ), т. 2

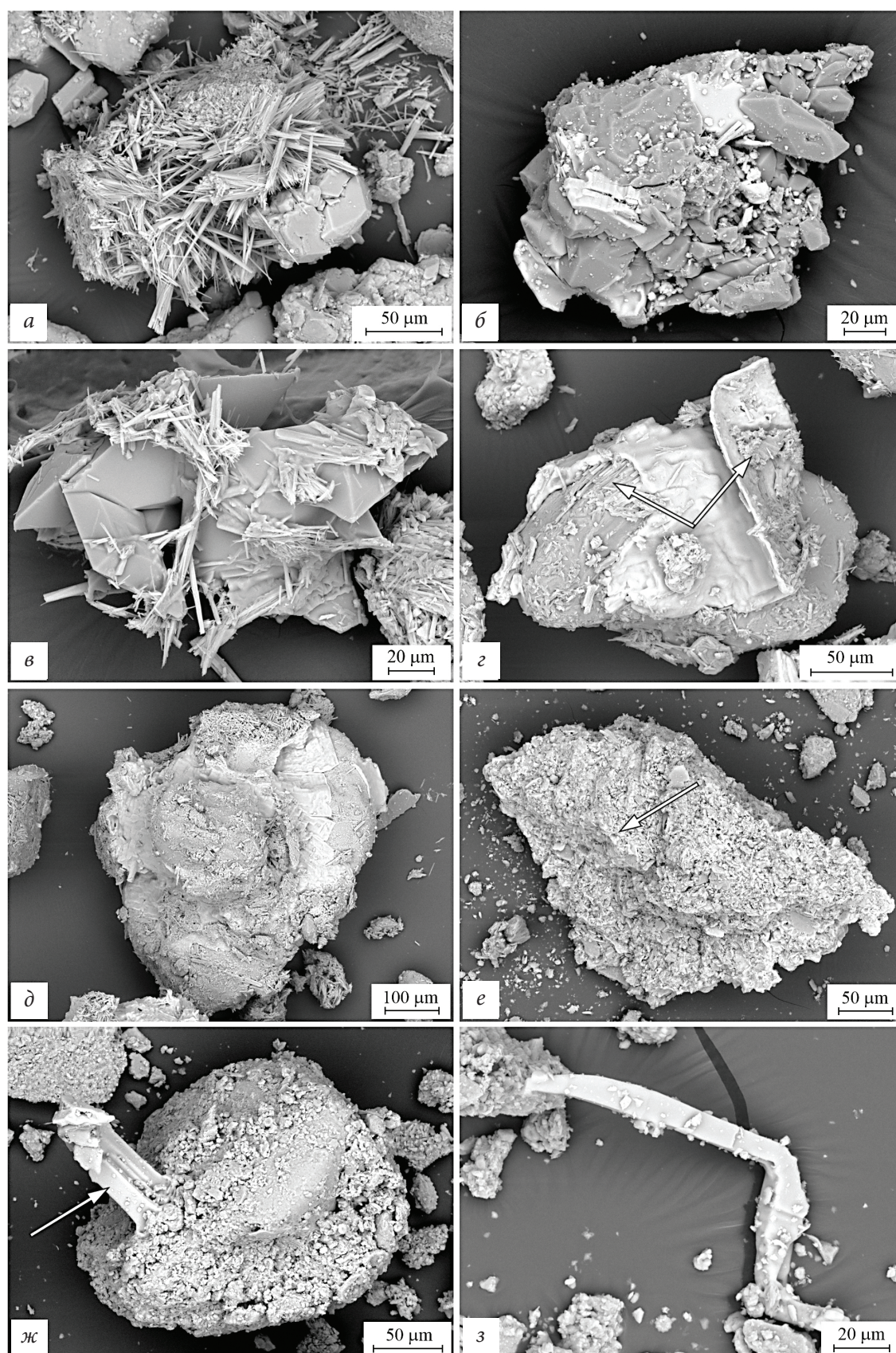


Рис. 3. Микрофотографии выделений легко растворимых солей (РЭМ, BSE-детектор): а — зугстерит; б — астраханит; в — мирабилит; г — NaCl-кутана на поверхности CaCO_3 -ооида, образованная после осаждения зугстерита (стрелки); д — микроагрегат из песчаных частиц с участием NaCl, т. 11; е — NaCl-глинисто-пылеватый микроагрегат с участием CaCO_3 (стрелка — ЭДС-анализ), т. 1, 0–10 см; ж, з — столбчатые кристаллы NaCl, «прорастающие» из CaCO_3 -глинисто-пылеватых микроагрегатов, т. 2, 0–10 см

выше: до 2,4 в песчаных и 6,9% в глинисто-пылеватых почвах. Максимальное засоление отмечается в почвах последней к настоящему времени стадии осушения. В проливе Лазарева, где после осушения образовалась солевая пустошь, засоленность поверхностного слоя составляет более 20%. Для сравнения отметим, что засоленность почв прибрежной суши по состоянию на 1960 г., когда началось катастрофическое падение уровня Аральского моря, также достаточно высокая (1,2% в т. 10), что свидетельствует о длительности сохранения растворимых солей в глинисто-пылеватых отложениях.

Особенности формирования, состава и морфологии солевых новообразований. Кальцит. В песчаных отложениях осаждение CaCO_3 происходит преимущественно на поверхности песчаных зерен с образованием CaCO_3 -ооидов размером до 250–300 мкм различной степени покрытия зерен (рис. 2а). В зависимости от условий осушения и минерализации морской воды на ооидах могут кристаллизоваться и растворимые соли. Так, в т. 11 (пролив Лазарева) на CaCO_3 -ооидах осаждаются сульфаты и хлорид натрия. В глинисто-пылеватых отложениях осаждение CaCO_3 происходит преимущественно на поверхности глинистых и пылеватых частиц с образованием микроагрегатов (рис. 2б), что связано со стесненными условиями роста кристаллов CaCO_3 [9]. Размер микроагрегатов варьирует от 50 до 250–400 мкм. Помимо ооидов с относительно гладкой поверхностью были диагностированы CaCO_3 -ооиды, поверхность которых пронизана радиальными порами диаметром до 1,5 мкм. Их формирование происходит, по-видимому, на биологических темплатах (рис. 2в). В накоплении в отложениях карбоната кальция участвуют и фораминиферы рода *Elphidium* (рис. 2г). Их твердая оболочка (тест) размера песчаной фракции 0,1–1 мм имеет спиральную форму и состоит из CaCO_3 . Наибольшее количество фораминифер отмечено в тт. 6, 7 и 8. При чрезвычайно высокой концентрации в отложениях CaCO_3 (т. 2, карьер) наблюдалось образование его отдельных мезокристаллов размером до 10–15 мкм. Более крупные, размером до 40 мкм, ромбоэдрические кристаллы кальцита были диагностированы единично.

Новообразования гипса. Множественные выделения гипса были диагностированы как в глинисто-пылеватых, так и в песчаных отложениях последней к настоящему времени стадии осушения в тт. 3, 6 и 7, находящихся на недавно осушенном дне (рис. 1). В ранее осушенных отложениях, глинисто-пылеватых по гранулометрическому составу, они встречаются единично (тт. 1, 2 и 10). В песчаных же отложениях (тт. 8 и 9) отмечается накопление гипса, что, по-видимому, связано с высокой минерализацией грунтовых вод и водопроводящими свойствами песчаных отложений. Наибольшим размером, до 650 мкм, характеризуются агрегации

гипса в поверхностном слое т. 9 при близком уровне грунтовых вод. Гипс образует чечевичные кристаллы размером до 100 мкм, их двойники (рис. 2д) и агрегации размером до 250–300 мкм. Отметим, что к воздействию воды чечевичные кристаллы слабо устойчивы (рис. 2е). В песчаных отложениях (т. 7) образуются меньшие по размеру ромбоэдрические кристаллы и их агрегации размером до 250–300 мкм. Кроме того, согласно ряду кристаллизации солей из морской воды, обратному их растворимости, гипс образует своеобразные наросты-шапки на CaCO_3 -ооидах (рис. 2ж, стрелка), как, в свою очередь, на поверхности кристаллов гипса осаждаются кристаллы NaCl . В отличие от карбоната кальция участие гипса в образовании глинисто-солевых микроагрегатов было отмечено единично (рис. 2з, стрелка).

Мирабилит и двойные сульфаты. Вследствие высокой подвижности более растворимых, чем гипс, сульфатов их образование было диагностировано лишь в поверхностном слое глинисто-пылеватых отложений последней к настоящему времени стадии осушения (тт. 3 и 6) и в проливе Лазарева (т. 11). Глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, одна из основных солей при испарении морской воды, диагностирован не был. Здесь создаются условия для образования более растворимого эугстерита – это метастабильный глауберит $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с повышенным содержанием натрия. Эугстерит представлен агрегациями игольчатых кристаллов размером до 500 мкм (рис. 3а), в составе которых участвуют «встроенные» кристаллы NaCl . Из двойных сульфатов была диагностирована еще более растворимая соль — астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22]. Выделения астраханита представляют собой ксеноморфные кристаллы размером до 500 мкм (рис. 3б).

Образование в поверхностных горизонтах доломита $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ в виде отдельных микрокристаллов размером до 60 мкм и пластинчатых ксеноморфных выделений размером до 2000 мкм связано с возрастанием содержания магния в морской воде. Кутаны CaCO_3 -ооидов также характеризуются повышенным содержанием Mg (атомное соотношение $\text{Mg}:\text{Ca} = 1:4$).

Отложения пролива Лазарева (т. 11, солевая пустошь) характеризуются аномально высокими содержаниями натрия и серы: 48% Na_2O и 12% S по данным валового анализа. Как следствие, из сульфатов основная из присутствующих в почве соль — мирабилит, наряду с эугстеритом и астраханитом, который представлен множественными агрегациями ромбоэдрических идиоморфных кристаллов (рис. 3в). Размер агрегаций достигает 500 мкм. В почвах, осушенных ранее (тт. 3 и 6), мирабилит не был обнаружен. Как и в случае с гипсом, образование глинисто-солевых микроагрегатов с участием легкорастворимых сульфатов не зафиксировано.

Новообразования NaCl . Максимальное проявление NaCl в виде отдельных «идеальных» кубических

кристаллов и их агрегаций было отмечено в опесчанном поверхностном слое глинисто-пылеватых отложений последней стадии осушения (т. 3 и 6), которые характеризуются высоким уровнем засоления. В поверхностных горизонтах выделений NaCl меньше, как меньше и засоленность. Причем засоленность отложений и проявлений NaCl в т. 3 по сравнению с т. 6 больше почти в два раза, что, по-видимому, связано с большим временем поступления солей из засоленных придонных вод. Как результат, именно в отложениях т. 3 было зафиксировано участие NaCl в составе CaCO_3 -глинисто-солевых микроагрегатов.

В песчаных отложениях той же стадии осушения (т. 7) выделения NaCl диагностированы не были. В отложениях пролива Лазарева новообразования NaCl встречаются главным образом на CaCO_3 -ооидах в виде отдельных микрокристаллов и гибких кутан на прослойке из эугстерита (рис. 3г). Здесь были обнаружены и микроагрегаты из песчаных частиц, скрепленных тонкими пластинчатыми кристаллами NaCl (рис. 3д).

В почвах, осушенных ранее, количество и морфология новообразований NaCl также зависят от гранулометрического состава отложений. В песчаных почвах содержание NaCl либо слишком мало для диагностики (т. 5), либо он образует небольшое количество пластинчатых кристаллов размером до 25×25 мкм и их агрегаций на поверхности первичных минералов, кристаллов гипса и CaCO_3 -ооидов (т. 8). При близком уровне грунтовых вод (т. 9) засоленность поверхностного слоя может существенно возрастать (до 2,4%), тогда помимо пластинчатых кристаллов NaCl и их агрегаций образуются столбчатые кристаллы в форме «клыка», квадратные в основании (20×20 мкм), длиной до 150 мкм. Зафиксирована и агрегация пылеватых частиц в микроагрегаты микрокристаллами NaCl. В глинисто-пылеватых почвах с высокой засоленностью (до 6%) NaCl встречается преимущественно в составе глинисто-солевых микроагрегатов (т. 1). В их формировании помимо галита участвуют кальцит, размер микроагрегатов достигает 250–400 мкм (рис. 3е). Образование подобных агрегатов характерно и для почв прибрежной суши меньшей засоленности (т. 10).

В глинисто-пылеватых почвах с высоким содержанием кальцита и относительно малым содержанием натрия (в пересчете на CaO и Na_2O , 40 и 2% соответственно, т. 2) диагностируется большое, в отличие от т. 1, где их содержание составляет 12 и 7% соответственно, количество столбчатых микрокристаллов NaCl. Они «прорастают» из CaCO_3 -микроагрегатов, их длина достигает 80–100 мкм, размер основания 20×20 мкм. Далее они растут под углом в 90° (элемент кубической симметрии) к исходному вектору роста (рис. 3ж, з), суммарная длина изогнутых столбчатых кристаллов NaCl может достигать 300 мкм.

Обсуждение

Согласно полученным данным, распределение карбоната кальция по площади исследуемого участка по сравнению с эвапоритами достаточно однородно, что свидетельствует об относительно близких условиях его образования (осаждение) в почвах разного гранулометрического состава. Последнее соответствует крайне низкой растворимости кальцита по сравнению с гипсом и легко растворимыми солями ($1,4 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-2}$ и $2\text{--}6$ моль·л⁻¹ соответственно), общей схеме осаждения солей при испарении воды термальных озер, содержанию и соотношению в растворе ионов, определяющих процесс осаждения [1, 6, 11, 12, 16]. На первой стадии осаждается малорастворимая соль кальцит, на второй стадии — гипс, из эвапоритов наименее растворимая соль, и лишь потом соли, растворимость которых более чем на два порядка выше растворимости гипса, — глауберит, тенардит/мирабилит, метастабильный глауберит (эугстерит), галит и др.

Существенная разница в растворимости кальцита и эвапоритов необходимо должна проявляться не только в последовательности их осаждения при испарении морской воды, но и во взаимодействии с твердой фазой отложений. Так, по данным РЭМ, аккумуляция кальцита в отложениях происходит по темплатному механизму. Результат взаимодействия CaCO_3 с твердой фазой отложений зависит от их гранулометрического состава, который определяет преимущественный размер частиц и, соответственно, число центров кристаллизации. При большом количестве центров кристаллизации в стесненных условиях для роста кристаллов CaCO_3 в глинисто-пылеватых отложениях процесс кристаллизации останавливается на стадии образования зародышей кристаллов, а именно молекулярных кластеров, которые связывают глинистые и пылеватые частицы в микроагрегаты [23]. При малом числе центров кристаллизации в песчаных отложениях на песчаных зернах происходит образование CaCO_3 -кутан и, соответственно, CaCO_3 -ооидов размером 250–300 мкм. Формирование ооидов меньшего размера 100–150 мкм с регулярной структурой поверхностных пор, по-видимому, является результатом осаждения CaCO_3 на биологических темплатах. По форме и размеру подходят цисты рачков *Artemia*, популяция которых широко представлена в водах Аральского моря [18, 21].

Радиальный рост кутан может указывать на ориентацию отдельных кристаллов CaCO_3 перпендикулярно поверхности зерна. Стабильность и полнота покрытия карбонатом кальция округлых песчаных зерен позволяет предполагать образование арагонита — полиморфной модификации кальцита, устойчивой при высоком содержании солей [14]. Игольчатые кристаллы арагонита «идеальны» для плотной упаковки карбоната кальция на поверхности песчаных зерен и формирования радиальной

структуры ооидов. Процесс образования подобных арагонитовых ооидов отмечен в донных отложениях Большого Соленого озера (США) с чрезвычайно высокой соленостью воды, близкой к солености Мертвого моря [20].

Более высокая растворимость гипса по сравнению с кальцитом определяет его относительную подвижность и локализацию [1, 12]. Состав, содержание и перераспределение гипса зависят от литологии отложений, стадии осушения, уровня грунтовых вод и поступления даже небольшого количества атмосферных осадков. Наибольшее количество выделений гипса было диагностировано как в глинисто-пылеватых, так и в песчаных отложениях недавно осушенного дна. В ранее осушенных отложениях накопление гипса отмечается преимущественно в поверхностном горизонте песчаных почв, его дополнительная аккумуляция может проходить за счет поступления высоко минерализованных грунтовых вод. Из эвапоритов это наименее растворимая соль, но растворимость гипса достаточно высока, чтобы даже при невысоком поступлении атмосферных осадков (100–140 мм в год) перемещаться с поверхности в слой 0–10 см. С относительно высокой растворимостью связано и многообразие форм проявлений гипса: чечевичные и ромбоэдрические кристаллы, их двойники и агрегации. В проливе Лазарева в поверхностном слое новообразования гипса диагностированы не были. Это связано с тем обстоятельством, что ко времени осушения пролива содержание в морской воде кальция существенно уменьшилось [20]. Отметим, что участие гипса в образовании глинисто-солевых микроагрегатов для исследуемой территории не характерно.

После осаждения основной массы кальцита и гипса в морской воде накапливаются ионы натрия, и при повышенных концентрациях сульфат-ионов создаются условия для кристаллизации и осаждения сульфатов, более растворимых, чем гипс, — эугстерита (метастабильный глауберит), мирабилита и астраханита [12, 22]. Их образование было диагностировано в поверхностном слое глинисто-пылеватых отложений последней к настоящему времени стадии осушения и в проливе Лазарева (тт. 3, 6 и 11).

Глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, растворимость которого много меньше растворимости остальных сульфатов, в поверхностном слое глинисто-пылеватых почв диагностирован не был, что связано с существенным ростом в морской воде отношения Na/Ca после осаждения кальцита и гипса. В результате осаждаются более растворимые двойные сульфаты с повышенным содержанием натрия — эугстерит $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (метастабильный глауберит) и астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22]. Образованию последнего способствует увеличение активности ионов магния в результате осаждения гипса и роста отношения Mg/Ca [13]. Размер выделений эугстерита и астраханита (агрегации игольчатых и

ксеноморфных кристаллов соответственно) до 500 мкм свидетельствует о достаточной устойчивости двойных сульфатов при высоких концентрациях NaCl . Можно было бы ожидать появления в отложениях эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, растворимость которого меньше, чем астраханита. Однако, как и в случае глауберита, повышение в морской воде содержания ионов натрия вызывает образование двойного сульфата натрия и магния — астраханита.

При аномально высоком содержании натрия в поверхностном слое отложений пролива Лазарева (т. 11, солевая пустошь) был диагностирован мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ наряду с эугстеритом и астраханитом. В почвах, осушенных ранее (тт. 3 и 6), мирабилит не был обнаружен: при иссушении мирабилит теряет кристаллизационную воду, превращается в порошок тенардита Na_2SO_4 и переносится ветром [16]. Как и в случае с гипсом, образование глинисто-солевых микроагрегатов с участием легко-растворимых сульфатов не зафиксировано.

Согласно общей схеме осаждения солей при испарении морской воды с десятикратным преобладанием хлорид-иона над сульфат-ионами хлорид натрия осаждается раньше сульфатов, сразу после гипса [6]. Но для терминальных озер, таких как Аральское море, где содержание хлорид- и сульфат-ионов близкое [11], характерно осаждение основной массы хлорида натрия после сульфатов согласно растворимости солей, выраженной в моль·л⁻¹ [16]. Здесь стоит уточнить, что обычно принимаемая во внимание большая растворимость сульфатов по сравнению с NaCl (например, растворимость астраханита и галита составляет 522 и 360 г·кг⁻¹ H_2O соответственно) «кажущаяся». Их растворимость, выраженная в мольных единицах, для астраханита не превышает 4 моль·дм⁻³, в то время как растворимость галита составляет более 6 моль·дм⁻³, именно она и определяет осаждение солей при прочих равных условиях [22].

Действительно, для исследуемой территории осаждение основной массы NaCl было отмечено на последней стадии осушения. Но, в отличие от легко-растворимых сульфатов (эугстерит, мирабилит и астраханит), для NaCl было диагностировано участие в составе CaCO_3 -глинисто-солевых микроагрегатов. Образование подобного рода микроагрегатов было зафиксировано и в ранее осушенных глинисто-пылеватых почвах с высокой засоленностью (до 6%), и в почвах прибрежной суши по состоянию на 1960 г., начало катастрофического падения уровня Аральского моря, меньшей засоленности (до 1,2%). По-видимому, относительная «связность» NaCl в составе глинисто-солевых микроагрегатов определяет длительность сохранения засоления глинисто-пылеватых отложений.

Следует отметить важную особенность формирования новообразований NaCl в глинисто-пылеватых почвах с крайне высоким содержанием каль-

цита и относительно малым содержанием натрия: в пересчете на CaO и Na_2O 40 и 2% соответственно, т. 2. В них диагностируется большое количество столбчатых, длиной до 300 мкм, микрокристаллов NaCl , «прорастающих» из CaCO_3 -микроагрегатов. Средняя площадь их контакта с поверхностью частиц составляет $20 \times 20 \text{ мкм}^2$. Столбчатые кристаллы NaCl менее прочно связаны с микроагрегатами, чем NaCl -молекулярные кластеры в составе глинисто-солевых микроагрегатов. Результаты «природного эксперимента» взаимодействия NaCl с силикатной матрицей при крайне высокой концентрации в отложениях кальцита позволяют с большой степенью уверенности утверждать, что кальцит, образуя микроагрегаты с глинистыми минералами, полностью блокирует их активные места (центры адсорбции) и таким образом предотвращает образование глинисто-солевых микроагрегатов с участием NaCl . Блокировка кальцитом центров адсорбции в глинах способствует повышенной активности солевых новообразований в процессах эолового переноса и, соответственно, засолению прилегающих территорий. В свою очередь относительная «связность» хлорида натрия в составе глинисто-солевых микроагрегатов может объяснить существенную разницу содержания солей в поверхностных горизонтах почв осушенного дна Арала, являющегося источником ветрового материала, и самом ветровом материале — до 10–13 и 1,5% соответственно. Но этот вопрос выходит за рамки настоящей статьи и представляет предмет дальнейших исследований.

Заключение

Исследования почв осушенного дна Аральского моря, его мелководной юго-западной части, показали, что поверхностные горизонты песчаных и глинисто-пылеватых почв засолены и обогащены карбонатом кальция. Аккумуляция и распределение солей на осушенной территории зависят как от их растворимости, так и гранулометрического состава почв. Состав карбонатов и эвапоритов определяется процессами осаждения и аккумуляции солей при одновременном образовании CaCO_3 -глинистых микроагрегатов. Осаждение основной массы солей происходит в порядке, обратном их растворимости (моль/л): кальцит $\text{CaCO}_3 \rightarrow$ гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ эггстерит $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ галит NaCl . В случае кальцита CaCO_3 механизм аккумуляции зависит от гранулометрического состава отложений. В песчаных почвах реализуется темплатный механизм — образование CaCO_3 -кутан на поверхности песчаных зерен. В глинисто-пылеватых почвах в стесненных условиях кристаллизации происходит образование CaCO_3 -глинисто-солевых микроагрегатов. Как результат, распределение кальцита на осушенной территории достаточно однородно.

Засоленность глинисто-пылеватых солончаков выше, чем в песчаных почвах, в них происходит основная аккумуляция растворимых солей. Взаимосвязь соленакопления с физическими свойствами почв, такими как содержание глинистых частиц, определяется процессами формирования микроагрегатов, в которых помимо глинистых минералов участвуют и солевые новообразования. Блокировка кальцитом центров адсорбции глинистых минералов снижает прочность связи солевых новообразований с силикатной матрицей и способствует эоловому переносу солей.

РЭМ- и РФА-анализы выполнялись в Аналитическом центре ИТИГ ДВО РАН, Хабаровск.

Информация о финансировании работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Динамика природных и природно-хозяйственных систем в условиях освоения Приамурья и Приохотья» (номер гос. регистрации 121021500060-4) — 70% и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121040800146-3 «Физические основы экологических функций почв: технологии мониторинга, прогноза и управления») — 30%.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубанов И.В. Осадки современной осушки Аральского моря, их диагенез и влияние на экологию Приаралья // Литология и полезные ископаемые. 1994. № 2.
2. Харитонова Г.В., Шеин Е.В., Пугачевский М.А. и др. Почвенные глинисто-солевые образования in situ и ex situ // Вест. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2015. № 2.
3. Шеин Е.В., Харитонова Г.В., Милановский Е.Ю. и др. Агрегатообразование в засоленных почвах ландшафтов бугров Бэра // Почвоведение. 2013. № 4. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13040126>
4. Шнитников А.В. Арал в голоцене и природные тенденции его эволюции // Палеогеография Каспийского и Азовского морей в кайнозое. М., 1983. Ч. 2.
5. Austin P., Mackay A., Palagushkina O. et al. High-resolution diatom-inferred palaeoconductivity and lake level record of the Aral Sea for the Last 1600 yr // Quaternary Research. 2007. Vol. 67, № 3. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2007.01.009>
6. Babel M., Schreiber B.C. Geochemistry of evaporites and evolution of seawater // Treatise on Geochemistry (Second Edition). 2014. Vol. 9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00718-X>
7. Boomer I., Aladin N., Plotnikov I. et al. The palaeolimnology of the Aral Sea: a review // Quaternary Sci. Reviews. 2000. Vol. 19, № 13. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(00\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(00)00002-0)

8. Comprehensive remote sensing and ground-based studies of the dried Aral Sea bed / ed. by V.A. Dukhovny. Tashkent, 2008.
9. *Cölfen H.* Nonclassical nucleation and crystallization // *Crystals*. 2020. Vol. 10, № 2. <https://doi.org/10.3390/cryst10020061>
10. *Cretaux J.-F., Letolle R., Bergé-Nguen M.* History of Aral Sea level variability and current scientific debates // *Global and Planetary Change*. 2013. Vol. 110 (Part A). <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2013.05.006>
11. *Deocampo D.M., Jones B.F.* Geochemistry of saline lakes // *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. 2014. Vol. 7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00515-5>
12. *Doner H.E., Grossl P.R.* Carbonates and evaporates // *Soil mineralogy with environmental applications* / ed. by J.B. Dixon, D.G. Schulze. Madison, WI, 2002. Vol. 7. <https://doi.org/10.2136/sssabookser7.c6> (SSSA Book Series).
13. *Hover V.C., Walter L.M., Peacor D.R. et al.* Mg-smectite authigenesis in a marine evaporative environment, Salina Ometepec, Baja California // *Clays Clay Miner.* 1999. Vol. 47, № 3.
14. *Kharitonova G.V., Shein E.V., Krutikova V.O. et al.* Secondary carbonates in edaphic components of ecosystems, Soil Physics // *IOP Conf. Series: Earth and Environ. Sci.* 2019. Vol. 368. Art. 012020. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/368/1/012020>
15. *Kok J.F., Parteli E.J.R., Michaels T.I. et al.* The physics of windblown sand and dust // *Rep. Prog. Phys.* 2012. Vol. 75. Art. 106901. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/10/106901>
16. *Létolle R., Aladin N.V., Filipov I. et al.* The future chemical evolution of the Aral Sea from 2000 to the years 2050 // *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 2005. Vol. 10, № 1. <https://doi.org/10.1007/s11027-005-7830-2>
17. *Lioubimtseva E., Cole R., Adams J.M. et al.* Impact of climate and land-cover changes in arid lands of Central Asia // *J. of Arid Env.* 2005. Vol. 2, № 8. <https://doi.org/10.1016/j.jaridenv.2004.11.005>
18. *Marden B., Van Stappen G., Musaev A. et al.* Assessment of the production potential of an emerging *Artemia* population in the Aral Sea, Uzbekistan // *J. of Marine Systems*. 2012. Vol. 92, № 1. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.10.004>
19. *Nishimura K., Hunt J.C.R.* Saltation and incipient suspension above a flat particle bed below a turbulent boundary layer // *J. of Fluid Mechanics*. 2000. Vol. 417. <https://doi.org/10.1017/S0022112000001014>
20. *Pedone V.A., Norgauer C.H.* Petrology and geochemistry of recent ooids from the Great Salt Lake, Utah // *Great Salt Lake: an overview of change* / ed. J.W. Gwynn. Special publication of the Utah Department of Natural Resources. Salt Lake City, UT, 2002.
21. *Podrabsky J.E., Hand S.C.* Physiological strategies during animal diapause: lessons from brine shrimp and annual killifish // *J. of Exp. Biology*. 2015. Vol. 218, № 12. <https://doi.org/10.1242/jeb.116194>
22. *Spencer R.J.* Sulfate minerals in evaporite deposits // *Reviews in Mineralogy and Geo-chemistry*. 2000. Vol. 40, № 1. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.3>
23. *Sposito G.* The surface chemistry of soils. N.Y., 1984.
24. *Stulina G., Sektimenko V.* The change in soil cover on the exposed bed of Aral Sea // *J. of Marine Systems*. 2004. Vol. 47. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2003.12.014>
25. *Zavialov P.* Physical oceanography of the dying Aral Sea. Chichester, 2005.

Поступила в редакцию 31.01.2022

После доработки 28.03.2022

Принята к публикации 07.05.2022

SALT NEOFORMATIONS IN THE SOILS OF THE ARAL SEA DRIED BOTTOM

G. V. Kharitonova, G. V. Stulina, E. V. Shein, A. V. Dembovetskii, V. O. Krutikova

Salt neoformations in sandy and silty loam soils of the Aral Sea dried bottom in the south-western part were studied by X-ray fluorescence, electron microscopic, sedimentation methods of analysis and laser diffractometry. The surface layers of soils are significantly saline and enriched with CaCO_3 . The distribution of CaCO_3 over the area is quite uniform, which indicates relatively close conditions of its formation during desiccation. The salt content varies from 0.4 to 1.2% in sands and from 3.1 to 5.8% in silty loam. The latter are characterized by the highest salinity, when, in addition to gypsum and halite, readily soluble salts are formed: eugsterite ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), astrakhanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), and mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Precipitation of calcite upon drying leads to the formation of CaCO_3 -ooids in sands and CaCO_3 -microaggregates from clay and silty particle in silty loam. The reason for the increased activity of easily soluble salts in the processes of aeolian transport has been established. This transport and, correspondingly, the salinization of adjacent territories are facilitated by the blocking of adsorption centers in clays by calcite, which prevents the binding of easily soluble salts in clay-salt microaggregates.

Key words: soil texture, salt compositions, carbonates, evaporites, electron microscopy.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Харитоновна Галина Владимировна, докт. биол. наук, и.о. зав. лаб. экологии почв
Ин-та водных и экологических проблем ДВО РАН,
e-mail: gkharitonova@mail.ru

Стулина Галина Владиславовна, докт. биол. наук, вед. сотр. Научно-информационного центра
Межгосударственной координационной водохозяйственной комиссии в Центральной Азии,
e-mail: galina_stulina@mail.ru

Шейн Евгений Викторович, докт. биол. наук, проф., гл. науч. сотр. каф. физики
и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова,
e-mail: evgeny.shein@gmail.com

Дембовецкий Александр Владиславович, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.
каф. физики и мелиорации почв ф-та почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова,
e-mail: avd26@yandex.ru

Крутикова Валерия Олеговна, мл. науч. сотр. Аналитического центра
Ин-та тектоники и геофизики ДВО РАН,
e-mail: nm32697@gmail.com